



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

DINÁMICA DEL PROCESO DE INYECCIÓN
DE FLUJO MEDIANTE EL ANÁLISIS DE LAS
RESPUESTAS A PERTURBACIONES TIPO
ESCALÓN Y PULSO.

TESIS

QUE PARA OBTENER EL
TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

**JOSÉ CARLOS
HERNÁNDEZ ZEPEDA**



MÉXICO, D.F.

2013



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE:	Profesor:	Manuel Vázquez Islas
VOCAL:	Profesor:	Ángel Enrique Chávez Castellanos
SECRETARIO:	Profesor:	José Fernando Barragán Aroche
1er. SUPLENTE:	Profesor:	Néstor Noé López Castillo
2do. SUPLENTE:	Profesor:	Juan Pablo Aguayo Vallejo

SITIO DONDE DESARROLLÓ EL TEMA:

Departamento de Ingeniería Química.
Facultad de Química UNAM. Conjunto E, primer piso

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Ángel Enrique Chávez Castellanos

SUSTENTANTE:

José Carlos Hernández Zepeda

ÍNDICE DE CONTENIDO

ÍNDICE DE CONTENIDO	I
ÍNDICE DE ILUSTRACIONES	II
NOMENCLATURA.	IV
1. Introducción.	1
2. Objetivo.	3
3. Antecedentes.	4
4. Planteamiento del problema.	19
5. Solución del problema.	28
5.1 Modelo base.	
5.2 Primer modelo adimensional (Escala convectiva).	
5.3 Segundo modelo adimensional (Escala difusiva).	
5.4 Modelo con reacción química.	
5.5 Método inverso-deconvolución (Método numérico).	
6. Análisis.	51
7. Conclusiones.	77
8. Referencias.	81
9. Apéndices	84

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

Ilustración 1	Representación de bloques de función de transferencia de un sistema lineal.	7
Ilustración 2	Representación gráfica de perturbación tipo escalón	10
Ilustración 3	Representación gráfica de perturbación tipo pulso	10
Ilustración 4	Esquema representativo de una muestra en el flujo básico fluyendo en el tubo de dispersión.	12
Ilustración 5	Representación esquemática de un fiagrama	13
Ilustración 6	Representación de un perfil de velocidad de un fluido	15
Ilustración 7	Esquema conceptual de un sistema dinámico con la relación de variables de entrada, salida y los tipos de perturbaciones	17
Ilustración 8	Representación esquemática del proceso, geometría y dirección de flujo.	19
Ilustración 9	Diagrama de bloques para un sistema lineal	32
Ilustración 10	Variación de la velocidad en modelo base	53
Ilustración 11	Análisis de velocidad máxima de proceso, zonas de predominancia de mecanismo; transporte y tiempo de residencia.	56
Ilustración 12	Comportamiento de absorbancia máxima en función del número de Peclet y del número de Reynolds	61
Ilustración 13	Comportamiento del primer modelo adimensional en términos del número de Peclet y el número de Sc	62
Ilustración 14	Número de Peclet fijo y variación del tiempo de residencia.	64
Ilustración 15	Número de Peclet alto.	65
Ilustración 16	Número de Peclet bajo	66

Ilustración 17	Variación de la concentración teórica para un fluido perturbado con un trazador y una perturbación con ozono.	69
Ilustración 18	Valores propios de la matriz de transferencia	70
Ilustración 19	Perturbación reconstruida sin penalización en método numérico.	70
Ilustración 20	Efecto de lambda sobre la minimización de los valores de penalización, usando estimados iniciales suponiendo reacción de primer orden.	72
Ilustración 21	Resumen de señales de perturbación para la deconvolución.	76

NOMENCLATURA

c	Concentración en función de la posición y el tiempo
C	Concentración en el espacio de Laplace
c_0	Concentración inicial
C_0	Concentración inicial en el espacio de Laplace
D_{AB}	Coefficiente de difusión molecular o binario
D	Coefficiente de dispersión característico
d	Diámetro del tubo de dispersión
$erfc$	Función error complementaria
erf	Función error
J_A	Flux de masa en términos de concentraciones
$k_L a$	Coefficiente de transferencia de masa
L	Longitud del tubo de dispersión
\underline{n}	Flux de masa en términos molares
n_z	Componente del eje x del flux de masa
Pe	Número de Peclet
R_A	Velocidad de reacción en unidades molares por unidad de volumen
r_A	Velocidad de reacción por unidades másicas por unidad de volumen
r_d	Velocidad de reacción debido a la descomposición del ozono en agua
s	Variable de Laplace
s_p	Señal de perturbación
t	Variable temporal
\underline{v}	Vector velocidad media molar
v_x	Componente de velocidad media molar de la coordenada de flujo x
\underline{V}	Vector de velocidad media de fluido
x	Eje x

ρ	Densidad de flujo [M/L ³]
ψ	Variable de flujo general de la ecuación de transporte ver ec. (3.1.11)
$\frac{Dc}{Dt}$	Derivada Material
$\frac{\partial c}{\partial x}$	Derivada espacial con respecto a x
$\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$	Segunda derivada espacial con respecto a x
$\frac{\partial c}{\partial t}$	Derivada temporal
∇	Vector gradiente
τ	Tiempo de residencia [T]
$\underline{\mathbf{r}}$	Vector de valores de respuesta
$\underline{\mathbf{F}}$	Matriz de transferencia
$\underline{\Delta\mathbf{S}}$	Vector de constantes de perturbación
$\underline{\mathbf{U}}$	Matriz cuadrada de valores propios
$\underline{\mathbf{W}}$	Matriz de valores propios en la diagonal
$\underline{\mathbf{V}^T}$	Matriz traspuesta de vectores propios

1. INTRODUCCIÓN

Los procesos en Ingeniería Química tienen origen en el uso de las operaciones unitarias, actualmente la teoría de los fenómenos de transporte se utiliza para analizar y desarrollar procesos de medición y transformación de materias primas, tanto en cambios físicos como químicos.

Las mediciones en Ingeniería Química son fundamentales en el desarrollo de nuevos métodos en tiempo real. Dentro de los procesos que interesan particularmente se encuentran los procesos de análisis dinámico, específicamente los métodos continuos de análisis. Uno de estos métodos es el análisis por inyección de flujo (FIA, por sus siglas en inglés: *Flow Injection Analysis*) [1].

El análisis por inyección de flujo es bastante común en aplicaciones de Ingeniería Química, por lo que su estudio teórico es de gran interés para ampliar la comprensión práctica.

En este trabajo se estudia el proceso de inyección de flujo desde el punto de vista de los fenómenos de transporte. La comprensión del modelo teórico requiere bases matemáticas para el desarrollo del modelo general de flujo y los casos especiales, la dinámica del proceso consiste en analizar la aportación de los mecanismos que contribuyen a la dispersión del flujo, para lo cual se trabaja con sistemas de perturbación del tipo escalón y pulso en sistemas dependientes del tiempo. El trabajo se fundamenta en la definición de una función de transferencia del sistema para el proceso de la dispersión.

Cabe mencionar que un trabajo similar fue desarrollado por Abad et al [1], en el cual se presenta un análisis enfocado a caracterizar el proceso de inyección con resultados prácticos sin tomar en consideración la teoría de transporte, por lo que el análisis y la comprensión de los datos experimentales enfocados en la exploración de los fenómenos de transporte es fundamental en el análisis dinámico del proceso.

La solución se basa en la utilización de la transformada de Laplace para los sistemas dinámicos expresados en términos de derivadas temporales. Aun cuando el modelo de flujo al aplicar la transformada de Laplace es un modelo lineal, la solución del modelo base y los modelos adimensionales al aplicar la integral de convolución mediante la perturbación se obtiene un modelo complejo de resolver.

La interpretación de estas soluciones se encuentra en términos de fenómenos de transporte; enfocado en dimensionar la aportación que tiene en una primera parte la convección y difusión y posteriormente la reacción química.

El análisis de experimentos prácticos usando la teoría del transporte explora soluciones aplicables a la docencia; como pueden ser protocolos experimentales de laboratorio y aplicaciones industriales.

2. OBJETIVO

Describir la dinámica del proceso de inyección de flujo en términos de transporte, haciendo uso de las ecuaciones de variación, considerando un fluido newtoniano incompresible que fluye a velocidad constante en un sistema continuo de flujo; usando un modelo base y explorando casos particulares con modelos adimensionales mediante el análisis de las respuestas a perturbaciones del tipo escalón y pulso.

Mediante el análisis de sensibilidad de las variables de salida plantear un sistema de control teórico, haciendo uso del tiempo de residencia (τ) de la perturbación tipo pulso como variable de control.

Explorar una propuesta numérica con el fin de obtener la señal de perturbación mediante la deconvolución de señales, al considerar reacción química.

Realizar una interpretación del modelo de Abad et al [1] en términos de transporte, identificar los casos límite y verificar su validez.

3. ANTECEDENTES

La presente sección muestra las bases matemáticas para el desarrollo del modelo general de flujo y los casos especiales, la interpretación física en términos de transporte y control, así como la relación que existe con el proceso de inyección de flujo.

El trabajo se desarrolla por etapas, primeramente la deducción del modelo de flujo, el cual es del tipo newtoniano y fluye en un tubo cerrado a velocidad constante, a este flujo se le denomina flujo básico.

Posteriormente se realiza un análisis del sistema, teniendo en consideración la teoría de perturbaciones aplicadas al proceso de inyección de flujo, medido por las respuestas en la medición química.

En conclusión el estudio formal consiste en el análisis de los procesos de transporte debido a la convección, difusión y reacción para el sistema flujo perturbado.

Fundamentos Matemáticos

3.1 ECUACIÓN GENERAL DE TRANSPORTE

Las ecuaciones de la mecánica de fluidos representan leyes de conservación o balance de cantidades físicas como la masa, cantidad de movimiento (momentum) y energía.

Para obtener las ecuaciones se considera el fluido y la conservación de una variable de flujo general, dentro de un volumen de control que puede ser representada como un balance entre varios procesos que tienden a incrementar o disminuir dicha variable.

El balance puede escribirse de la siguiente forma:

$$\left[\begin{array}{l} \text{Razón de cambio de} \\ \psi \text{ en el volumen de} \\ \text{control con respecto} \\ \text{al tiempo} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{l} \text{Flujo neto de } \psi \\ \text{por convección en} \\ \text{el volumen de control} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} \text{Flujo neto de } \psi \\ \text{por difusión en} \\ \text{el volumen de} \\ \text{control} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} \text{Razón neta de} \\ \text{creación de } \psi \\ \text{en el volumen} \\ \text{de control} \end{array} \right]$$

Este balance se puede escribir en forma matemática, para un fluido, como sigue.

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} + \nabla \cdot (\psi \cdot \underline{u}) = \nabla \cdot (\nabla \psi) + S \quad (3.1.1)$$

La ecuación (3.1.1) se conoce como la ecuación general de transporte para la propiedad ψ . El primer término de esta ecuación es la razón de cambio de ψ con respecto al tiempo, mientras que el segundo es la componente convectiva que representa el transporte de ψ debido al flujo. En el lado derecho se tiene el término debido al transporte por difusión y el último término es la contribución ocasionada por fuentes de ψ dentro del campo [6].

3.2 TEOREMA DE CONVOLUCION

Un sistema puede representarse por diversos modelos matemáticos, la dinámica de muchos sistemas, sean mecánicos, eléctricos, térmicos, económicos, biológicos, etc., se describen en términos de ecuaciones diferenciales.

La solución de sistemas que involucran ecuaciones diferenciales sometidas a perturbaciones discontinuas o de impulso son casos prácticos en la Ingeniería Química. La solución de estos problemas se basa en la transformada de Laplace.

Esta transformada convierte el modelo de derivadas parciales dependientes del tiempo y espacio a una ecuación lineal de coeficientes constantes homogénea en el dominio de la frecuencia.

Las propiedades de esta transformada se relacionan con una función definida para una variable temporal en el intervalo $t \geq 0$, de esta forma la transformada de Laplace se define como:

$$\mathcal{L}\{f(t)\} = F(s) \quad (3.2.1)$$

La transformada de Laplace es particularmente valiosa en análisis de procesos, en donde son comunes términos de perturbaciones discontinuas o de impulso [7].

Es posible relacionar una transformada de Laplace $H(s)$ como el producto de otras dos transformadas $F(s)$ y $G(s)$, las que corresponden a funciones conocidas f y g , respectivamente. En este caso la transformada de Laplace no puede conmutarse con multiplicaciones ordinarias.

El producto generalizado se puede definir como.

Si $F(s) = \mathcal{L}\{f(t)\}$ y $G(s) = \mathcal{L}\{g(t)\}$ existen para $s > a \geq 0$ entonces

$$H(s) = F(s)G(s) = \mathcal{L}\{h(t)\}, \quad s > a$$

en donde

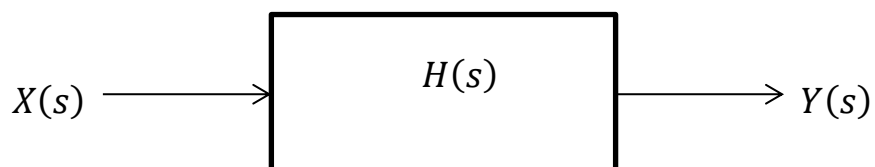
$$h(t) = \int_0^t f(t-\tau)g(\tau)d\tau = \int_0^t f(\tau)g(t-\tau)d\tau$$

La función h se conoce como convolución de f y g ; las integrales se llaman integrales de convolución [7].

3.3 FUNCIÓN DE TRANSFERENCIA

Un modelo matemático de un sistema dinámico se define como un conjunto de ecuaciones que representan el comportamiento temporal del sistema con precisión o, al menos aproximada, estas ecuaciones son conocidas como funciones de transferencia. La función de transferencia es la forma básica de describir modelos de sistemas lineales.

La función de transferencia de un sistema lineal se define como la transformada de Laplace de la salida dividida entre la transformada de Laplace de la entrada con condiciones iniciales nulas.



$$H(s) = \frac{Y(s)}{X(s)}$$

Ilustración 1

Representación de bloques de función de transferencia de un sistema lineal.

SISTEMAS LINEALES

Un sistema se denomina lineal, cuando se le puede aplicar el **Principio de Superposición**. Este principio establece que la respuesta producida por la aplicación simultánea de n-funciones de entrada diferente, es la suma de las respuestas individuales. Por tanto, la respuesta a varias entradas se calcula tratando una entrada a la vez y sumando los resultados.

En la teoría de control, generalmente se usan funciones de transferencia para representar las relaciones de entrada-salida de componentes o de sistemas que se describen mediante ecuaciones diferenciales lineales.

Consideraciones de las funciones de transferencia en sistemas lineales.

1. Incluye las unidades necesarias para relacionar la entrada con la salida; pero no proporciona información de la estructura física del sistema. (Las funciones de transferencia de muchos sistemas físicamente diferentes, pueden ser idénticas.

2. Si se conoce la función de transferencia de un sistema, se estudia la salida o la respuesta para varias formas de entrada, con la intención de comprender la naturaleza del sistema.

3. Si se desconoce la función de transferencia de un sistema, puede establecerse experimentalmente, introduciendo entradas conocidas y estudiando la salida del sistema.

4. Una vez obtenida la función de transferencia se obtiene una descripción completa de las características dinámicas del sistema, a diferencia de su descripción física [8].

3.4 PROBLEMAS INVERSOS

La dinámica de los sistemas físicos se explora mediante el modelado matemático y el análisis de la respuesta temporal del cambio en sus variables.

El concepto de sistemas implica el proceso de aislamiento conceptual de una parte del universo que sea de interés y las interacciones entre el sistema y el resto del universo.

Una medición proporciona datos directos del sistema, sin embargo un problema inverso es aquel en el cual se extrae información a partir de datos físicos analizados mediante el modelo matemático. Menke (1989) [17]

Normalmente el problema inverso es más difícil de resolver que su correspondiente problema directo, como resultado, el problema inverso no tiene una solución única, es decir, puede haber más de una solución (conjunto de parámetros) que satisfagan los datos con un error intrínseco.

La regularización consiste básicamente en introducir alguna clase de información a priori **para "estabilizar" el problema y obtener una** solución genérica que aproxime el comportamiento real del sistema mediante el modelo matemático.

3.5 TEORÍA DE PERTURBACIONES

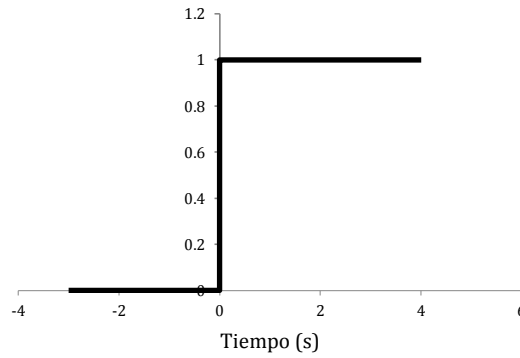
Una vez que el sistema esté fluyendo continuamente será perturbado con dos tipos de señal:

El primer tipo de perturbación es un salto unitario o salto en escalón, el cual permite describir el modelo y observar la aportación que tiene la convección, difusión y reacción a la dispersión del flujo. Este tipo de perturbación permite definir un tiempo inicial de la señal.

Ilustración 2

$$P(t) = C_0 U(t)$$

La perturbación de primer tipo consiste en un salto unitario o salto en escalón el cual tiene la amplitud de la concentración del soluto que es usado en la perturbación.



(3.5.1)

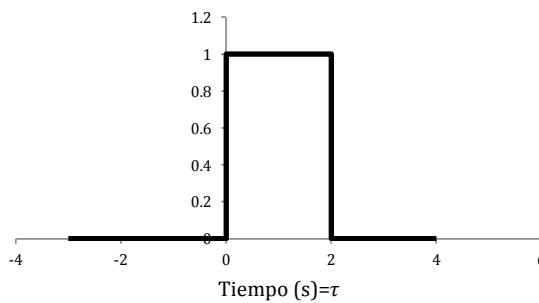
Segundo tipo de perturbación: Pulso de duración finita (τ).

El segundo tipo de perturbación es un pulso de duración (τ), el cual permite modificar el tiempo de residencia de la perturbación, físicamente es muy complicado tener una perturbación de un salto en escalón por lo que este tipo de perturbaciones son más factibles de reproducir.

Ilustración 3

$$P_2(t) = C_0 \{ U(t) - U(t - \tau) \}$$

La perturbación de segundo tipo consiste en un pulso el cual tiene la amplitud del tiempo de residencia del soluto que es usado en la perturbación.



(3.5.2)

Fundamentos Físicos y de Proceso

3.6 ANÁLISIS POR INYECCIÓN DE FLUJO (FIA)

El proceso de inyección consiste en un sistema de flujo continuo, en el cual un fluido se mueve a través de un tubo continuo llamado tubo de dispersión, el tubo se conecta en un punto inicial con el punto de perturbación, este componente del proceso tiene como misión situar una cantidad perfectamente definida de muestra en la corriente del fluido básico, esta corriente se denomina fluido de perturbación.

Estos sistemas pueden ser de dos tipos: manuales y automatizados.

Los primeros consisten básicamente en inyecciones que realizan directamente con jeringas especiales y se tienen un error intrínseco.

Los segundos son sistemas automatizados se tienen válvulas rotatorias para insertar el fluido de perturbación en el fluido básico, para los casos automatizados el volumen y el tiempo de residencia son controlados y reproducibles con gran exactitud.

Posteriormente se encuentra la parte de muestro donde se desarrolla el proceso físico o químico, en esta sección se procesan muestras de fluido de perturbación individualmente; es decir se hace un muestreo dejando un tiempo sin actividad entre muestra y muestra para evitar una posible contaminación.

En los casos donde existe reacción química, el proceso de medición se desarrolla a tiempos muy cortos por lo que los sistemas FIA posibilitan que la lectura de la señal se efectuó sin que la reacción alcance las condiciones de equilibrio y la homogenización.

De esta forma la perturbación puede ser el flujo a medir para el caso de medición de avance en reacciones químicas o el fluido básico puede ser el flujo de interés para medir la dispersión que existe al ser perturbado.

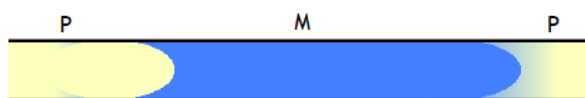


Ilustración 4

Esquema representativo de una muestra en el flujo básico fluyendo en el tubo de dispersión.

Finalmente el proceso llega al punto donde se mide alguna de las variables de interés, este equipo para que resulte adecuado deberá poseer las siguientes características: volumen pequeño, señal independiente del flujo volumétrico, respuesta rápida y alta sensibilidad.

Entre los muchos sistemas aplicables se encuentran: electroquímicos, potenciométricos, amperométricos y los detectores ópticos.

Estos detectores son, con gran diferencia, los sistemas más utilizados en FIA. Dentro de ellos, los detectores espectrofotométricos pueden considerarse como los de mayor importancia, debido a la gran cantidad de especies capaces de absorber radiación de forma selectiva en las regiones ultravioleta y visible.

Por analogía con los términos: polarograma, cromatograma, etc., la señal analítica obtenida en un sistema FIA se denomina fiagrama. Se trata de una representación de la señal medida (absorbancia, fluorescencia, diferencia de potencial, etc.) frente al tiempo.

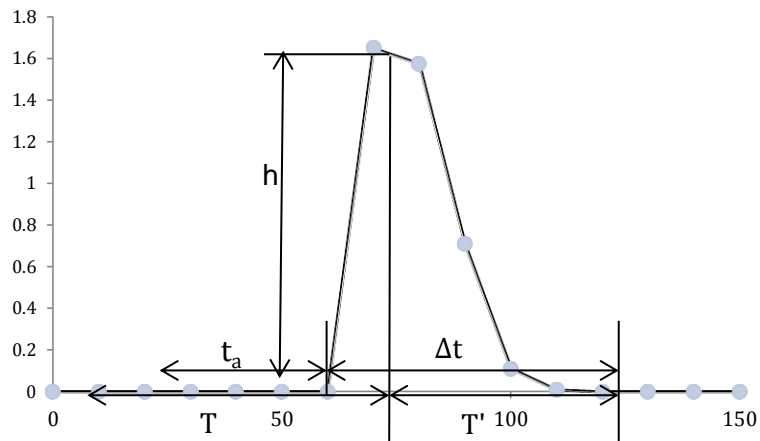


Ilustración 5

Representación esquemática de un fiagrama.

Para la caracterización del fiagrama se utilizan los siguientes parámetros: altura del pico (h), que se relaciona con la concentración de la muestra, tiempo de residencia (T), que es el tiempo transcurrido desde la inyección hasta que se alcanza la señal **máxima**, tiempo de retorno (T'), que es el comprendido desde que se alcanza la señal máxima hasta que vuelve de nuevo a la base, tiempo de arranque o de aparición (t_a) el transcurrido entre la inyección y el inicio del fiagrama, y tiempo durante el cual aparece la señal (Δt).

Actualmente, estos sistemas automáticos se aplican extensamente en los más diversos campos. En muchas industrias, el laboratorio de control es, en cierto modo, la pieza clave de su funcionamiento, debido a la necesidad de realizar análisis puntuales a lo largo del proceso de fabricación para controlar los materiales de entrada, los productos parcialmente tratados y las especies finales [18].

Ventajas de los sistemas automatizados:

1. La velocidad con que se realizan los análisis suele ser significativamente más alta que cuando se utilizan dispositivos manuales.

2. Un analizador bien diseñado proporciona mayor precisión durante largos intervalos de tiempo comparado con lo que lo haría un operador usando un instrumento manual. Esto se debe, fundamentalmente a la gran reproducibilidad de las secuencias de tiempo que se consigue con los instrumentos automatizados y a que las máquinas no se fatigan [3,4].

3.7 DIFUSIÓN

El movimiento de las moléculas independientemente de cualquier movimiento global del fluido se denomina difusión molecular. Este movimiento es inherente a las moléculas y depende de la temperatura y la presión. En la difusión cada molécula se comporta de manera independiente de las otras.

El transporte de materia molecular se puede describir mediante la ley de Fick [16]. La ley de Fick indica que el flux de masa es proporcional al gradiente de concentraciones.

$$J_A = -cD_{AB}\nabla x_A \quad (3.7.1)$$

En donde J_A es el flux de masa de la sustancia A en la dirección \mathbf{x} debido únicamente al movimiento molecular y D_{AB} es el coeficiente de difusión o difusividad. Esta expresión indica que la masa se moverá en la dirección en que decrece la concentración de la sustancia A en el medio continuo.

El coeficiente de difusión o difusividad es una medida de la resistencia a la difusión de un fluido o sustancia A en un fluido o sustancia B. El conocimiento de este coeficiente es muy importante en la transferencia de masa, pues funciona operacionalmente con el dimensionamiento de los equipos.

3.7.1 DIFUSIÓN MOLECULAR

La difusión molecular es un movimiento de transporte que se origina por la oscilación térmica azarosa de las moléculas (movimiento Browniano) [16].

Cuando las moléculas de una mezcla de gas tienen una temperatura por arriba del cero absoluto, ocurre siempre la difusión molecular [5].

3.8 CONVECCIÓN

La transferencia de masa por convección es la que se realiza entre una superficie límite y un fluido en movimiento o entre dos fluidos en movimiento, relativamente no miscibles.

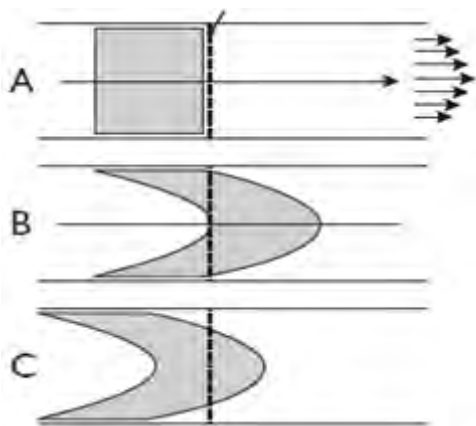


Ilustración 6

Desarrollo de un perfil de flujo.

a) Fluido en reposo.

b) Fluido acelerado.

c) Perfil completamente desarrollado.

Cuando el flujo es laminar se presenta transferencia molecular, si el flujo se mantiene laminar, existe transferencia de masa entre la superficie y el fluido en movimiento.

Los parámetros más importantes en la transferencia de masa por convección se basan en el número de Reynolds y el coeficiente de transferencia de masa D_{AB} . Con estos parámetros es posible calcular el coeficiente de transferencia de masa por reacción.

3.9 NÚMERO PECKET

El número de Peclet es un número adimensional definido de la forma:

$$Pe = \frac{LV}{D_{AB}} \quad (3.9.1)$$

Este número relaciona la aportación de la convección y la difusión a la transferencia de masa, es un número adimensional que se caracteriza por dos casos especiales.

1. Cuando el Pe tiende a cero, la difusión domina el proceso.
2. Cuando el Pe tiende a infinito. La convección domina el proceso.

La importancia del número de Peclet radica esencialmente en que a través de él, se puede hacer un análisis de la relación que existe entre los términos convectivo y difusivo, se utiliza además para dimensionar el equipo en el proceso de inyección de flujo, como un marcador cuantitativo de la materia y su causa relacionándolo con variables operacionales [16].

3.10 SISTEMA DE CONTROL

Un sistema dinámico puede definirse conceptualmente como un bloque que recibe acciones externas o perturbaciones cuya respuesta a estas acciones externas son las denominadas variables de salida.

Las acciones externas al sistema se dividen en dos grupos, variables de control, que se pueden manipular y perturbaciones sobre las que no es posible ningún tipo de control. La Ilustración 7 muestra, de un modo conceptual, el funcionamiento de un sistema dinámico [14].

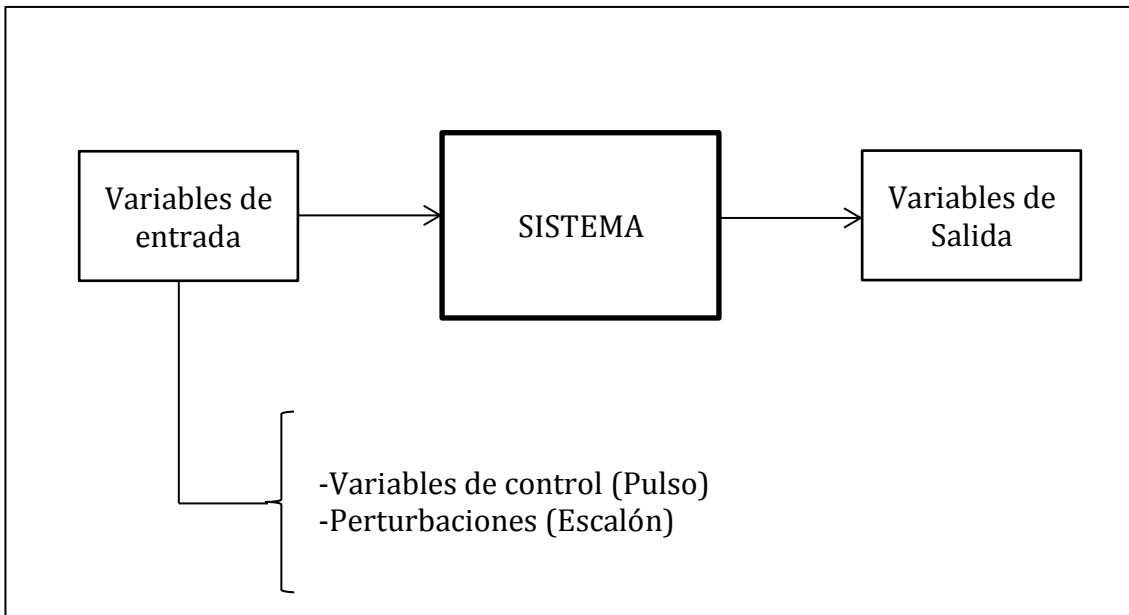


Ilustración 7

Esquema conceptual de un sistema dinámico con la relación de variables de entrada, salida y los tipos de perturbaciones.

Un sistema de control se caracteriza por la presencia de una serie de elementos que permiten influir en el funcionamiento del proceso. La finalidad de un sistema de control es conseguir, mediante la manipulación de las variables de control, un dominio sobre las variables de salida, de modo que éstas alcancen valores prefijados (consigna).

Un sistema de control ideal debe ser capaz de conseguir su objetivo cumpliendo los siguientes requisitos [8]:

1. Garantizar la estabilidad.
2. Ser tan eficiente como sea posible, según un criterio preestablecido.

Normalmente este criterio consiste en que la acción de control sobre las variables de entrada sea realizable, evitando comportamientos bruscos e irreales.

3. Ser fácilmente implementable y cómodo de operar en tiempo real.

Los elementos básicos que forman parte de un sistema de control y permiten su manipulación son los siguientes [8]:

1. Sensores. Permiten conocer los valores de las variables medidas del sistema.

2. Controlador. Utilizando los valores determinados por los sensores y la consigna impuesta, calcula la acción que debe aplicarse para modificar las variables de control.

3. Actuador. Es el mecanismo que ejecuta la acción calculada por el controlador y que modifica las variables de control.

La estrategia de control hace referencia a la naturaleza y la dirección de los lazos existentes entre las variables medidas y controladas.

Se distinguen dos tipos de estrategias en función de la naturaleza de la información utilizada para calcular la acción de control del sistema, lazo abierto y lazo cerrado.

Lazo abierto: La acción de control se calcula conociendo la dinámica del sistema, las consignas y estimando las perturbaciones.

Lazo cerrado: La acción de control se calcula en función del error medido entre la variable controlada y la consigna deseada. Las perturbaciones, aunque sean desconocidas son consideradas indirectamente mediante sus efectos sobre las variables de salida.

4. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

4.1 DEDUCCIÓN DEL MODELO DE FLUJO BÁSICO

En este trabajo se plantea el modelo dinámico para el proceso de inyección de flujo, el fluido básico es del tipo newtoniano que fluye a través de un tubo cerrado a velocidad constante, el cual se denomina flujo básico. En un punto del trayecto se realiza una perturbación con otro flujo; en este trabajo se plantean dos situaciones, en primera instancia se perturba con un fluido conocido con el fin de caracterizar el proceso y en segunda instancia se perturba con ozono con el objetivo de calcular el coeficiente de transferencia de masa.

Esta perturbación tiene el objetivo de modificar el perfil de concentración del flujo básico y observar en un punto final del proceso el cambio que esta perturbación origina. El proceso consiste en una inyección de flujo, en el cual la muestra inyectada en un punto inicial pasa por un tubo, denominado tubo de dispersión, para posteriormente llegar a un punto de medición de alguna variable en particular [1].

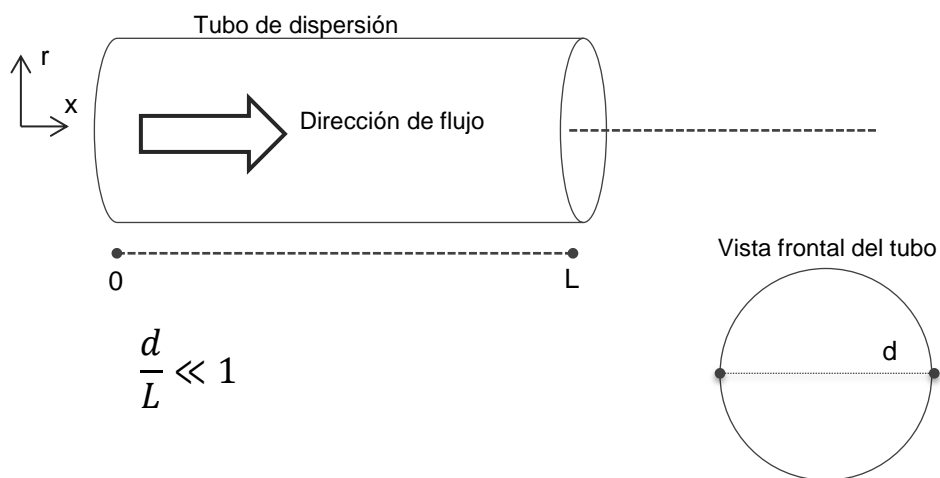


Ilustración 8

Representación esquemática del proceso, geometría y dirección de flujo.

Condiciones iniciales.

$$v_x = \frac{\partial v_x}{\partial t} = 0, \quad t = 0, \quad x \geq 0, \quad x \in [0, L] \quad (4.1.1)$$

$$c(x, 0) = 0$$

Condiciones de frontera.

$$c(0, t) = c_0; \quad t \geq 0 \quad (4.1.2)$$

$$c(L, 0) = 0; \quad t \geq 0 \quad (4.1.3)$$

Restricciones.

Solo existe flujo en la dirección de x

Se considera que sólo hay velocidad en la dirección de flujo, expresando la velocidad media de flujo de la siguiente forma.

$$\underline{V} = (v_x, 0, 0)$$

Este problema es entonces una caracterización de la concentración en función de la posición (\mathbf{x}) y el tiempo (t).

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \left(\frac{\partial n_x}{\partial x} + \frac{\partial n_y}{\partial y} + \frac{\partial n_z}{\partial z} \right) = r_A \quad (4.1.4)$$

La ecuación (4.1.4) es la ecuación de **continuidad para el flujo básico** que describe la variación de la cantidad de masa con respecto al tiempo para un punto fijo en el espacio. Esta variación resulta del movimiento y de las reacciones químicas que suceden.

Las magnitudes n_x, n_y, n_z son los componentes rectangulares del flux de densidad de flujo $\underline{n} = \rho \underline{v}$.

La ecuación (4.1.4) puede expresarse en notación vectorial.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + (\underline{\nabla} \cdot \underline{n}) = r_A \quad (4.1.5)$$

Para un fluido de densidad constante se tiene que:

$$(\underline{\nabla} \cdot \underline{v}) = r_A \quad (4.1.6)$$

La ecuación (4.1.6) puede expresarse en función de unidades molares:

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} + (\underline{\nabla} \cdot \underline{N}) = R_A \quad (4.1.7)$$

En estas ecuaciones análogas se debe sustituir el flux de densidad de flujo por la expresión que contenga los gradientes de concentración.

$$\underline{N} = -x D_{AB} \underline{\nabla} \quad (4.1.8)$$

Sustituyendo la ecuación (4.1.8) en la ecuación (4.1.7) se obtiene la expresión que describe el perfil de concentración del flujo básico.

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} + (\underline{\nabla} \cdot c_A \underline{v}) = (\underline{\nabla} \cdot c D_{AB} \underline{\nabla} x_A) + R_A \quad (4.1.9)$$

Sin embargo la ecuación (4.1.9) es completamente general y resulta poco manejable, por lo que se aplica las siguientes consideraciones.

Suposición de ρ y D_{AB} son constantes.

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} + (v \cdot \nabla c_A) = D \nabla^2 c_A + r_A \quad (4.1.10)$$

Con el fin de simplificar la ecuación (4.1.10) se consideran las siguientes simplificaciones: Considerando las características geométricas del proceso de inyección de flujo, se tiene que la longitud del tubo es de un orden superior respecto a su radio $L \gg r$, además por ser un tubo, existe simetría respecto al ángulo θ por lo que se reduce a resolver el caso unidimensional.

Segundo, se considera que la velocidad media del flujo, \underline{V} es constante y sólo tiene el elemento axial $\underline{V} = v_x$ por lo que el movimiento sólo es en esta dirección.

Por lo que la ecuación (4.1.10) se reduce a.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_{AB} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \underline{V} \frac{\partial c}{\partial x} \quad (4.1.11)$$

De la ecuación (4.1.11) se genera un caso especial si la velocidad es cero y se observa lo siguiente:

En términos de transporte se tiene que la difusión gobierna el sistema.

En términos de proceso se tiene un líquido estancado que se difunde.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_{AB} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (4.1.12)$$

A esta ecuación se le denomina la segunda ley de difusión de Fick o ecuación de difusión. [16]

Por otra parte la ecuación (4.1.11) consiste en una derivada material de un campo escalar, donde $\underline{V} = v_x$ corresponde a la velocidad local del sistema, que igualada al termino difusivo de la segunda ley de Fick, ecuación (4.1.13).

$$\frac{Dc}{Dt} = \frac{\partial c}{\partial t} + V \frac{\partial c}{\partial x}$$

(4.1.13)

$$\frac{Dc}{Dt} = D_{AB} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

La ecuación (4.1.11) al resolverse permite obtener la distribución de concentración del soluto del problema $c(x, t)$ debido a dos procesos: la difusión axial y la convección.

Una vez planteada la ecuación que describe el fluido básico, se plantea los tipos de perturbaciones a las cuales será sometido, estas perturbaciones son del tipo escalón y pulso.

La solución de Abad et al [1] se basa en el planteamiento en el cual la aportación convectiva y difusiva a la ecuación (4.1.11) permite manipular ambos términos, haciendo uso de escalas de tiempo.

Como aportación del trabajo teórico del proceso de inyección de flujo, se plantea la solución de los casos límite, es decir, cuando la aportación de alguno de los términos, tanto difusivo como convectivo es dominante. El tercer caso límite incluye la aportación del término de reacción química y se hace un análisis entre transferencia de masa y reacción química.

El planteamiento general para los casos límite consiste en la solución usando variables adimensionales, con el fin de expresar mecanismos explícitos o implícitos.

Adicionalmente se concluye con una revisión del modelo planteado por Abad et al [1] considerando la aportación que tiene la difusión radial al proceso.

PRIMER MODELO ADIMENSIONAL

Escala convectiva

En el primer caso se considera que la concentración adimensional es un cociente entre la concentración y la concentración máxima (al final del tubo, L) del fluido que se mueve en el tubo de dispersión, es decir que sus valores se encuentran entre 0 y 1.

El tiempo se correlaciona como un tiempo multiplicado por el cociente de la velocidad por la longitud, siendo $\frac{V}{L}$ una escala de inverso del tiempo, se puede trabajar como frecuencia y se define como una escala convectiva de tiempo.

$$C^* = \frac{C}{C_M} \quad t^* = t \left(\frac{V}{L} \right) \quad x^* = \frac{x}{L}$$

$$\frac{\partial C^*}{\partial t^*} + \frac{\partial C^*}{\partial x^*} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C^*}{\partial x^{*2}} \quad (4.1.14)$$

Una vez planteadas las variables y sustituidas en la ecuación (4.1.11) se obtiene la ecuación (4.1.14) que corresponde a la ecuación base del modelo adimensional 1.

El mecanismo principal de esta ecuación se expresa en término del número de Peclet global.

$$Pe = \frac{LV}{D_{AB}} \quad (4.1.15)$$

El número de Peclet global para esta solución está expresado en términos de variables totales, como son: la longitud del tubo, la velocidad media del fluido y el coeficiente de difusión.

El primer planteamiento corresponde al caso donde el mecanismo de transporte está explícito en la ecuación y se usa una escala de tiempo adimensional asociada al proceso convectivo.

SEGUNDO MODELO ADIMENSIONAL

Escala difusiva

En el segundo caso las variables adimensionales se plantean de tal forma que el análisis del mecanismo de transporte se realiza implícito en las mismas variables.

El conjunto de variables presentan en sí mismas un mecanismo por el cual se realiza en análisis, siendo la variable temporal una frecuencia asociada al proceso difusivo, mientras que la posición se relaciona con un número de Peclet local, es decir que varía con respecto a la posición a lo largo del tubo.

$$\gamma = \frac{C}{C_M} \qquad \vartheta = t \left(\frac{u^2}{D_{AB}} \right) \qquad \theta = \frac{xV}{D_{AB}}$$

Al sustituir el conjunto de variables adimensionales en la ecuación (4.1.11)

$$\frac{\partial \gamma}{\partial \vartheta} + \frac{\partial \gamma}{\partial \theta} = \frac{\partial^2 \gamma}{\partial \theta^2} \qquad (4.1.16)$$

Este planteamiento corresponde al caso donde el mecanismo de transporte está implícito en la ecuación y se usa una escala de tiempo adimensional asociada al proceso difusivo, además de considerar un número de Peclet local.

MODELO CON REACCIÓN QUÍMICA

El tercer caso considera que existe una reacción química entre el fluido de perturbación y el fluido básico, la aproximación usada consiste en un modelo macroscópico donde la transferencia sucede uniformemente entre el fluido de perturbación y el fluido básico a lo largo del tubo de dispersión.

Considerando el caso experimental del ozono disuelto en agua, donde se inyecta como fluido de perturbación a la corriente de fluido básico.

Si la cinética entre el ozono y el fluido básico es considerada de primer orden, el balance materia sobre un elemento de volumen se define como.

$$\frac{dC}{dt} = k_L a (C^* - C) - r_d \quad (4.1.17)$$

Donde C es la concentración del ozono en la fase líquida, C^* es la concentración saturada y r_d es la pérdida de ozono debido a la descomposición en la fase líquida que depende de las sustancias en solución.

Consideraciones:

El término de r_d se considera despreciable en la ecuación (4.1.17) debido a que la rapidez de reacción química contra la velocidad de la transferencia de masa es mucho menor.

La ecuación a resolver para este caso queda planteada de la siguiente forma.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_{AB} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - V \frac{\partial c}{\partial x} + R_A \quad (4.1.18)$$

METODO INVERSO

Deconvolución numérica

En esta sección se plantea el problema inverso del proceso, es decir la obtención de los valores de la señal de perturbación a partir de los valores de la señal de respuesta y de la función de transferencia.

Para el planteamiento de la deconvolución en este trabajo se consideran las señales del flujo de perturbación y del fluido básico sólo para valores discretos, esto constituye un problema en términos de matrices y vectores. El problema se denomina mal planteado cuando la matriz compuesta por la función de transferencia es singular, es decir que no tiene inversa directa.

Para la aproximación de la integral de la ecuación (4.1.19) se utiliza el método de regularización de Tikhonov [12], en el cual se invierte la matriz de función de transferencia o denominada función de transferencia a partir de una descomposición en sus valores y vectores propios.

$$r(t) = \int_0^t h(t - \theta) s_p(\theta) d\theta \quad (4.1.19)$$

Operacionalmente el método numérico tiene la finalidad de relacionar el orden de reacción planteado anteriormente para la reacción del ozono con fluido básico y validar la suposición hecha en la sección de planteamiento de modelo con reacción química.

5. SOLUCIÓN DEL PROBLEMA

En esta sección se obtendrá el perfil de concentración $c = c(x, t)$ al resolver los diferentes modelos planteados; con sus respectivas consideraciones y restricciones.

La solución se encontrará de manera secuencial, primeramente se encontrará la solución del modelo base a partir de la ecuación (4.1.11), este paso es fundamental en el tratamiento del análisis, de esta solución se desprenden los casos particulares que serán analizados, así como el análisis del modelo planteado por Abad et al [1].

Para la solución general del problema se parte del modelo base y se realiza un análisis de sensibilidad de las variables correlacionándolo con la solución encontrada por Abad et al [1]. Posteriormente se analizan los modelos adimensionales con sus respectivas escalas temporales asociadas a los mecanismos de difusión y convección y finalmente se explora el caso base considerando que existe reacción química.

Al conocer estas soluciones se podrá describir satisfactoriamente la dinámica del proceso de inyección de flujo mediante el análisis de las respuestas a perturbaciones tipo escalón y pulso.

5.1 MODELO BÁSE

El modelo desarrollado en la sección de planteamiento del problema será el punto de partida para la solución.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_{AB} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - V \frac{\partial c}{\partial x} \quad (4.1.11)$$

Aplicando el método de transformada de Laplace a la ecuación (4.1.11) con el objetivo de resolver una ecuación lineal de segundo orden, de coeficientes constantes y homogénea, ecuación (5.1.1). Se define una nueva relación para la concentración. $C = (x, s)$ Esta expresión depende de la variable de Laplace y de la coordenada espacial.

$$sC - C(x, 0) = D_{AB} \frac{d^2 C}{dx^2} - u \frac{dC}{dx} \quad (5.1.1)$$

la condición inicial de $C(x, 0) = 0$ aplicada a (5.1.1) da como resultado

$$D_{AB} \frac{d^2 C}{dx^2} - u \frac{dC}{dx} - sC(0) = 0 \quad (5.1.2)$$

Esta condición indica que en el instante en que el proceso inicia la concentración es cero a un punto determinado del tubo, en el eje x .

$$\frac{d^2 C}{dx^2} - \frac{u}{D} \frac{dC}{dx} - \frac{s}{D_{AB}} C(0) = 0 \quad (5.1.3)$$

La ecuación característica presenta la siguiente forma:

$$r^2 - \frac{u}{D} r - \frac{s}{D} = 0$$

Las soluciones a la ecuación cuadrática tienen la siguiente forma.

$$r_{1,2} = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

Donde x_1 y x_2 son:

$$r_{1,2} = \frac{-\left(-\frac{u}{D_{AB}}\right) \pm \sqrt{\left(-\frac{u}{D_{AB}}\right)^2 - 4\left(-\frac{s}{D_{AB}}\right)}}{2}$$

Mediante álgebra se reacomoda el discriminante de la ecuación y se factoriza el inverso del coeficiente de difusión de tal forma que:

$$\left(\frac{u}{D_{AB}}\right)^2 + 4\left(\frac{s}{D_{AB}}\right) = \left(\frac{1}{D_{AB}}\right)\left(4s + \frac{u^2}{D_{AB}}\right) \quad (5.1.4)$$

Si además se factoriza el número 4:

$$\left(\frac{4}{D_{AB}}\right)\left(s + \frac{u^2}{4D_{AB}}\right)$$

Siguiendo con la solución se aplica la raíz al producto:

$$r_{1,2} = \frac{\left(\frac{u}{D_{AB}}\right) \pm \sqrt{\left(\frac{4}{D_{AB}}\right)\left(s + \frac{u^2}{4D_{AB}}\right)}}{2} \quad (5.1.5)$$

$$r_{1,2} = \frac{\left(\frac{u}{D_{AB}}\right) \pm \sqrt{\left(\frac{4}{D_{AB}}\right)}\sqrt{\left(s + \frac{u^2}{4D_{AB}}\right)}}{2} \quad (5.1.6)$$

$$r_{1,2} = \frac{\left(\frac{u}{D_{AB}}\right) \pm \frac{2}{D_{AB}^{1/2}}\sqrt{\left(s + \frac{u^2}{4D_{AB}}\right)}}{2} \quad (5.1.7)$$

En esta expresión se distribuye el denominador para tener.

$$\begin{aligned}
 r_{1,2} &= \left(\frac{u}{2D_{AB}} \right) \pm \frac{2}{2D_{AB}^{1/2}} \sqrt{\left(s + \frac{u^2}{4D_{AB}} \right)} \\
 &= \left(\frac{u}{2D_{AB}} \right) \pm \frac{1}{D_{AB}^{1/2}} \sqrt{\left(s + \frac{u^2}{4D_{AB}} \right)}
 \end{aligned}
 \tag{5.1.8}$$

$$\begin{aligned}
 r_{1,2} &= \left(\frac{u}{2D_{AB}} \right) \pm \frac{2}{2D_{AB}^{1/2}} \sqrt{\left(s + \frac{u^2}{4D_{AB}} \right)} \\
 &= \left(\frac{u}{2D_{AB}} \right) \pm \frac{1}{D_{AB}^{1/2}} \sqrt{\left(s + \frac{u^2}{4D_{AB}} \right)}
 \end{aligned}
 \tag{5.1.9}$$

Finalmente se obtiene la expresión de las raíces de la ecuación característica

Tomando las siguientes condiciones; inicial y de frontera

Condición inicial.

$$C(x, 0) = 0; \quad x > 0$$

Condiciones de frontera.

$$C(0, t) = C_0; \quad t \geq 0$$

$$C(L, 0) = 0; \quad t \geq 0$$

Aplicando la primera condición de frontera se concluye que $B=0$ y aplicando la segunda condición de frontera se concluye que $A = C_0/s$, por lo que la solución final de la transformada de Laplace de la ecuación (4.1.11) es la ecuación (5.1.10).

$$H(s) = e^{\left(\left(\frac{V}{2D_{AB}} \right) - \frac{1}{D^{1/2}} \sqrt{\left(s + \frac{V^2}{4D_{AB}} \right)} \right) x} \quad (5.1.10)$$

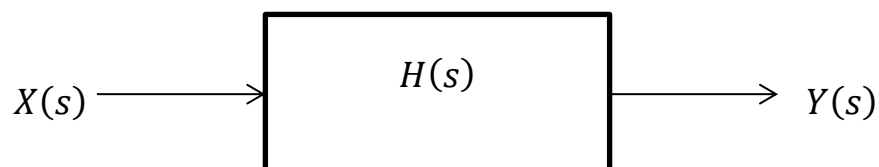
La ecuación (5.1.10) se denomina función de transferencia del modelo base. En la función de transferencia se separan las dos exponenciales debido a que la primera carece de la variable de Laplace.

$$H(s) = e^{\left(\frac{V}{2D_{AB}} \right) x} e^{-\frac{1}{D^{1/2}} \sqrt{\left(s + \frac{V^2}{4D_{AB}} \right)} x} \quad (5.1.11)$$

En el extremo del tubo $x = L$, el segundo término se mantiene como una función dependiente en el espacio de Laplace.

$$H(s) = e^{\left(\frac{V}{2D_{AB}} \right) L} e^{-\frac{1}{D^{1/2}} \sqrt{\left(s + \frac{V^2}{4D_{AB}} \right)} L} \quad (5.1.12)$$

Retomando el teorema de la convolución, teniendo la transformada de Laplace de la salida y la transformada de Laplace de la perturbación para un sistema lineal es posible determinar la transformada de Laplace de la salida y posteriormente encontrar la antitransformada para determinar la respuesta dinámica.



$$H(s) = \frac{Y(s)}{X(s)}$$

Ilustración 9

Diagrama de bloques para un sistema lineal.

Si $Y(s) = \mathcal{L}\{y(t)\}$ y $X(s) = \mathcal{L}\{x(t)\}$ existen para $s > a \geq 0$ entonces

$$H(s) = \frac{Y(s)}{X(s)} = \mathcal{L}\{h(t)\}, \quad s > a$$

$$y(t) = \int_0^t h(t - \tau)x(\tau)d\tau = \int_0^t h(\tau)x(t - \tau)d\tau$$

Donde $y(t)$ en términos de proceso se expresa como $R(t)$

Se procede a encontrar la antitransformada de Laplace de la ecuación (5.1.12) haciendo uso de la tabla de antitransformada.

De esta forma la antitransformada se encuentra tabulada [19].

Tabla 1.

f(s)	F(t)
$e^{-a\sqrt{s}} \quad (k \geq 0)$	$\frac{a}{2\sqrt{\pi t^3}} e\left(-\frac{a^2}{4t}\right)$

La ecuación no coincide del todo por lo que se procede a usar el teorema de la traslación en transformadas de Laplace [7].

"Si $F(s)=\mathcal{L}\{f(t)\}$ existe para $s>a>0$ y si c es una constante, entonces"

$$e^{ct}f(t) = \mathcal{L}^{-1}\{F(s - c)\}$$

$$e^{-\frac{1}{D^{1/2}}\sqrt{\left(s+\frac{V^2}{4D_{AB}}\right)L}} \gg e^{-a\sqrt{s}} \quad (k \geq 0) \gg \frac{L/D_{AB}^{1/2}}{2\sqrt{\pi t^3}} e\left(-\frac{L^2}{4t}\right)$$

Haciendo la relación se obtiene la antitransformada de la función de transferencia.

$$h(t) = \frac{L/D_{AB}^{1/2}}{2\sqrt{\pi}} t^{-3/2} e^{\left(-\frac{\left(L/D_{AB}^{1/2}\right)^2}{4t}\right)} * e^{-\left(\frac{V}{2D_{AB}^{1/2}}\right)^2 t} \quad (5.1.13)$$

El planteamiento corresponde a encontrar la respuesta al tipo de perturbación de un salto en escalón.

$$s_p(t) = C_0 U(t) \quad (5.1.14)$$

Donde la función $U(t)$ se conoce como función Heaviside o función escalón.

Al aplicar el teorema de convolución el problema consiste en resolver la siguiente integral.

$$r(t) = \int_0^t h(t) * s_p(t) \quad (5.1.15)$$

Al sustituir las ecuaciones (5.1.13) y (5.1.14) en (5.1.15) se obtiene.

$$r(t) = \int_0^t C_0 \frac{L/D_{AB}^{1/2}}{2\sqrt{\pi}} t^{-3/2} e^{\left(-\frac{\left(L/D_{AB}^{1/2}\right)^2}{4t}\right)} * e^{-\left(\frac{V}{2D_{AB}^{1/2}}\right)^2 t} dt \quad (5.1.16)$$

Para el cálculo de la integral se utilizó la siguiente tabla [11].

La cual presenta una forma alterna de la integral en términos de la función de error complementario.

$$\frac{4a}{\sqrt{\pi}} \int e^{-a^2x^2 - \frac{b^2}{x^2}} = e^{2ab} \operatorname{erfc}\left(ax + \frac{b}{x}\right) + e^{-2ab} \operatorname{erfc}\left(ax - \frac{b}{x}\right) \quad (5.1.17)$$

Para resolver se hace una comparación término a término de la exponencial, con lo que se tiene.

$$\frac{-a^2x^4 - b^2}{x^2} = \frac{-\frac{L^2}{D_{AB}} - 4\frac{V^2}{4D_{AB}}t^2}{4t}$$

de la expresión anterior se desprende que

$$x = 2t^{1/2}$$

$$a = \frac{L}{4tD_{AB}^{1/2}}$$

$$b = 2\frac{V}{D_{AB}^{1/2}}t$$

Estos parámetros se sustituyen en la ecuación (5.1.17).

$$2ab = 2 * \left[\frac{L}{4tD_{AB}^{1/2}} \right] * \left[2\frac{V}{D_{AB}^{1/2}}t \right] = \frac{LV}{D_{AB}}$$

$$\frac{4a}{\sqrt{\pi}} = \frac{4 * \left(\frac{L}{4tD_{AB}^{1/2}} \right)}{\sqrt{\pi}} = \frac{L}{t\sqrt{\pi}D_{AB}^{1/2}}$$

El argumento de la función de error complementario queda.

$$\frac{ax^2 + b}{x} = \frac{\left(\frac{L}{4tD_{AB}^{1/2}} \right) * (4t) + \frac{V}{D_{AB}^{1/2}}t}{2t^{1/2}} = \frac{\frac{L}{D_{AB}^{1/2}} + \frac{Vt}{D_{AB}^{1/2}}}{2t^{1/2}}$$

Con este arreglo final se obtiene la expresión para modelar el sistema con una perturbación del tipo escalón.

$$r(t) = \int_0^t C_0 \frac{L/D_{AB}^{1/2}}{2\sqrt{\pi}} t^{-3/2} e^{-\left(\frac{(L/D_{AB}^{1/2})^2}{4t}\right)} * e^{-\left(\frac{V}{2D_{AB}^{1/2}}\right)^2 t} dt \quad (5.1.18)$$

$$= \frac{C_0}{2} \left\{ e^{Lu} \operatorname{erfc}\left(\frac{L+Vt}{2\sqrt{D_{AB}t}}\right) + \operatorname{erfc}\left(\frac{L-Vt}{2\sqrt{D_{AB}t}}\right) \right\}$$

Donde $\operatorname{erfc}(x)$ es la función de error complementaria y para conveniencia definimos una nueva expresión denotada por $F_s(t)$.

$$r(t) = c(L, t) = C_0 * F_s(t) \quad (5.1.19)$$

La situación para modelar el sistema con una perturbación del tipo pulso de duración definida es análoga al tipo de perturbación de primer orden (salto en escalón) pero en el pulso.

Usando la función (5.1.14), el pulso tiene la forma:

$$s_p(t) = C_0 \{U(t) - U(t - \tau)\} \quad (5.1.20)$$

Al sustituir la ecuación (5.1.19) en (5.1.20) se obtiene.

$$C(L, t) = C_0 \{F_s(t) - U(t - \tau) * F_s(t - \tau)\} \quad (5.1.21)$$

Finalmente la ecuación (5.1.21) está determinada para tiempos mayores y menores respecto al tiempo de residencia τ

$$C(L, t) = C_0 \frac{1}{2} \left\{ e^{LV} \operatorname{erfc} \left(\frac{L+Vt}{2\sqrt{D_{AB}t}} \right) + \operatorname{erfc} \left(\frac{L-Vt}{2\sqrt{D_{AB}t}} \right) \right\} \quad t < \tau \quad (5.1.22a)$$

$$C(L, t) = C_0 \frac{1}{2} \left\{ e^{LV} \operatorname{erfc} \left(\frac{L+Vt}{2\sqrt{D_{AB}t}} \right) + \operatorname{erfc} \left(\frac{L-Vt}{2\sqrt{D_{AB}t}} \right) \right\} - \left\{ e^{LV} \operatorname{erfc} \left(\frac{L+V(t-\tau)}{2\sqrt{D_{AB}(t-\tau)}} \right) + \operatorname{erfc} \left(\frac{L-V(t-\tau)}{2\sqrt{D_{AB}(t-\tau)}} \right) \right\} \quad t > \tau \quad (5.1.22b)$$

Esta ecuación es de gran utilidad práctica pues determina la dinámica del proceso de inyección de flujo a una perturbación del tipo pulso con un tiempo de duración finito, lo que operacionalmente se realiza en todos los equipos de medición. El modelo base queda definido entonces en términos de velocidad, longitud del tubo de dispersión y con estos datos correlacionándolos con experimentales se puede determinar el coeficiente de difusión.

5.2 PRIMER MODELO ADIMENSIONAL

Escala convectiva

El primer modelo adimensional desarrollado con la ecuación (4.1.14) se plantea con el fin de desarrollar la dinámica del proceso en términos del número de Peclet y de la escala convectiva asociada al tiempo de proceso.

Con este modelo se interpreta de forma análoga al proceso 5.1, de igual forma se procede utilizando el método de transformada de Laplace usando las variables adimensionales propuestas $C^* = (x^*, s)$ Con lo que se obtiene.

$$\frac{1}{Pe} \frac{d^2 C^*}{dx^{*2}} - \frac{dC^*}{dx^*} - sC^* = 0 \quad (5.2.1)$$

La condición inicial indica que.

$$C^*(x^*, 0) = 0$$

La ecuación característica para resolver (5.2.1) presenta la siguiente forma:

$$\frac{r^2}{Pe} - r - S = 0$$

Las soluciones a la ecuación cuadrática se expresan como:

$$r_{1,2} = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

Donde r_1 y r_2 son:

$$r_{1,2} = \frac{-(-1) \pm \sqrt{(-1)^2 - 4\left(\frac{1}{Pe}\right)(-s)}}{\frac{2}{Pe}}$$

Realizando algebra en la expresión la expresión queda de la siguiente forma.

$$r_{1,2} = \frac{(1) \pm \sqrt{1 + \frac{4s}{Pe}}}{\frac{2}{Pe}} \quad (5.2.2)$$

Finalmente distribuyendo el denominador se obtiene la expresión final de las raíces de la ecuación característica.

$$r_{1,2} = \left(\frac{Pe}{2}\right) \pm Pe^{1/2} \sqrt{\left(s + \frac{Pe}{4}\right)} \quad (5.2.3)$$

Tomando las siguientes condiciones de frontera, se obtiene la siguiente ecuación.

Condición inicial.

$$C^*(x, 0) = 0; \quad x > 0 \quad (5.2.4)$$

Condiciones de frontera.

$$C^*(0, t^*) = C_0; \quad t \geq 0 \quad (5.2.5)$$

$$C^*(1, 0) = 0; \quad t \geq 0 \quad (5.2.6)$$

El procedimiento que se sigue con las condiciones de frontera e inicial es de forma análoga al anterior, teniendo en cuenta las variables adimensionales.

$$C(x, s) = H(s) = Ae^{\left(\left(\frac{Pe}{2}\right) - Pe^{1/2} \sqrt{\left(s + \frac{Pe}{4}\right)}\right)x} + Be^{\left(\left(\frac{Pe}{2}\right) + Pe^{1/2} \sqrt{\left(s + \frac{Pe}{4}\right)}\right)x} \quad (5.2.7)$$

Aplicando la primera condición de frontera se concluye que $B = 0$ y con la segunda condición de frontera se obtiene $A = C_0/s$ por lo que la solución final de la transformada de Laplace de la ecuación (4.1.14) es la ecuación (5.2.8).

$$H(s) = e^{\left(\left(\frac{Pe}{2}\right) - Pe^{1/2} \sqrt{\left(s + \frac{Pe}{4}\right)}\right)x} \quad (5.2.8)$$

La ecuación (5.2.8) es la función de transferencia del primer modelo adimensional, esta función se representa por en número de Peclet con el que se puede modelar las condiciones físicas del sistema en términos de transporte, considerando la aportación que tienen los procesos: convectivo y difusivo.

Una vez encontrada la solución de la ecuación con las condiciones iniciales y de frontera se procede a encontrar la aportación que tiene la perturbación mediante el teorema de la integral de convolución.

La antitransformada de Laplace de la ecuación (5.2.8) se encuentra haciendo uso de una tabla de antitransformada [19], para lo que la expresión (5.2.8) se puede reescribir como sigue.

$$H(s) = e^{\frac{Pe}{2}} * e^{-Pe^{1/2}\left(s+\frac{Pe}{4}\right)^{\frac{1}{2}}}$$

De esta forma la antitransformada se encuentra tabulada [11].

Tabla 2.

f(s)	F(t)
$e^{-a\sqrt{s}} \quad (k \geq 0)$	$\frac{a}{2\sqrt{\pi t^3}} e^{\left(-\frac{a^2}{4t}\right)}$

Haciendo efectivo el método descrito en la solución del modelo base se encuentran las expresiones finales para las diferentes perturbaciones.

Las expresiones finales son análogas pues presentan la misma estructura basada en la función error complementaria. Estas funciones representan en sí la dinámica del proceso de inyección de flujo mediante un análisis de respuestas a perturbaciones del tipo inyección y flujo, lo resaltante de esta solución es el mecanismo explícito al que se llegó, este mecanismo está en función de la escala de tiempo adimensional que en sí constituye una escala convectiva de transporte.

$$C(L, t^*) = C_0 * F_s(t) = \frac{C_0}{2} \left\{ e^{Pe} \operatorname{erfc} \left(\frac{Pe^{\frac{1}{2}}(t+1)}{2\sqrt{t}} \right) + \operatorname{erfc} \left(\frac{Pe^{\frac{1}{2}}(t-1)}{2\sqrt{t}} \right) \right\} \quad (5.2.9)$$

$$C(L, t) = C_0 \frac{1}{2} \left\{ e^{Pe} \operatorname{erfc} \left(\frac{Pe^{1/2}(t+1)}{2\sqrt{t}} \right) + \operatorname{erfc} \left(\frac{Pe^{1/2}(t-1)}{2\sqrt{t}} \right) \right\} \quad t < \tau \quad (5.2.10)$$

$$C(L, t) = C_0 \frac{1}{2} \left\{ e^{Pe} \operatorname{erfc} \left(\frac{Pe^{1/2}(t+1)}{2\sqrt{t}} \right) + \operatorname{erfc} \left(\frac{Pe^{1/2}(t-1)}{2\sqrt{t}} \right) \right\} -$$

$$\left\{ e^{Pe} \operatorname{erfc} \left(\frac{Pe^{1/2}((t-\tau)+1)}{2\sqrt{(t-\tau)}} \right) + \operatorname{erfc} \left(\frac{Pe^{1/2}((t-\tau)-1)}{2\sqrt{(t-\tau)}} \right) \right\} \quad t > \tau$$

5.3 SEGUNDO MODELO ADIMENSIONAL

Escala difusiva

El segundo modelo adimensional se plantea con el objetivo de explorar la dinámica del proceso mediante variables adimensionales las cuales tienen implícito el mecanismo de transporte; para una relación de difusión y convección.

El modelo parte de la solución de la ecuación (4.1.16) mediante el proceso ya desarrollado de la transformada de Laplace y el teorema de convolución para determinar la respuesta de la función de transferencia a diferentes perturbaciones.

Retomando la expresión para el tiempo adimensional se considera que la frecuencia con que se mueve el fluido conlleva una cantidad de materia que se transporta por el movimiento en sí, sin embargo la difusión queda como una expresión lineal con dependencia directa con el tiempo de residencia y con la velocidad.

$$\vartheta = t \left(\frac{u^2}{D_{AB}} \right)$$

La expresión adimensional para la posición relaciona al coeficiente de difusión del fluido básico con su velocidad y está en función de la posición, por balance dimensional este número se denomina número de Peclet local, es decir relaciona los mecanismos de transferencia de masa a lo largo del tubo.

$$\theta = \frac{xV}{D_{AB}}$$

Por analogía con la solución del modelo base se presentan las expresiones finales para el tratamiento dinámico del proceso de inyección de flujo. Estas ecuaciones se relacionan con la escala de tiempo asociada al proceso difusivo y con un número de Peclet local.

$$C(L, \vartheta) = C_0 * F_s(t) = \frac{C_0}{2} \left\{ e^1 \operatorname{erfc} \left(\frac{\vartheta + 1}{2\sqrt{\vartheta}} \right) + \operatorname{erfc} \left(\frac{\vartheta - 1}{2\sqrt{\vartheta}} \right) \right\} \quad (5.3.1)$$

$$C(L, \vartheta) = C_0 \frac{1}{2} \left\{ e^1 \operatorname{erfc} \left(\frac{\vartheta + 1}{2\sqrt{\vartheta}} \right) + \operatorname{erf} \left(\frac{\vartheta - 1}{2\sqrt{\vartheta}} \right) \right\} \quad t < \tau$$

$$C(L, \vartheta) = C_0 \frac{1}{2} \left\{ e^1 \operatorname{erfc} \left(\frac{\vartheta + 1}{2\sqrt{\vartheta}} \right) + \operatorname{erfc} \left(\frac{\vartheta - 1}{2\sqrt{\vartheta}} \right) \right\} \quad (5.3.2)$$

$$- \left\{ e^1 \operatorname{erfc} \left(\frac{(\vartheta - \tau) + 1}{2\sqrt{(\vartheta - \tau)}} \right) \right.$$

$$\left. + \operatorname{erfc} \left(\frac{(\vartheta - \tau) - 1}{2\sqrt{(\vartheta - \tau)}} \right) \right\} \quad t > \tau$$

5.4 MODELO CON REACCIÓN QUÍMICA

El mecanismo planteado para el modelo con reacción química, considera que existe una reacción entre el fluido de perturbación y el fluido básico.

Para el caso práctico se considera la reacción entre el ozono y el agua, desde el punto de vista teórico se hace la siguiente consideración: La reacción entre el ozono y el agua es de primer orden, por lo que el balance de materia queda de la siguiente forma.

$$\frac{dC}{dt} = k_L a (C^* - C) - r_d \quad (5.4.1)$$

Donde C es la concentración del ozono en la fase líquida, C^* es la concentración de saturación y r_d es la pérdida de ozono debido a la descomposición en la fase líquida que depende de las sustancias en solución.

Consideraciones:

- El término de r_d se considera despreciable en la ecuación (5.4.1) debido a que la velocidad de descomposición del ozono en el agua es de orden menor respecto a la velocidad de la transferencia de masa.
- Si el agua se encuentra libre de ozono a $t = 0$, la solución de la ecuación (5.4.1) queda de la siguiente forma.

$$C(t) = C^* (1 - \exp(-k_L a \cdot t)) \quad (5.4.2)$$

La solución de este modelo tiene una variación, usando la función de transferencia del modelo base junto con la perturbación de ozono

expresado por la ecuación (5.4.1) y siguiendo el proceso de solución mediante la transformada de Laplace y el teorema de convolución para determinar la respuesta a esta perturbación se genera la solución dinámica.

Este proceso depende de forma secuencial de la solución del modelo base para determinar el coeficiente de difusión del proceso usando un fluido de perturbación inerte para posteriormente determinar el coeficiente de transferencia de masa para el caso de ozono en agua. La ecuación (5.4.2) expresa en sí misma el avance de la concentración en la fase líquida.

La expresión final queda expresada en términos del coeficiente de difusión, la longitud del tubo de dispersión, la velocidad media del fluido, el tiempo de proceso y el coeficiente de transferencia de masa.

$$\begin{aligned}
 & C(L, t) \\
 &= C^* \frac{1}{2} \left[\left\{ e^{\frac{LV}{D_{AB}}} \operatorname{erfc} \left(\frac{\frac{L}{D_{AB}^{1/2}} + \frac{Vt}{D_{AB}^{1/2}}}{2\sqrt{t}} \right) + \operatorname{erfc} \left(\frac{\frac{L}{D_{AB}^{1/2}} - \frac{Vt}{D_{AB}^{1/2}}}{2\sqrt{t}} \right) \right\} \right. \\
 & \quad \left. - e^{\left(\frac{L}{D_{AB}^{1/2}} \left(\frac{V}{2D_{AB}^{1/2}} - h \right) - k_L a \cdot t \right)} \left\{ e^{\frac{LV}{D_{AB}}} \operatorname{erfc} \left(\frac{\frac{L}{D_{AB}^{1/2}} + \frac{Vt}{D_{AB}^{1/2}}}{2\sqrt{t}} \right) \right. \right. \\
 & \quad \left. \left. + \operatorname{erfc} \left(\frac{\frac{L}{D_{AB}^{1/2}} - \frac{Vt}{D_{AB}^{1/2}}}{2\sqrt{t}} \right) \right\} \right] \quad (5.4.3)
 \end{aligned}$$

Donde $k_L a$ es el coeficiente de transferencia de masa y

$$h = \sqrt{\frac{V^2}{4D_{AB}} - k_L a}.$$

5.5 MÉTODO INVERSO-DECONVOLUCIÓN

Método numérico

Esta sección relaciona la solución del proceso de manera inversa, es decir, reconstruir los valores de la perturbación a partir de valores de la respuesta y del conocimiento de la función de transferencia del sistema, se denomina mal planteado por que la matriz compuesta por la función de transferencia para valores discretos no tiene inversa directa, es por eso el uso del método numérico.

El método numérico tiene la finalidad de relacionar el orden de reacción planteado anteriormente para la reacción del ozono con el agua.

Convolución valores discretos

Este método se plantea como una alternativa para obtener una aproximación numérica a la solución de la ecuación de convolución, para valores discretos.

$$r(t) = \int_0^t h(t - \theta) s_p(\theta) d\theta \quad (4.1.19)$$

Si la respuesta $r(t)$ y la función de transferencia son conocidas la ecuación se conoce como ecuación de Volterra de segunda clase [17].

Para el problema se considera que los valores de la perturbación $s_p(t)$ están disponibles sólo para algunos valores de t , de este modo la función de Heaviside o función escalón $s_p(t)$ puede ser escrita como una combinación lineal de esta función unitaria

$$s_p(t_k) = S_0 + \sum_{i=1}^{k-1} \Delta S_i U(t_k - t_i), \quad k = 1, 2, 3 \dots N \quad (5.5.2)$$

Donde S_0 es el valor inicial de la perturbación y ΔS_i son constantes que pueden ser evaluadas; sustituyendo la ecuación (5.5.2) en (5.5.1).

De esta forma la respuesta del sistema a un tiempo k se determina mediante.

$$r(t_k) = S_0 F_s(t_k) + \sum_{i=1}^{k-1} \Delta S_i F_s(t_k - t_i) \quad (5.5.3)$$

Donde $F_s(tk)$ es la respuesta a la perturbación de un paso unitario (5.1.16). Las únicas incógnitas en la ecuación (5.5.3) son las constantes ΔS_i que se pueden obtener resolviendo el conjunto de ecuaciones definidas por la representación discreta de la integral (5.5.1)

$$\begin{pmatrix} R(t_1) \\ R(t_2) \\ R(t_3) \\ \vdots \\ R(t_N) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} F_s(t_1) & 0 & 0 & \dots & 0 \\ F_s(t_2) & F_s(t_2 - t_1) & 0 & \dots & 0 \\ F_s(t_3) & F_s(t_3 - t_1) & F_s(t_3 - t_2) & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ F_s(t_N) & F_s(t_N - t_1) & F_s(t_N - t_2) & \dots & F_s(t_N - t_{N-1}) \end{pmatrix} * \begin{pmatrix} S_0 \\ \Delta S_1 \\ \Delta S_2 \\ \vdots \\ \Delta S_{N-1} \end{pmatrix} \quad (5.5.4)$$

La matriz definida para todos los valores discretos puede reescribirse en una forma más compacta como $\underline{\mathbf{r}} = \underline{\mathbf{F}} * \underline{\Delta \mathbf{S}}$

La solución del sistema (5.5.4) implica una cuestión compleja pues la matriz $\underline{\mathbf{F}}$ es casi singular, es decir, sus valores propios tienden a cero o son muy pequeños [17].

La inversión de la matriz (5.5.4) conduce a un comportamiento inestable que resulta en una rápida oscilación debido al error experimental en la respuesta medida, $\mathbf{r}(t)$. Este tipo de problemas se conoce como problemas mal planteado.

Para resolver el sistema de ecuaciones (5.5.4) se usa un método de ponderación y regularización de los valores discretos de la perturbación. Para la solución se utiliza el método de regularización de Tikhonov [12], el cual plantea la minimización de la norma euclídea llamada norma residual, esta norma se basa en minimizar el residuo que queda del producto de la función de transferencia multiplicado por las constantes de perturbación restando del valor de respuesta.

$$\left\| \underline{\mathbf{F}} * \underline{\Delta S} - \underline{r} \right\|_2 \quad (5.5.5)$$

Con el fin de obtener el mínimo de la combinación de la norma residual y la restricción de la norma, se calcula la norma euclídea de la resta de los valores de perturbación menos los valores de penalización.

$$\left\| \underline{\mathbf{L}}(\underline{\Delta S} - \underline{\Delta S}^*) \right\|_2 \quad (5.5.6)$$

Este problema es equivalente a resolver un problema de mínimos cuadrados.

$$\Delta S_\lambda = \min \left\{ \left\| \underline{\mathbf{F}} * \underline{\Delta S} - \underline{r} \right\|_2 - \lambda^2 \left\| \underline{\mathbf{L}}(\underline{\Delta S} - \underline{\Delta S}^*) \right\|_2 \right\} \quad (5.5.7)$$

Donde λ es un parámetro de regularización y control que le da peso a la minimización de la norma residual relacionada con la norma de

restricción, $\underline{\underline{L}}$ es la matriz identidad y $\underline{\underline{\Delta S^*}}$ es un estimado inicial o una hipótesis acerca de la solución.

El cálculo de (5.5.7) requiere un tratamiento previo del estimado de la matriz $\underline{\underline{F}}$ la cual contiene las propiedades físicas del sistema.

Una solución factible es mediante la descomposición de valores propios (SVD) que se expresa como.

$$\underline{\underline{F}} = \underline{\underline{U}} * \underline{\underline{W}} * \underline{\underline{V}}^T \quad (5.5.8)$$

Donde $\underline{\underline{U}}$ y $\underline{\underline{V}}$ son matrices ortogonales y $\underline{\underline{W}}$ es la matriz diagonal de valores propios no nulos, estos valores son decrecientes.

Este tipo de descomposición no tiene restricciones acerca de la singularidad de la matriz $\underline{\underline{F}}$ y siempre se puede realizar [12].

En el caso particular la matriz de dispersión $\underline{\underline{F}}$ es cuadrada lo que implica que $\underline{\underline{U}}, \underline{\underline{W}}$ y $\underline{\underline{V}}$ sean matrices cuadradas.

De esta forma la inversión de la matriz de dispersión se expresa como:

$$\underline{\underline{F}}^{-1} = \underline{\underline{V}} * \underline{\underline{W}}^{-1} * \underline{\underline{U}}^T \quad (5.5.9)$$

Entonces el cálculo de las constantes del sistema (5.5.4) se realiza mediante.

$$\underline{\underline{\Delta S}} = \underline{\underline{V}} \left[\text{diag} \left(\frac{1}{w_i} \right) \right] * (\underline{\underline{U}}^T * \underline{\underline{r}}) = \sum_{i=1}^N v_i \frac{1}{w_i} (u_i^T * \underline{\underline{r}}) \quad (5.5.10)$$

La ecuación (5.5.10) se expresa en términos de los valores y vectores propios, además se observa que la solución está dominada por valores singulares pequeños, pues el inverso entre más pequeño sea el valor mayor peso tendrá en el cálculo final. En conclusión la deconvolución numérica de la medición dada por el detector en la parte experimental es posible cuando se encuentran los valores de la ecuación (5.5.11) [12,13].

$$(\Delta S_i) = \frac{w_{i*} (\underline{\underline{U}}^T * \underline{r}) + \lambda^2 (\underline{\underline{V}}^T * \underline{\underline{\Delta S}}^*)}{w_i^2 + \lambda^2} \quad (5.5.11)$$

6. ANÁLISIS

En esta sección se hace uso de las soluciones del modelo base y los casos adimensionales respectivamente, así como el caso de reacción química y el método numérico para la deconvolución de la sección 5. Se realiza una correlación con los datos experimentales obtenidos por Abad et al [1] con el fin de calcular el coeficiente de difusión de la caracterización del proceso de inyección y el coeficiente de transferencia de masa para el caso particular de inyección con ozono.

Se presenta una relación comparativa en términos de flujo y dimensiones del equipo (longitud del tubo y diámetro) con la aportación a la transferencia de masa y la reacción química.

El desarrollo numérico de los modelos a analizar se realizó mediante los programas Microsoft Excel® y en el anexo se muestra la programación de los distintos modelos realizada en Matlab®.

6.1 CARACTERIZACIÓN DEL PROCESO DE INYECCIÓN DE FLUJO

Dispersión

La dispersión es un parámetro usado para relacionar la sensibilidad en el proceso de inyección de flujo, este parámetro sirve como base en el sistema de control para manipular la velocidad y determinar operacionalmente la condición ideal de trabajo. Para caracterizar la dispersión en el proceso se utiliza la expresión propuesta por **Ruzicka**. **J.** [4] denominada dispersión característica y está definida por la expresión:

$$D = \frac{C_0}{C} \quad (6.1.1)$$

Donde C_0 es la concentración del flujo de perturbación, y C la concentración máxima medida en el detector, esta concentración corresponde al fluido de perturbación.

El coeficiente de dispersión es un número superior a la unidad, cuanto mayor sea D , es decir que el valor tienda a infinito, el proceso experimentará máxima dispersión, lo que corresponde a tener un flujo que se mueve a alta velocidad. El caso contrario, es decir cuando D tiende a 1, implica operacionalmente un flujo estancado, no existe dispersión y el transporte de masa estará gobernado por la difusión.

Tabla 3.

Relación operacional.	Mecanismo de transporte de masa.
<p style="text-align: center;">$D \gg 1$</p> <p>Flujo estancado, operacionalmente la inyección de flujo no es útil. Mínima dispersión en el proceso.</p>	<p style="text-align: center;">Proceso difusivo</p> <p>Transporte de masa debido a gradientes de concentración.</p>
<p style="text-align: center;">$D \gg \infty$</p> <p>Dispersión máxima en el proceso de inyección. Flujo que se mueve a gran velocidad.</p>	<p style="text-align: center;">Proceso convectivo</p> <p>Transporte de masa debido al movimiento del fluido.</p>

Operacionalmente de esta caracterización se obtiene que; cuando el coeficiente de dispersión tiende a infinito, la concentración medida tiende cero, esto implica que el fiagrama tendrá un valor máximo por debajo del valor de la concentración inicial. Cuando el valor tienda a 1, el fiagrama tendrá un valor máximo de medición, sin embargo este valor no es viable operacionalmente, pues como se analizó este caso, el fluido se encuentra estancado.

6.2 MODELO BASE

Una vez obtenido el modelo base se correlaciona con datos experimentales obtenidos por Abad et al [1]. Su modelo consiste en un análisis de aspectos macroscópicos.

Con la finalidad de analizar el modelo base, se toman los valores experimentales de una perturbación del tipo escalón del fluido conocido, estos valores se generaron a diferentes valores de velocidad.

En la ilustración 10, se observan los datos experimentales de *Abad et al [1]*.

A partir de estos datos mediante el programa Microsoft Excel®, se hace un primer estimado del coeficiente de difusión usando la solución del modelo base para este tipo de perturbación, ecuación (5.1.22 a).

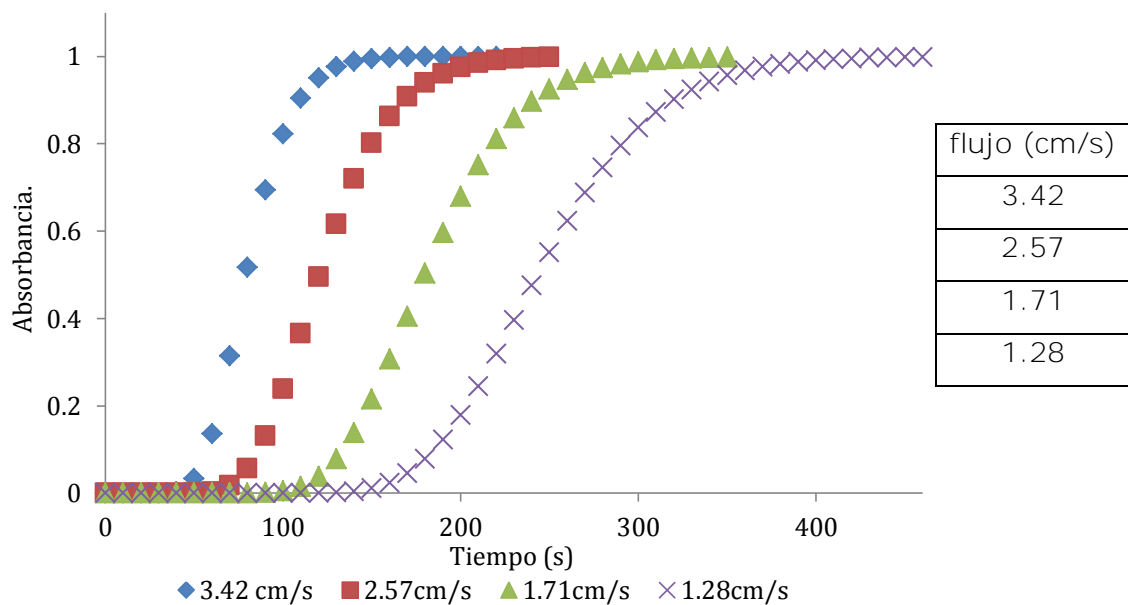


Ilustración 10

Variación de la velocidad en modelo base.

Con estos datos se estimó el coeficiente de dispersión, dando como resultado.

$$D = 12.25 \frac{cm^2}{s}$$

Este valor se calcula considerando la longitud del tubo $L = 123 \text{ cm}$.

Con este dato se puede hacer una primera generalización del número de Peclet, con el objetivo de caracterizar el proceso.

Tabla 4.

$Pe_{dispersión} = \frac{LV}{D_{AB}}$
34.34
25.80
17.17
12.85

El número de Peclet al disminuir relaciona la transferencia de masa al proceso convectivo, lo que es lógico pues experimentalmente se disminuye la velocidad.

El fluido al disminuir su velocidad permanece más tiempo en el tubo de dispersión favoreciendo la difusión.

Desde el punto de vista operativo el coeficiente de dispersión tiene a 1 a tiempos diferentes, lo que implica que el proceso pasa de un estado de transferencia de masa por convección a un estado natural de difusión.

$$D \gg 1$$

Estos valores preliminares corresponden a un coeficiente de difusión muy por encima del valor real, para mejorar este valor se utiliza la relación del coeficiente de dispersión con el coeficiente de difusión molecular, el cual está expresado como [10]:

$$D = \frac{(V)^2 R_0^2}{48 D_{AB}}$$

Donde $R_0 = 6 \text{ mm}$ es el radio interno del tubo de dispersión.

De esta expresión se calcula el coeficiente de difusión molecular usando el valor más alto de velocidad $V = 3.42 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$.

$$D_{AB} = 7.16 \times 10^{-3} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$$

Este valor se encuentra en un rango más cercano al valor real reportado en la literatura $D_{AB} = 2.05 \times 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ [13]

Tabla 5.

flujo (cm/s)	$Pe_{dispersión} = \frac{LV}{D}$	$Pe_{difusión} = \frac{LV}{D_{AB}}$
3.42	34.34	5.8×10^4
2.57	25.80	4.4×10^4
1.71	17.17	2.9×10^4
1.28	12.85	2.2×10^4

Una vez realizado este análisis mediante el uso de una perturbación tipo escalón, se observa que la velocidad tiene un papel importante sobre el análisis de inyección de flujo, el comportamiento del número de Peclet en términos de dispersión y difusión indican que la transferencia de masa la domina el término convectivo.

Usando el segundo tipo de perturbación se se busca la máxima dispersión del proceso, usando perturbaciones del tipo pulso con diferentes valores de tiempo de residencia τ . Para este análisis se hace útil la solución del modelo base mediante la ecuación (5.1.22 b).

La ilustración 11 muestra la solución a la ecuación (5.1.22) b, relacionando con perturbaciones tipo pulso a diferentes valores de τ , se observa que entre mayor sea el tiempo de residencia del fluido de perturbación se necesitará una velocidad menor para alcanzar el valor de dispersión máxima.

Esta relación indica que a inyecciones cortas de tiempo, el transporte convectivo predomina y mientras mayor tiempo de inyección se tenga en el sistema, mayor aportación tendrá el transporte difusivo.

De esta forma la ilustración 11 muestra las zonas de predominancia de mecanismo.

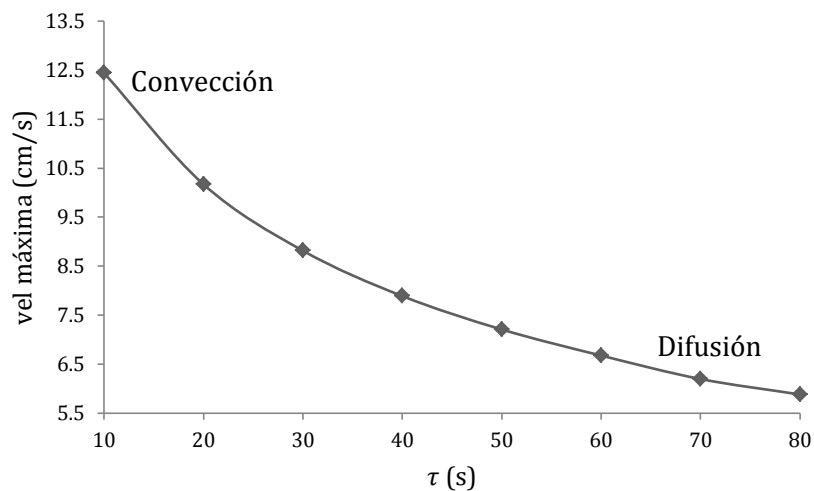


Ilustración 11

Análisis de velocidad máxima de proceso, zonas de predominancia de mecanismo de transporte y tiempo de residencia.

Cabe resaltar que las velocidades encontradas son superiores al valor determinado como el valor máximo, lo que indica que el proceso puede desarrollarse aún más rápido de lo establecido por Abad et al [1], esta afirmación debe ser comprobada experimentalmente sin embargo teóricamente con el modelo base así se interpreta.

6.3 PRIMER MODELO ADIMENSIONAL

Escala convectiva

El proceso de inyección de flujo analizado en este trabajo se puede explorar desde dos puntos de referencia; el aspecto macroscópico que implica transferencia de masa debido al movimiento del flujo y el movimiento microscópico que implica el movimiento interno de las partículas que tiene fluido, siendo su aportación al transporte la convección y la difusión.

El primer modelo adimensional parte del modelo base definido en el planteamiento del problema con la ecuación (4.1.11). Este modelo se plantea con la finalidad de explorar la aportación que tienen los mecanismos de convección y difusión a la transferencia de masa del proceso.

Las variables adimensionales definidas representan en sí mismas un mecanismo de transferencia, la variable asociada al tiempo relaciona una frecuencia con la escala convectiva de transferencia de masa.

Esta escala relaciona la velocidad media del fluido con el inverso de la longitud del tubo multiplicado por el tiempo de proceso, esta relación lineal indica que a un valor constante de longitud de tubo; entre mayor sea la velocidad del fluido, mayor será la transferencia de masa por convección por unidad de longitud del tubo, es decir se desarrolla a lo largo del tubo. Este parámetro se define como escala de convección.

$$C^* = \frac{C}{C_M} \quad t^* = t \left(\frac{V}{L} \right) \quad x^* = \frac{x}{L}$$

La relación para la concentración y la posición implica el valor máximo y mínimo de ambas variables que se encuentran entre 0 y 1. Una vez sustituidas este conjunto de variables se obtiene la ecuación (4.1.14), que relaciona de manera explícita el mecanismo de transferencia de masa por convección con la difusión mediante el número de Peclet.

$$\frac{\partial C^*}{\partial t^*} + \frac{\partial C^*}{\partial x^*} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C^*}{\partial x^{*2}} \quad (4.1.14)$$

$$Pe = \frac{LV}{D} = \frac{\text{Transferencia de masa por convección}}{\text{Transferencia de masa por difusión}}$$

Esta ecuación puede resolver de manera directa anulando alguno de los términos de transporte; si la difusión domina la ecuación se convierte en la segunda ley de Fick, físicamente sería un fluido estancado, el cual es no es el caso de estudio.

$$0 = \frac{1}{Pe} \frac{d^2 C^*}{dx^{*2}} \quad (6.3.1)$$

Si la convección domina se tiene un fluido que se expresa por la siguiente ecuación.

$$\frac{\partial C^*}{\partial t^*} + \frac{\partial C^*}{\partial x^*} = 0 \quad (6.3.2)$$

La solución de la ecuación (4.1.14) en términos del número de Peclet a dos tipos de perturbación permite relacionar la solución con el número de Reynolds y el número de Schmidt, esta relación indica por una parte; la aportación del régimen de flujo a la transferencia de masa y la relación de difusión de masa por viscosidad y difusión. La expresión se relaciona de la forma.

$$Pe = ReSc \quad (6.3.4)$$

El número de Schmidt $Sc = \frac{\mu}{\rho D_{AB}}$ es un número adimensional definido como el cociente entre la difusión de cantidad de movimiento y la difusión de masa y se utiliza para caracterizar flujos en los que hay procesos difusivos de cantidad de movimiento y masa. Se llama así en honor a Ernst Schmidt [16,21].

El número de Schmidt relaciona los espesores de las capas límite de cantidad de movimiento y de masa, da una idea de la magnitud de transferencia de masa a las condiciones de movimiento del fluido en la región contigua a la interface. Evalúa el espesor de la capa de transferencia de masa.

De igual forma el número de Reynolds se relaciona con el régimen del fluido, es un cociente entre las fuerzas inerciales y las fuerzas viscosas

$$Re = \frac{dV\rho}{\mu} \quad (6.3.5)$$

La solución de la ecuación (4.1.14) se explora en términos del número de Peclet en su relación con el número de Reynolds y el número de Schmidt, se plantea una descripción general del comportamiento del proceso a unas variaciones de estos números.

Con el fin de explorar la sensibilidad del modelo a cambios del par de números Peclet y Schmidt para un valor fijo del número de Reynolds, es decir para un régimen de flujo definido se encuentra la solución a una perturbación del tipo escalón.

La ilustración 12 muestra la solución a este caso límite, donde se toma el valor de $V = 3.42 \frac{cm}{s}$ de flujo y $L = 123cm$ así como el valor encontrado para el coeficiente de difusión $D_{AB} = 7.16 \times 10^{-3} \frac{cm^2}{s}$ estos valores se toman para el caso donde se tiene un régimen laminar $Re = 2000$, esta suposición se hace con base en el hecho de que el modelo considera solamente difusión en la dirección axial, es decir no considera transferencia de energía entre las capas de fluido, este régimen se ajusta con el valor previamente calculado del Peclet, lo que permite estimar el valor del número de $Sc = 29$.

Con el número de Schmidt se puede calcular la viscosidad cinemática del fluido.

$$ScD_{AB} = \frac{\mu}{\rho} = 0.207 \frac{g}{cm^2s}$$

Este conjunto de valores indican que la capa de transferencia de masa se debe en gran medida al movimiento del fluido, el número de Sc es muy grande, lo que indica que la difusividad viscosa predomina en la capa de transferencia.

Utilizando estos valores en la solución del modelo se encuentra que la absorción es máxima a valores superiores del número de Peclet lo que implica que el transporte convectivo domina el proceso validando la conclusión obtenida con el número de Schmidt

Tabla 6.
Variación Pe y en Sc fijo dejando fijo el número de Re.

log Pe	Pe	Re	Sc	Absorbancia
4,76	5,80E+04	2000	2,90E+01	0,96
4,64	4,40E+04	2000	2,20E+01	0,98
4,46	2,90E+04	2000	1,45E+01	1
4,34	2,20E+04	2000	1,10E+01	1

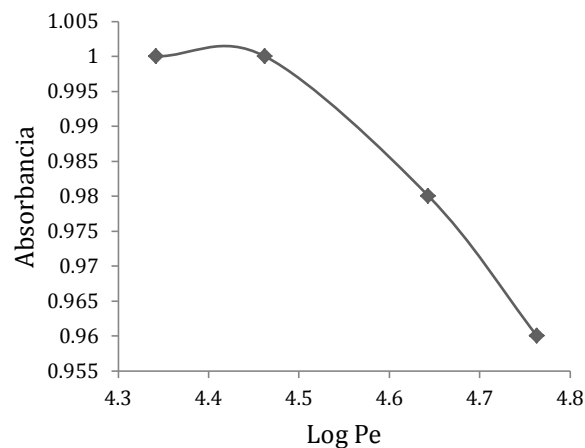


Ilustración 12

Comportamiento de absorbancia máxima en función del número de Peclet y del número de Reynolds

La ilustración 12 presenta un valor máximo asociado al valor más alto en el número de Peclet, lo que continúa indicando la predominancia de la convección a la transferencia de masa, sin embargo cuantitativamente la difusión tiene un mayor peso en la absorbancia, es decir, cuanto más rápido se mueva el flujo más rápido se transferirá la materia y cuanto mayor sea la difusión, mayor valor de absorbancia presentará el sistema.

Una ampliación del experimento consiste en mostrar los resultados que tiene la variación del número de Pe y Sc al proceso sometido a una perturbación del tipo escalón.

La ilustración 13 muestra que el proceso después de llegar a un máximo asociado a la transferencia de masa por convección comienza a disminuir su valor hasta llegar al valor inicial. Cuanto menor sea el número de Peclet este detrimento se realiza en menor medida, lo que indica que la difusión domina al proceso y la transferencia más efectiva, sin embargo más lenta, se realiza a lo largo de la escala convectiva.

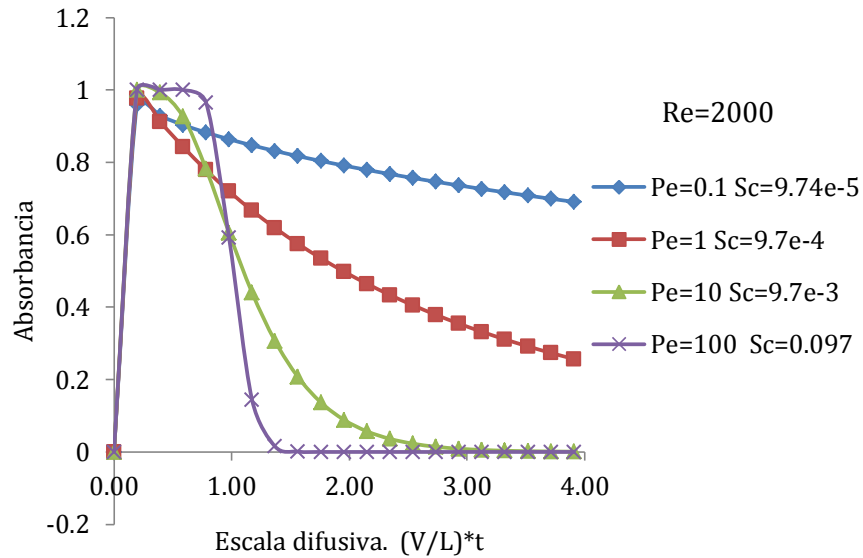


Ilustración 13

Comportamiento del primer modelo adimensional en términos del número de Peclet y el número de Sc.

6.4 SEGUNDO MODELO ADIMENSIONAL

Escala Difusiva

El segundo modelo adimensional consiste de una variación al modelo base, usando un conjunto diferente de variables adimensionales para analizar de forma implícita la aportación de la convección y difusión al transporte de masa mediante la perturbación del sistema.

El segundo modelo adimensional parte del modelo definido en el planteamiento del problema con la ecuación (4.1.16). Este modelo tiene la característica de que sus variables representan dos escalas adimensionales.

$$\frac{\partial \gamma}{\partial \vartheta} + \frac{\partial \gamma}{\partial \theta} = \frac{\partial^2 \gamma}{\partial \theta^2} \quad (4.1.16)$$

$$\gamma = \frac{C}{C_M} \qquad \vartheta = t \left(\frac{u^2}{D_{AB}} \right) \qquad \theta = \frac{xV}{D_{AB}}$$

La variable asociada al tiempo se relaciona con una escala difusiva de transferencia de masa, el cuadrado de la velocidad multiplicado por el inverso del coeficiente de difusión representa una frecuencia de la masa transportada, si este parámetro tiende a cero implica que la difusión domina el proceso, sin embargo si este tiende a infinito el cuadrado de la velocidad también lo hará implicando que el flujo pasa a través del sistema sin tener tiempo suficiente para generar transporte de masa por difusión, en conclusión este parámetro relaciona el tiempo de difusión

La variable asociada a la posición implica un cambio en la velocidad por el inverso del coeficiente de difusión, lo que se relaciona con un número de Peclet local, es decir tiene variación con respecto a la posición.

La ilustración 14 muestra la solución de la ecuación (5.3.2), donde se relaciona un incremento en el número de Peclet local con diferentes tiempos de residencia.

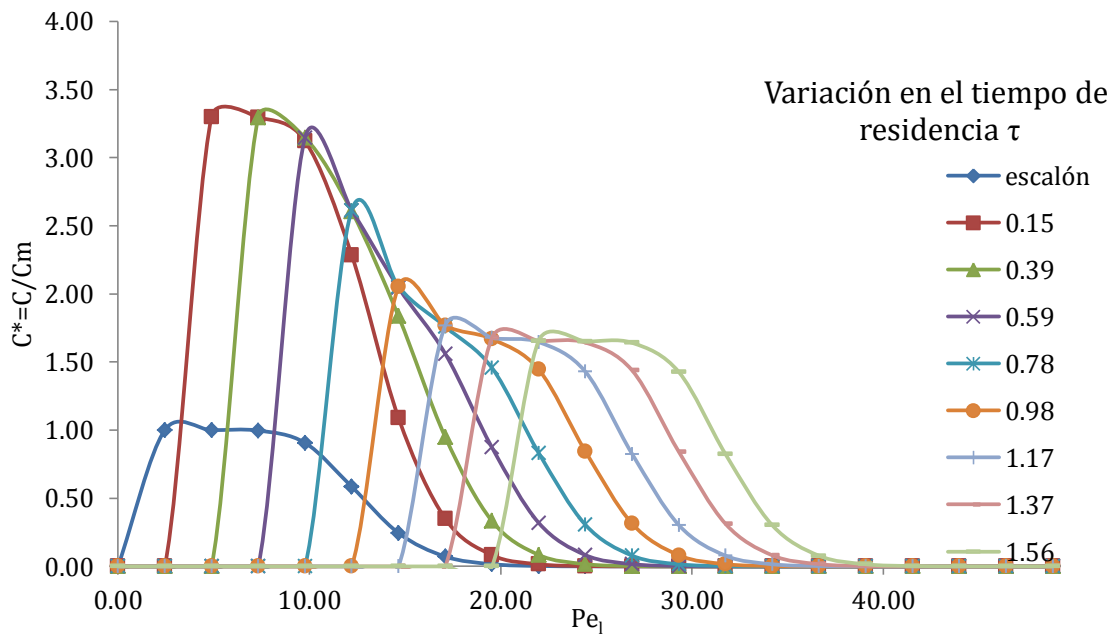


Ilustración 14

Número de Peclet fijo y variación del tiempo de residencia.

Esta relación final indica que el número de Peclet asociado a la escala difusiva, es decir cuando el número de Peclet local aumenta se llega a un valor menor de la absorbancia, lo que visto desde el punto de vista operativo indica que cuanto más se mueva el flujo conforme avanza en el recorrido del tubo, menor absorbancia presentará. Sin embargo al llegar a un valor de 1.37 s de tiempo de residencia el comportamiento es casi idéntico y se tiene un desfase referido a los diferentes valores de tiempo de residencia.

La absorbancia máxima se debe al valor menor de Peclet local (transporte convectivo) y al valor menor de tiempo de residencia, es decir en un intervalo muy corto se realiza la transferencia de masa por convección y posteriormente la masa restante se difunde en el flujo mientras aún se encuentra en movimiento.

En la ilustración 15 se muestra la solución al modelo usando valores grandes del número de Peclet.

En esta interpretación se observa que no existe un cambio cuantitativo considerable entre un orden de magnitud de 10 y 100, pues el comportamiento que siguen las isopletas es similar, se tiene la aportación convectiva en primer orden seguido de un declive importante debido a la transferencia de masa por difusión.

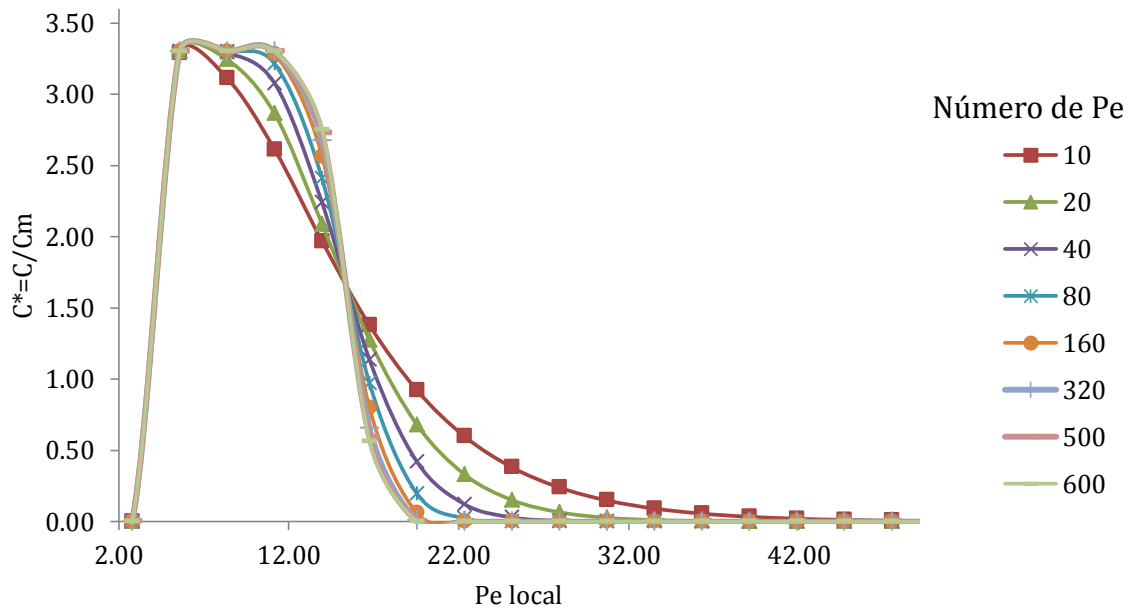


Ilustración 15
Número de Peclet alto.

Esta gráfica presenta un punto muy interesante, a un valor de **absorbancia = 1.56** y **Pe local = 16,75** se tiene un punto en común para todos los estimados del número de Peclet global. Este comportamiento está asociado al momento en que la convección y la difusión son iguales en magnitud, lo que indica que la absorbancia para cualquier valor de Pe global tendrá un equilibrio fijo definido por las características físicas del sistema.

Cabe mencionar que conforme aumenta el número de Pe la gráfica se desplaza hacia un valor máximo de absorbancia.

La ilustración 16 muestra la contraparte del caso anterior, es decir cuando los valores del Peclet son muy pequeños. El número adimensional de Peclet pequeño asociado al transporte difusivo se relaciona directamente con el denominador, a números pequeños del Peclet, es decir a mayor aportación difusiva se observa gráficamente el desplazamiento desde el número menor hasta el máximo valor del Pe. Esto ocasiona que el valor máximo de absorción sea menor en comparación con Peclet altos, este comportamiento confirma que el sistema está dominado por la transferencia de masa por convección.

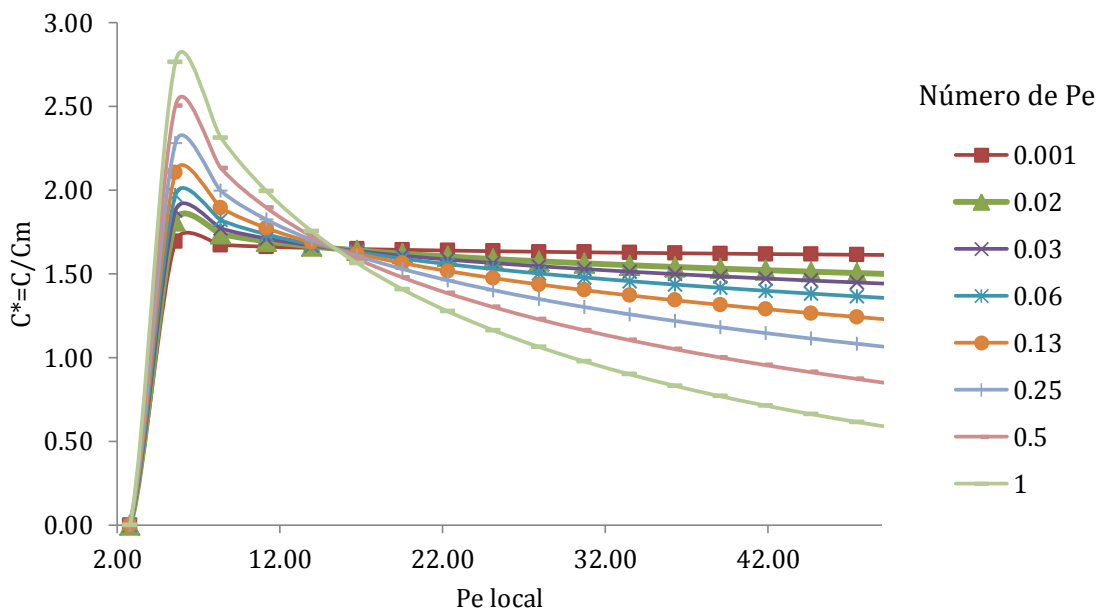


Ilustración 16
Número de Peclet bajo.

Esta ilustración confirma que las dimensiones físicas y operativas del proceso definen el punto de equilibrio de transporte de masa y esta relación relaciona al proceso convectivo con el difusivo.

Otro punto interesante de esta gráfica se observa al tener Pe tan bajos el comportamiento de la absorbancia tiende a ser constante a Pe locales altos, lo que indica que conforme se desarrolla el perfil de velocidad la transferencia de masa disminuye, es decir son inversamente proporcionales.

6.5 MODELO CON REACCIÓN QUÍMICA

El proceso de inyección de flujo se puede analizar con base en un reactor, en el cual existe una reacción conocida que se quiere cuantificar, en este caso en particular se analiza la reacción entre el flujo de perturbación que tiene ozono diluido y el flujo básico. Con objetivo de explorar una variación al modelo base se considera que la reacción química es de primer orden entre el flujo de perturbación y el flujo básico.

Siguiendo la metodología desarrollada en la sección 5 para la solución del modelo base perturbado se analiza la solución de la ecuación (5.4.3) haciendo uso del valor del coeficiente de difusión previamente encontrado, así como los valores de flujo y especificaciones físicas de proceso usadas.

$$V = 3.42 \frac{cm}{s}$$

$$L = 123cm$$

$$D_{AB} = 7.16 \times 10^{-3} \frac{cm^2}{s}$$

$$Pe = 5.8 * 10^4$$

$$C(L, t) = C^* \frac{1}{2} \left[\left\{ e^{Pe} \operatorname{erfc} \left(\frac{\frac{L}{D_{AB}} + \frac{V}{2D_{AB}} t}{2\sqrt{t}} \right) + \operatorname{erfc} \left(\frac{\frac{L}{D_{AB}} - \frac{V}{2D_{AB}} t}{2\sqrt{t}} \right) \right\} - \right. \quad (5.4.3)$$

$$e^{\left(\frac{L}{D_{AB}} \left(\frac{V}{2D_{AB}} - \sqrt{\frac{V^2}{4D_{AB}^2} - k_L a} \right) - k_L a \cdot t \right)} \left\{ e^{Pe} \operatorname{erfc} \left(\frac{\frac{L}{D_{AB}} + \frac{V}{2D_{AB}} t}{2\sqrt{t}} \right) + \right.$$

$$\left. \left. \operatorname{erfc} \left(\frac{\frac{L}{D_{AB}} - \frac{V}{2D_{AB}} t}{2\sqrt{t}} \right) \right\} \right]$$

La ecuación (5.4.3) se modela haciendo uso de Microsoft Excel® y mediante la correlación con los datos experimentales obtenidos por

Abad et al [1] se obtiene el valor numérico del coeficiente de transferencia de masa.

$$k_{la} = 0.0161s^{-1}$$

La ilustración 17 muestra los diferentes resultados del modelado. Se muestra que función de transferencia $F_s(t)$ con el trazador es más rápida que la función de transferencia con el ozono, esto se debe a que la reacción química retarda el proceso de transferencia de masa, dicho en otras palabras la transferencia de masa gobierna el proceso.

La velocidad de reacción entre el ozono y el agua es menor que la velocidad de transferencia de masa entre el ozono y el agua.

Este modelo se explora con el fin de interpretar la importancia que tiene la transferencia de masa en el proceso de inyección de flujo frente a un caso donde existe reacción química, ya sea como medio de medición del avance de la reacción o como consecuencia de la selección del fluido de perturbación.

Este resultado implica que la consideración de reacción entre el ozono y el agua puede tomarse como despreciable pues la diferencia entre los tiempos del resultado tipo escalón y del resultado considerando reacción de cinética de primer orden es un intervalo muy pequeño.

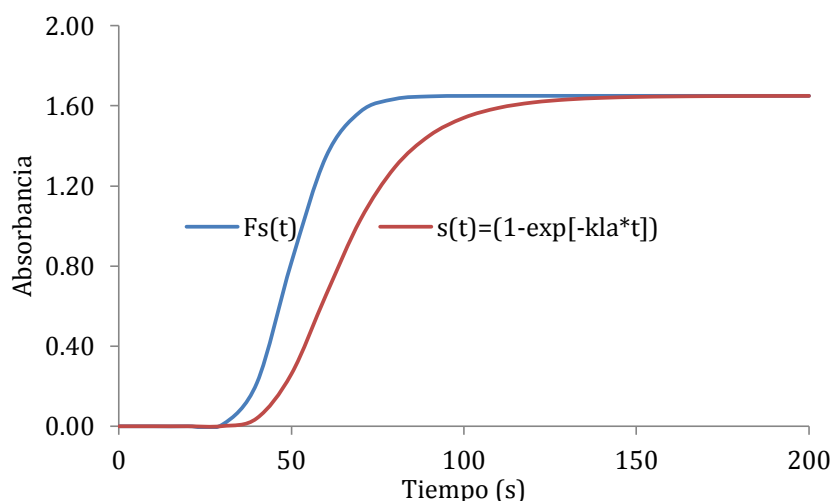


Ilustración 17

Variación de la concentración teórica para un fluido perturbado con un trazador y una perturbación con ozono.

6.6. MÉTODO INVERSO-DECONVOLUCIÓN

Método numérico

En esta sección se analiza el procedimiento planteado en el capítulo 4, que implica de solución del problema inverso del proceso [12], es decir la obtención de los valores de la señal de perturbación a partir de los valores de la señal de respuesta y de la función de transferencia.

El procedimiento implica el manejo de los datos arreglados de forma matricial, de tal modo que se pueda hacer un ajuste con valores propios para encontrar la inversa de la matriz de transferencia. La ilustración 18 muestra los valores propios obtenidos a partir de la descomposición de la matriz de transferencia; se observa que los valores propios tienden a cero, lo que implica en el método numérico usado, que el calculo las constantes de la ecuación (5.5.10), cuanto más pequeño sea el número propio, más grande será su inverso y las reconstrucción de la señal de perturbación tendera a infinito, para evitar que esto suceda, se introduce una penalización en la norma residual.

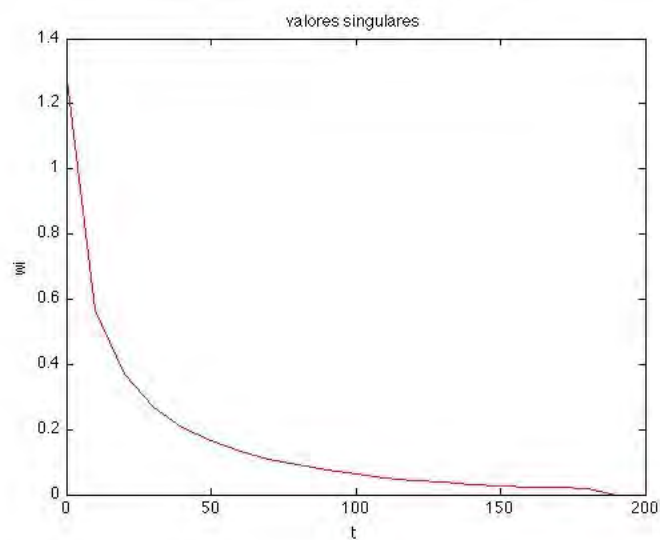


Ilustración 18

Valores propios de la matriz de transferencia.

En la ilustración 19 se muestra la perturbación reconstruida en Matlab® sin considerar la aportación de la penalización, los valores no coinciden con el planteamiento experimental e incluso se tienen valores negativos, esto se debe a que el método sin penalización contempla la aportación de los valores singulares cercanos a cero, esto ocasiona que la señal presente este comportamiento.

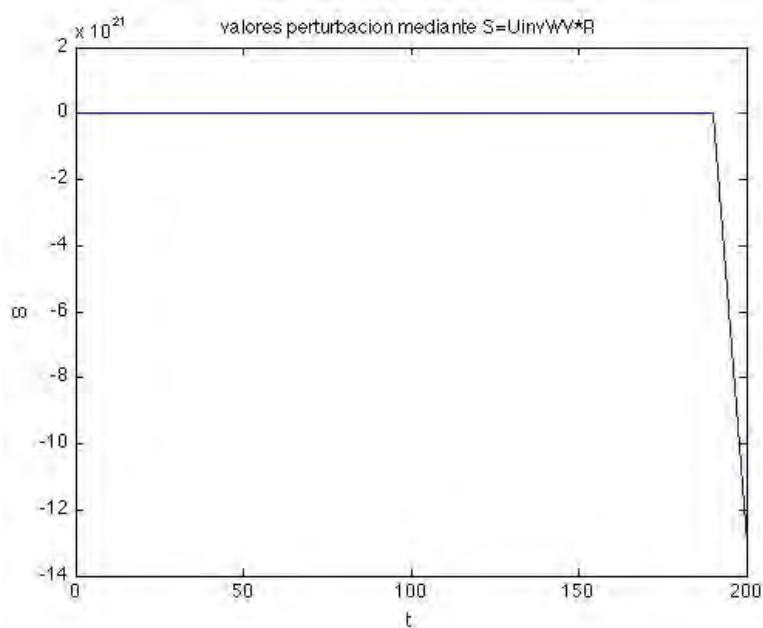


Ilustración 19

Perturbación reconstruida sin penalización en método numérico.

El método que se sigue para encontrar los valores de perturbación usando la penalización consiste en determinar estos valores a partir de un estimado inicial, en este caso se utiliza el estimado inicial de que la reacción tiene diferentes órdenes de reacción y se prueba cuál de ellos es el que mejor ajusta con en conjunto con la ecuación de minimización del parámetro λ .

Tabla 7.	Estimado 1 Hipótesis nula	Estimado 2 Reacción de primer orden	Estimado 3 Reacción de segundo orden	Estimado 4 Reacción reversible de primer orden	Estimado 5 Reacción reversible de segundo orden
$\lambda = 0.01$	21	16	19	20	22
$\lambda = 0.1$	22	20	21	23	24
$\lambda = 1$	23	20	21	23	24

Usando estos valores como estimado inicial, se calculó mediante la ecuación (5.5.7), el valor de λ que minimizara la resta de las normas.

$$\Delta S_{\lambda} = \min \left\{ \left\| \underline{\underline{F}} * \underline{\underline{\Delta S}} - \underline{\underline{R}} \right\|_2 - \lambda^2 \left\| \underline{\underline{L}}(\underline{\underline{\Delta S}} - \underline{\underline{\Delta S^*}}) \right\|_2 \right\} \quad (5.5.7)$$

En la ilustración 20 se presenta un resumen de la minimización de λ para efectos de proceso con reacción de primer orden, el ajuste para otros ordenes de reacción carecía de amortiguamiento y estabilidad, por lo que no se graficó el comportamiento. En la ilustración se aprecia el comportamiento amortiguado que sufre los valores de la norma residual al variar el valor de λ .

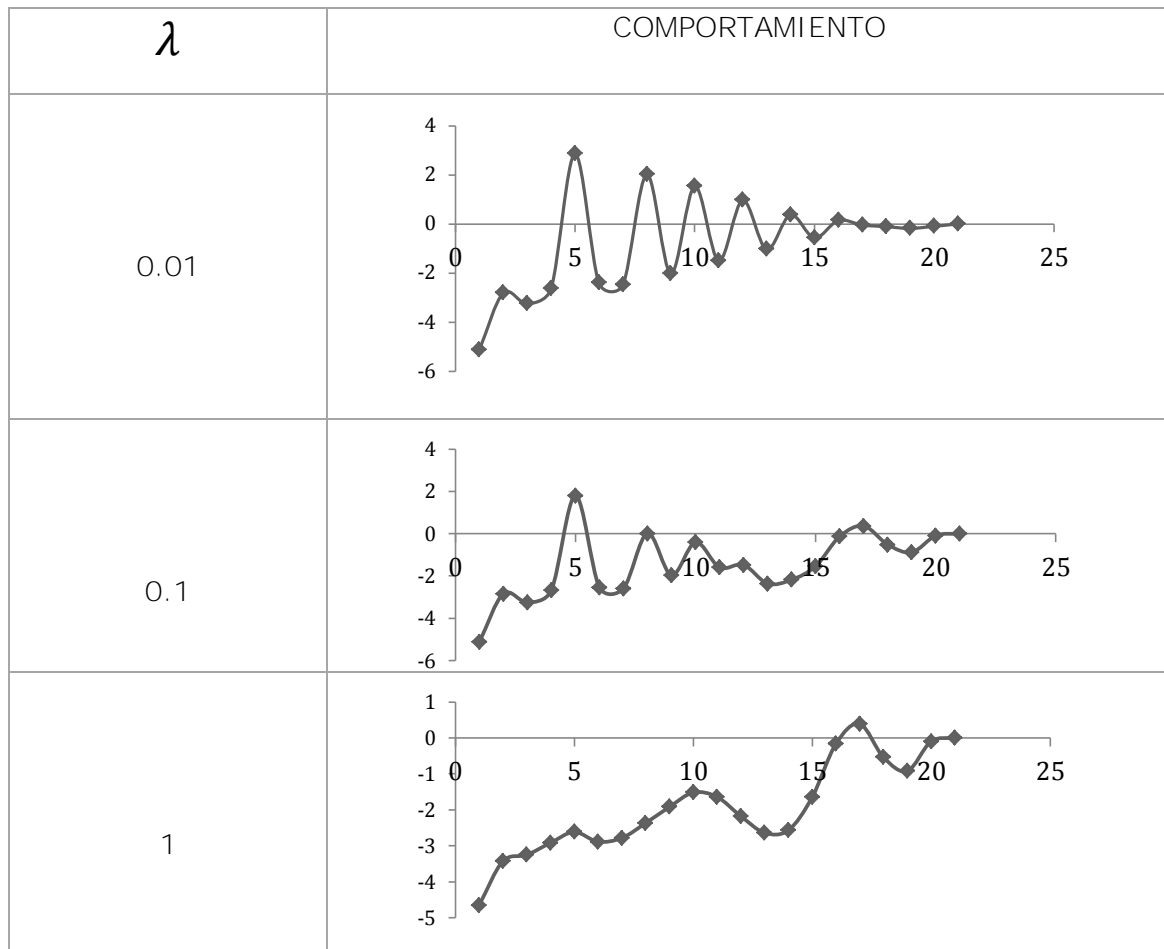


Ilustración 20

Efecto de lambda sobre la minimización de los valores de penalización, usando estimados iniciales suponiendo reacción de primer orden.

La minimización del método numérico implica un tema de estabilidad de la resta de las normas, esto está relacionado con los valores que pueden tomar las constantes a encontrar, estas constantes corresponden al comportamiento que tiene la perturbación al entrar en contacto con el fluido básico.

En la tabla 7 se muestra un resumen de los valores a los cuales la norma residual se estabiliza, se observa que el menor valor de estabilidad corresponde a un primer orden de reacción para un valor de $\lambda = 0.01$

El proceso se puede interpretar como un ajuste, en el cual la resta de los valores de las constantes de perturbación experimental se acerca al valor propuesto de orden de reacción.

6.7 ANÁLISIS MODELO DINÁMICO EN TÉRMINOS DE CONTROL

ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD

El objetivo del análisis de sensibilidad es interpretar el efecto que tienen los cambios en las variables de entrada respecto al valor en la salida, con el fin de jerarquizarlas para la implementación teórica del sistema de control.

En el proceso de inyección de flujo se tienen las siguientes variables modificables: flujo, tiempo de residencia de la perturbación, en términos del transporte, el número de Peclet. La tabla 8 muestra la relación de variables de proceso con la medición de la dispersión y la relación con las variables de transporte.

La interpretación del comportamiento dinámico del proceso de inyección de flujo se expresa en términos de la dinámica, es decir, el proceso se ve afectado directamente por el flujo, siendo inversamente proporcional, cuanto más sea el flujo, menos dinámico será el sistema, es decir, tardará más tiempo en generar una respuesta, ilustración 11.

En términos de sensibilidad el sistema se interpreta mediante el primer modelo adimensional, ilustración 15. La magnitud de la absorbancia medida se encuentra relacionada directamente con el tiempo de residencia del fluido de perturbación, se tiene un valor máximo el cual se encuentra asociado al mínimo.

La estabilidad del sistema se refiere a que el sistema dinámico llega al equilibrio en un intervalo de tiempo finito. La estrategia del sistema de control usada en este trabajo, para manipular el sistema dinámico, se basa en el planteamiento de la maximización de la medición de la absorbancia a través de las variables de proceso y con una interpretación en términos de transporte.

Tabla 8.

VARIABLE	RELACIÓN	TRANSPORTE
Flujo ($\frac{cm}{s}$)	<p>La relación de flujo se encuentra relacionada directamente con el valor máximo de dispersión, el cual se analiza en la ilustración 10. Se observa que el valor máximo de concentración se alcanza sin importar la velocidad, sin embargo existe un retraso asociado con el aumento de velocidad.</p> <p>El sensor que mida la absorbancia debe generar un orden para que el controlador aumente o disminuya según sea el caso el flujo.</p>	<p>El transporte por flujo se asocia directamente con el transporte convectivo, siendo las velocidades máximas transporte por convección y por el contrario a velocidades bajas, transporte por difusión.</p>

<p>Tiempo de residencia</p> <p>τ (s)</p>	<p>La ilustración 11 muestra una relación que involucra la velocidad máxima en función del tiempo de residencia, los tiempos de residencia bajos se asocian a valores altos en absorbancia y a velocidades altas.</p> <p>El controlador deberá manipular y asociar los valores registrados por los sensores de velocidad y flujo para obtener el mayor rango de medición de absorbancia.</p>	<p>La ilustración 12 muestra el comportamiento del aporte a la transferencia por convección y difusión en función del tiempo de residencia y la velocidad máxima, estos valores se calcularon con base en la premisa de obtener la máxima absorbancia.</p>
--	--	--

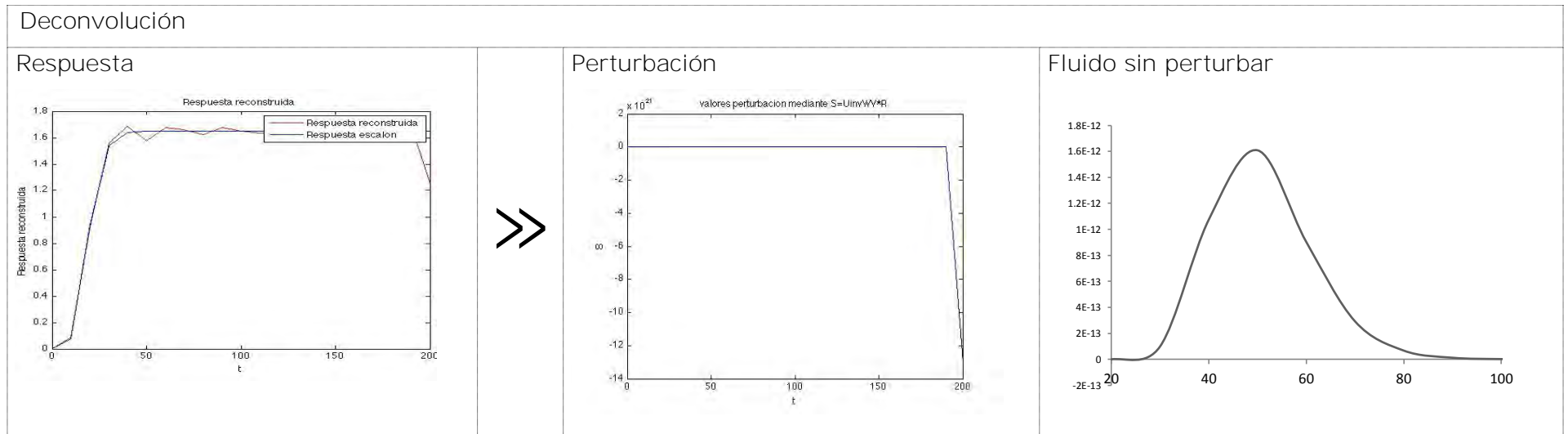
SISTEMA DE CONTROL

Los elementos que se proponen para forman parte del sistema de control son los siguientes:

1. Sensores-El sensor que mida directamente la absorbancia y relacionarla con la dispersión.
2. Controlador-El controlador debe relacionar directamente el valor recolectado por el sensor y manipularlo en función del flujo y tiempo de residencia con el fin de maximizar la medición de la absorbancia
3. Actuador-El actuador debe aumentar o disminuir el flujo o el tiempo de residencia.

Ilustración 21

Resumen de señales de perturbación para convolución y deconvolución.



La deconvolución gráficamente se puede observar como la separación de las señales de perturbación y del fluido sin perturbar a partir de la función de respuesta.

Esta representación muestra el uso del método numérico para la obtención de la perturbación a partir de datos experimentales y correlacionarlos con un comportamiento microscópico, en este trabajo se trabajó bajo el concepto de la reacción química entre el ozono y el fluido sin perturbar.

Con este método se valida la hipótesis y se puede calcular el coeficiente de difusión así como el coeficiente de transferencia de masa. El método utiliza los datos experimentales para cuantificar el proceso.

7. CONCLUSIONES

Los modelos desarrollados en este trabajo se validaron haciendo la correlación con datos experimentales obtenidos por Abad et al [1], las soluciones permiten calcular el coeficiente de dispersión, el coeficiente de difusión y el coeficiente de transferencia de masa, así como describir la dinámica de un fluido básico perturbado con dos tipos de perturbación; escalón y un pulso mediante el análisis de los perfiles de concentración.

Al ser comparados el modelo teórico con el modelo experimental, se puede reproducir numéricamente el proceso, el valor numérico encontrado para el coeficiente de difusión molecular se aproxima cuantitativamente sin llegar a ser 100% exacto al valor reportado por Abad et al [1], esta aproximación aún tiene cierto orden de error que se puede asociar a las consideraciones usadas para la solución del modelo teórico.

Asimismo se logró demostrar que es importante hacer consideraciones secuenciales en la modelación del proceso, el primer estimado se relaciona con la dispersión característica, seguido de la difusión, el régimen, la viscosidad cinemática, difusión de masa y finalmente el coeficiente de transferencia de masa.

El proceso general consiste en modelar teóricamente correlacionando con datos experimentales para analizar las respuestas a las perturbaciones, sin embargo se demostró la utilidad del método numérico usando un problema inverso, el cual constituye el análisis de la perturbación a partir de datos de respuesta. Con este método se exploró la cinética de la reacción entre el ozono y el fluido básico, el resultado se expresa en términos de la validación de la hipótesis de tener una cinética de primer orden.

En cuanto a los modelos adimensionales se pudo explorar la aportación del mecanismo mediante el uso de variables adimensionales y la solución de los mismos usando diferentes número como son: Reynolds, Peclet y el Schmidt.

El uso de números adimensional permite describir el proceso de una manera general, teniendo como consecuencia un análisis acerca de los mecanismos que influyen en el comportamiento.

La diferencia del modelo de Abad et al [1] y el modelo desarrollado en este trabajo consiste en la utilización de números adimensionales para el análisis del transporte y el método numérico para validar la hipótesis de la reacción química.

De forma que este trabajo basado en la modelación teórica se espera que pueda ser usado con fines de explorar resultados de experimentos futuros.

El planteamiento del sistema de control implica el uso del tiempo de residencia de la perturbación tipo pulso como variable de control, esta variable está relacionada directamente con el valor de la absorbancia, que en un sentido físico es la variable de mayor interés en el análisis de flujo.

Se exploró el análisis de sensibilidad en términos del Peclet, demostrando que los valores de estabilidad se encuentran asociados a valores altos del Peclet, siendo el aporte convectivo a la transferencia de masa el eje rector de la consigna en el sistema de control.

Un conjunto de conclusiones puntuales se pueden hacer al trabajo:

- En el modelo base se observa que el valor máximo de absorbancia se relaciona con el transporte convectivo que a su vez se encuentra asociado a la velocidad más baja, sin embargo el proceso es muy lento y se debe combinar la aportación tanto convectiva como difusiva,
- El aporte de transferencia difusiva dará el valor máximo de absorbancia y la convectiva dará la amplitud del pico del diagrama, esto con fines operacionales es de gran utilidad para generar experimentos donde se requiera el menor tiempo de operación para obtener la mayor absorbancia.
- En términos de proceso el tiempo de residencia de la perturbación tipo pulso valor debe ser lo suficientemente alto para alcanzar el máximo de la absorbancia y debe ser lo suficientemente bajo para disminuir el tiempo total de operación, entre más rápido sea el análisis más muestras se podrán analizar.
- De ser usado este trabajo en el análisis por inyección se debe considerar que el coeficiente de difusión, la velocidad y la longitud del reactor así como su diámetro son constantes a lo largo del proceso y son características del sistema físico analizado, por lo que se debe escalar y dimensionar a cada equipo y experimento en particular.
- En el proceso se generaliza que el valor máximo asociado al valor más alto en el número de Peclet indica la predominancia de la convección a la transferencia de masa, sin embargo cuantitativamente la difusión tiene un mayor peso en la absorbancia, es decir, entre más rápido se mueva el flujo más

rápido se transferirá la materia y entre mayor sea la difusión, mayor valor de absorbancia presentará el sistema.

- La aportación principal de los modelos adimensionales planteados consiste en determinar un punto de equilibrio para el *Pe* global, donde se tiene un equilibrio en la aportación por convección y por difusión definido por las características físicas del sistema.
- La dispersión es un valor relacionado directamente con la sensibilidad del proceso, el objetivo del análisis es maximizar este valor mediante la comprensión del comportamiento del sistema a través del análisis del transporte y los números adimensionales.

8. REFERENCIAS

1. A. Abad, S.C. Cardona, J.I. Torregrosa, F. López, and J. Navarro-Laboulais, *Flow analysis deconvolution for kinetic information reconstruction*, Journal of Mathematical Chemistry, Vol. 38 (2005)
2. *Dorfman, K.D, Taylor-Aris Dispersion in a Microfluidic Networks. Massachusetts Institute of Technology. Department of Chemical Engineering, USA (2001).*
3. *Ruzicka. J, Hansen E, Flow injection analysis. 1. New concept of fast continuous flow analysis. Anal. Chim. 78-145. (1975).*
4. *Ruzicka. J, Hansen. E, Mosbaek. E, Krug F, Exchange of comments pumping pressure and reagent consumption in flow injection analysis. Anal. Chem. 49 (1977).*
5. *Chang HK. Mechanism of gas transport during ventilation by high-frequency oscillation. J Appl Physiol 1984;56:553-63*
6. G. K. Batchelor. An Introduction to Fluid Dynamics. Cambridge University Press, (1970).
7. Boyce di Prima, Ecuaciones diferenciales y problemas con valores en la frontera. Limusa Wiley. (2007).

8. **M. N. Bernardo, Control y Automatización de Procesos, Escuela Superior de Ingeniería de Sistemas, UNPRG, Perú. (2001)**
9. A. Rosas, I. Herrera, El número de Péclét y su significación en la modelación de transporte difusivo de contaminantes, Instituto de Geofísica UNAM. (2007)
10. E. L. Cussler, Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems, Cambridge University Press, Cambridge, England, 1985, p. 76.
11. Edward, W. Ng and Murray, Geller. ***A Table of Integrals of the Error Functions.*** Journal of Research of the National Bureau of Standards-B. Mathematical Sciences. NIST. (1969)
12. Tikhonov, A. N. And Arsenin, V. Y. Solution of Ill-Posed Problems, Winston Publishers, Washington D. C. (1977).
13. A. Abad et al., Proceedings of the 15th International Congress of Chemical and Process Engineering, Czech Republic, Prague. (2002)
14. Eronini, U. E. ***Dinámica de sistemas y control***, México, Thomson Learning, (2001).
15. Katsuhiko O. ***Ingeniería de control moderna***, Cuarta edición, México. Prentice Hall, (2003).

16. James, R. W. *Fundamentos de transferencia de calor y masa*, Limusa, primera edición. (2002)
17. R.L. Burden, J. Douglas Faires, *Análisis Numérico*, Grupo Editorial Iberoamericana, México, (1985).
18. Cañizares, M. M., *Análisis en flujo: herramienta clave para la automatización analítica*. Journal of Mexican chemical Society, Vol. 46 (2002).
19. Ruel, V. Ch., *Operational Mathematics*, Second edition, McGrawHill. Toronto. (1958)
20. Pafko, W. *Chemical Engineering Then & Now*. Royal Australian Chemical Institute. Volume 67, Number 6. July (2000). (p. 17-22)
21. *R.B. Bird, W.E. Stewart, E.N. Lightfoot. Bird. Fenómenos de Transporte*. John Wiley. Segunda edición. (2002)

9. APENDICES

(Matlab)

```
%inicio rutina calculo de descomposicion de valores singulares%
clc, clear all;
F=[valores de matriz de perturbaciones]
%vector de respuestas en el primer intervalo%
R=[0;0;0;0.6;1.3;1.55;1.6;1.6;1.6;1.6;1.6;1.55;1.35;1;0.67;0.4;0.2;0.05;0.0
05;0;0];
P=[1;1;1;1;1;1;1;1;1;1;1;1;1;1;1;1;1;1;1;1];
%creacion de matrices U W y V de valores singulares%
[U,W,V]=svd(F);
%vector de valores
singulares%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%
O=W*P;
%comprobacion de valores singulares B=F
    B=U*W*V';
    dd=det(B);
    ff=det(F);
    hh=ff-dd;
%inverso de matriz de valores singulares
C=inv(W);
%comprobacion de valores singulares K=F^-1%
K=V*inv(W)*U';
G=F-K;
xx=det(K);
zz=det(F);
%%%%%%%%%% GENERACION DE
VALORES DE DELTA S %%
S=V*inv(W)*U'*R;
%%%%%%%%E=valores de respuesta
reconstruidos%%%%%%%%%%
E=F*S;
t=[0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 110 120 130 140 150 160 170 180 190
```

```
200];
```

```
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%  
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%  
%GRAFICAS%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%  
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
```

```
plot(t,S);  
xlabel('t'), ylabel('S')  
title('valores perturbacion')
```

```
figure;  
plot(t,O,'r')  
xlabel('t'), ylabel('wi')  
title('valores singulares')
```

```
figure;  
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%  
%%
```

```
%calculo de coeficientes deltaSlambda-metodo de transpuestas
```

```
Lambda=1.0e+6;  
SI=((F'*F+Lambda*eye(21,21))*eye(21,21))^-1)*(F'*R);  
xlswrite('21_Slambda.xlsx',SI,'SI','A1');
```

```
plot(t,SI);  
xlabel('t'), ylabel('SI')  
title('dSI-metodo transpuesto')
```

```
figure;
```

```
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%  
%%
```

```
%calculo de coeficientes con deltaS asterisco
```

```
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
```

```
%FUNCION PARA ENCONTRARA EL VALOR MINIMO DE
```

```
LAMBDA%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
```

```
Sa=[1.0e-30; 1.0e-30; 1.0e-30; 1.0e-30; 1.0e-30; 1.0e-30; 1.0e-30; 1.0e-  
30; 1.0e-30; 1.0e-30; 1.0e-30; 1.0e-30; 1.0e-30; 1.0e-30; 1.0e-30; 1.0e-  
30; 1.0e-30; 1.0e-30; 1.0e-30; 1.0e-30];
```

```
L0=0; Lf=300; %valores de lambda
```

```
np=100; %numero de particiones de lambda
```

```

L=linspace(L0,Lf,np);
for i=1:np
    Sla(i)=(norm(F*S-R))^2+(L(i)^2)*(norm(eye(21,21)*(S-Sa)))^2;
end
tt=[L'];
aa=[Sla'];

%%vectores%%
Lx=log(eye(21,21)*(S-Sa));
Ly=log((F*S-R));
plot(Lx,Ly)
xlabel('log(dS-dS*)', ylabel('log(F*dS-R)')
title('CURVA L')

%%EXTENSIONES%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
xlswrite('21_matriz_w.xlsx',W,'inv sing','A1');
xlswrite('21_invF.xlsx',K,'inversa de F','A1');
xlswrite('21_dS.xlsx',S,'delta S','A1');
xlswrite('21_R.xlsx',E,'respuestas','A1');
xlswrite('21_vector_val_sing.xlsx',O,'wi','A1');
xlswrite('21_vectoresCurvaLx.xlsx',Lx,'Lx','A1');
xlswrite('21_vectoresCurvaLy.xlsx',Ly,'Ly','A1');
xlswrite('21_Sla.xlsx',Sla,'Sla','A1');

```