



ANÁLISIS DE SISTEMAS DE
TRANSPORTE EN EL DOMINIO DE
LA FRECUENCIA

En México, D.F., se presentaron a las 15:00 horas del día 28 del mes de febrero del año 2012 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana los suscritos miembros del jurado:

DR. JESUS ALBERTO OCHOA TAPIA
DR. BASILIO DEL MURO CUELLAR
DR. JOSE DE JESUS ALVAREZ RAMIREZ

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron para proceder al Examen de Grado cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS (INGENIERIA QUIMICA)

DE: ANDRES AUGUSTO GRANADOS FOCIL



Andrés A. Granados Focil
ANDRÉS AUGUSTO GRANADOS FOCIL
ALUMNO

y de acuerdo con el artículo 78 fracción III del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

Aprobar

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

REVISÓ

LIC. JULIO CÉSAR DE LARA ISASSI
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. JOSE ANTONIO DE LOS REYES
HEREDIA

PRESIDENTE

DR. JESUS ALBERTO OCHOA TAPIA

VOCAL

DR. BASILIO DEL MURO CUELLAR

SECRETARIO

DR. JOSE DE JESUS ALVAREZ RAMIREZ

**ANÁLISIS DE SISTEMAS DE TRANSPORTE
EN EL DOMINIO DE LA FRECUENCIA**

Tesis que presenta

ANDRES AUGUSTO GRANADOS FOCIL

Para la obtención del grado de

MAESTRO EN INGENIERIA QUIMICA

Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa
División de Ciencias Básicas e Ingeniería
Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica

Título:

**Análisis de sistemas de transporte
en el dominio de la frecuencia**

Tesis que presenta

ANDRES AUGUSTO GRANADOS FOCIL

Para la obtención del grado de

MAESTRO EN INGENIERIA QUIMICA

Asesor:

Dr. José de Jesús Álvarez Ramírez

Resumen

En este trabajo se evalúan dos métodos para resolver problemas de transporte y reacción química sujetos a perturbaciones dinámicas, es decir, en el dominio de la frecuencia. Los métodos son: i) Respuesta en frecuencia (RF) y ii) Balance en primeros armónicos (BPH).

Respuesta en frecuencia

La evaluación del método de respuesta en frecuencia se realiza con el fin de explorar el efecto que tiene la difusión anómala dentro de una pastilla catalítica sobre el factor de efectividad para los tres tipos típicos de geometría (rectangular, cilíndrica, y esférica). Por medio de la transformada de Fourier (dominio en la frecuencia) se consideran las variaciones del tiempo, obteniendo un factor de efectividad dinámico (FED). El FED puede calcularse fácilmente a partir de las expresiones del FE no dinámico al introducir un módulo de Thiele complejo. Cuando se considera el modelo con difusión anómala se presentan dos procesos: i) Subdifusión $0 < \alpha < 1$ y ii) Superdifusión $1 < \alpha < 2$. El proceso subdifusivo perjudica al FED con respecto a la ecuación constitutiva de Cattaneo pero siendo favorable para ciertos valores del exponente anómalo α con respecto a su contraparte estacionaria. En el caso de la superdifusión a medida que se aumenta α se disminuye la resistencia al transporte interno, obteniendo un valor máximo del FED a diferentes valores de las frecuencias. Los comportamientos del FED difieren con su geometría en el caso de la superdifusión.

Balance de primeros armónicos

El método aproximado de primeros armónicos se realiza para analizar el desempeño del tiempo promedio de las no-linealidades en la operación periódica de: i) Un bioreactor continuo y ii) Un fluido no-Newtoniano a través de un tubo circular. El método está basado en aproximar las no linealidades por medio de los primeros armónicos de las series de Fourier y llevando a cabo el balance de primeros armónicos en la dinámica del

sistema. La aplicación de este procedimiento da como resultado un conjunto de ecuaciones no lineales que pueden ser resueltas numéricamente para obtener los tiempos promedio de los parámetros de la respuesta del sistema. i) Se abordó primero el caso de un bioreactor continuo con variantes en la velocidad de reacción tipo Monod para ilustrar la aplicación y precisión del método de primeros armónicos. Los resultados numéricos mostraron la habilidad de proponer la aproximación para dar una simple y precisa descripción de los efectos provocados por la operación periódica. La ganancia en la producción de la biomasa que se compara con el caso no forzado, depende de la función del rendimiento así como de la amplitud y la frecuencia de la señal forzada. ii) Para el caso del fluido newtoniano se analizó el caudal a través de un tubo circular, donde las características reológicas están regidas por la ecuación de Maxwell-Ostwald. El caudal mostró una mejora cuando el fluido es pseudoplástico ($n < 1$) y perjudicial al tratarse de un fluido dilatante ($n > 1$), en donde el efecto de las no linealidades es amortiguado al aumentar el número de Reynolds. La ganancia o deterioro del caudal dependen de la amplitud y la frecuencia.

ÍNDICE

Capítulo 1 Introducción

1.1 Motivación	2
1.2 Objetivos	3
1.2.1 Objetivo General	3
1.2.2 Objetivos Particulares	3
1.3 Estructura de la tesis	4

Capítulo 2 Respuesta en Frecuencia

2.1 Factor de efectividad de pastillas catalíticas con difusión anómala	6
2.2 Antecedentes	6
2.3 Concepto del factor de efectividad dinámico	10
2.3.1 Concepto clásico del FE	10
2.3.2 Concepto formal del FE	12
2.3.3 FE en condiciones dinámicas	13
2.3.4 Calculo del FED	15
2.4 Ecuación de Cattaneo de orden entero	17
2.5 Ecuación fraccional de Cattaneo	19
2.5.1 Resultados	22
2.5.1.1 <i>Subdifusión</i> $0 < \alpha < 1$	22
2.5.1.2 <i>Superdifusión</i> $1 < \alpha < 2$	28

Capítulo 3 Método de primero harmónicos

3.1 Análisis de la operación periódica de un Bioreactor	34
3.1.1 Antecedentes	34
3.1.2 Planteamiento del problema	36
3.1.3 Operación periódica	37
3.1.4 Balance de primeros harmónicos	37
3.1.5 Resultados	42
3.1.5.1 Rendimiento constante	42
3.1.5.2 Rendimiento no constante	45
3.1.5.3 Ciclo limite	47
3.2 Operación periódica para fluidos no newtonianos	50
3.2.1 Antecedentes	50
3.2.2 Definición del problema	49
3.2.3 Operación periódica	51
3.2.4 Balance de primeros harmónicos	52
3.2.5 Resultados	55
3.2.5.1 Ley de potencia	55
3.2.5.1 Ley de Maxwell-Ostwald	56

Capítulo 4 Conclusiones

4.1 Respuesta en Frecuencia	61
4.1.1 Factor de efectividad de pastillas catalíticas con difusión anómala	61

4.2 Balance de primeros armónicos	62
4.2.1 Análisis de la operación periódica de un Bioreactor	62
4.2.2 Operación periódica para fluidos no newtonianos	63
Bibliografía	64

Capítulo 1

Introducción

1.1 Motivación

Los fenómenos de transporte (FT) son caracterizados por el acoplamiento de reacciones químicas o bioquímicas con procesos de transporte (difusión, convección, dispersión) y son ampliamente estudiados en diversos campos de la ciencia y de la ingeniería para describir fenómenos no lineales, tales como excitabilidad, biestabilidad, periodicidad, caos o formación de patrones espacio-temporales (Walleczek, 2000). En la ingeniería química, los FT describen una gran gama de procesos de gran importancia industrial. Por ejemplo, reactores catalíticos de lecho empacados, reactores de lecho fluidizado (Froment y Bischoff, 1990), columnas de destilación y absorción reactiva, el transporte de partículas (Aris, 1975; Sheintuch, 1996), diseño de operaciones unitarias (Geankoplis, 2003), entre otros.

Debido a su simplicidad, en la industria, muchos procesos se operan en el estado estacionario. Sin embargo, se ha demostrado que la producción puede mejorarse mediante la operación periódica, es decir, al manipular las variables de operación del proceso (concentración de entrada, presión, temperatura). Con lo que es posible incrementar la producción al mejorar el desempeño de los equipos (Silverston y col., 1987).

Los modelos que describen el comportamiento dinámico de los procesos de transporte son descritos mediante ecuaciones diferenciales parciales (EDP). Los métodos de solución de las EDP se pueden dividir en métodos analíticos y métodos numéricos. Los métodos analíticos están restringidos a la solución de problemas lineales, problemas no lineales específicos, con coeficientes constantes y variables de poca complejidad. Sin embargo, la gran mayoría de los problemas físicos que se abordan en la ingeniería, en el sentido práctico industrial, son modelados con ecuaciones no lineales, donde el uso de los métodos analíticos está limitado. Una alternativa para mejorar los procesos industriales es el diseño de estrategias de control y optimización, sin embargo, la aplicación directa en los procesos reales puede llegar a ser muy costosa (Morari y Zafiriou, 1989; Luyben, 1990). Por lo tanto, es fundamental desarrollar nuevas técnicas que permitan una estimación rápida y eficiente de los procesos de transporte.

Por otro lado, recientemente se ha demostrado que el análisis en el dominio de la frecuencia, a través del uso de la transformada de Fourier provee una buena estimación de los fenómenos de transporte (Álvarez-Ramírez y col., 2005). Otro método que permite una estimación rápida y confiable, de manera cualitativa, es el balance de primeros armónicos, el cual permite usar técnicas numéricas sencillas (Newton-Raphson), dando una buena estimación de la física de los procesos (Hernández-Martínez y col., 2011).

Dados los resultados reportados por Álvarez-Ramírez y col. (2005) y Hernández-Martínez y col. (2011), es posible aplicar las metodologías a sistemas más complicados y obtener una mejor descripción de los fenómenos físicos de los procesos.

1.2 Objetivo

1.2.1 Objetivo General

Estudiar los métodos de respuesta en frecuencia en el espacio de Fourier y balance de primeros armónicos que proporcionen información acerca del sistema que ayude a comprender mejor los fenómenos físicos que se llevan a cabo en las interacciones reacción-transporte bajo los efectos de perturbación dinámica de manera rápida y confiable en el dominio de la frecuencia.

1.2.3 Objetivos Particulares

- Estudiar el efecto de la respuesta en frecuencia para un sistema lineal de reacción-difusión de orden fraccional, considerando diferentes geometrías.
- Evaluar el método de primeros armónicos basado en las bases de Fourier en diferentes sistemas dinámicos no lineales y comparar con la simulación directa.
- Explorar la aplicación del método de primeros armónicos para determinar el desempeño de un bioreactor continuo con el término reactivo no lineal.

- Extender el método del balance de primeros armónicos a un sistema más complicado, como es: Determinar la velocidad volumétrica (caudal) para fluidos no-newtonianos a través de un tubo circular.

1.3 Estructura de la tesis

En el Capítulo 2 se presenta la metodología para la solución del factor de efectividad mediante la respuesta en frecuencia en el dominio de Fourier para el sistema de reacción-difusión de orden fraccional con coeficiente de difusión constante, para sistemas ortogonales típicos: coordenadas rectangulares, cilíndricas y esféricas. En este caso se considera condiciones de frontera tipo Dirichlet.

En el Capítulo 3 se describe el desarrollo del método del balance de primeros armónicos para ilustrar: (i) el desempeño de un bioreactor continuo y (ii) determinar el caudal para un fluido no-newtoniano. Los resultados son comparados frente al método numérico de diferencias finitas.

Finalmente en el Capítulo 4 se presentan las conclusiones generales.

Capítulo II
Respuesta en
Frecuencia

2.1 Factor de efectividad de pastillas catalíticas con difusión anómala

2.2 Antecedentes

En la mayoría de los sistemas de reacción heterogéneos que involucran reacciones químicas catalizadas, se busca que las partículas catalíticas sean lo suficientemente grandes para minimizar la caída de presión en un lecho empacado, de tal manera que la resistencia a la transferencia de masa intrapartícula es significativa. Los balances de masa y energía que describen al proceso de reacción-difusión involucran modelos de parámetros distribuidos (ej. ecuaciones con derivadas parciales) tanto para el fluido como para la partícula. A pesar de tener una exactitud bastante buena, estos tipos de modelos no son muy usados para el diseño y/o simulación de procesos debido a la dificultad para encontrar una solución de bajo costo computacional. Por ejemplo, la carga excesiva computacional puede ocurrir dentro del sistema de optimización donde el modelo de la partícula catalítica se debe resolver en cada prueba de optimización. Para evitar el inconveniente de resolver el modelo de la partícula se utiliza el concepto de factor de efectividad (FE). De hecho, el FE reduce la dimensionalidad del modelo del reactor heterogéneo, y así, obtener más fácilmente la solución. La idea es expresar la velocidad de reacción en la partícula catalítica bajo las condiciones de la superficie o del seno de la fase fluida externa multiplicada por el FE. El FE aporta cierta información sobre la efectividad de una sola partícula. El concepto utilizado del factor de efectividad hasta el momento se refiere a las condiciones no dinámicas.

El enfoque convencional que se utiliza en el desarrollo de un reactor químico es determinar el diseño óptimo en el estado estacionario. Algunas veces las alimentaciones al reactor varían con el tiempo, pero el análisis del estado estacionario solo considera los valores promedio de estas variables. Por lo que se diseña un sistema de control para compensar los efectos en las variaciones de las entradas. De esta manera, el reactor controlado es forzado a mantener constante el efluente del reactor cercano a las condiciones óptimas al estado estacionario. Por supuesto, el producto final deberá satisfacer ciertas especificaciones (Silveston y col., 1995).

Ciertamente, las reacciones catalíticas que están bajo los cambios de composiciones en la alimentación o cambios en la temperatura, exhiben un aumento en la rapidez de formación del producto el cual excede la rapidez al estado estacionario. Sin embargo, si el producto debe cumplir ciertas especificaciones, no se permite operar en estado transitorio (Bailey, 1974).

En la industria química, la operación periódica está bastante generalizada. Una operación que es esencialmente periódica es, cuando los catalizadores pierden su actividad con el tiempo debido al envenenamiento o saturación de los productos no deseados y como consecuencia se busca la regeneración de la actividad de dicho catalizador. Cuando el periodo es largo el sistema catalítico puede suponerse en estado estacionario en cualquier punto del tiempo, mientras que en otros casos el periodo es pequeño en donde ocurren las reacciones químicas y procesos de transporte en competencia.

En varios estudios (Silveston, 1987; Bailey, 1974; Rougea y col., 2001) se ha demostrado que la operación continua de los reactores químicos en estado no estacionario o en operación periódica puede llevar a un incremento en la selectividad, conversión, productividad y en el desempeño del reactor comparado con la operación óptima en condiciones dinámicas (Silveston y col., 1995). Las variables que se introducen bajo la operación periódica son la frecuencia, la fase y la amplitud. La duración del ciclo óptimo depende de la cinética de la reacción y puede estar en el rango de una fracción de segundo hasta horas (Bailey, 1974).

Por ejemplo, investigaciones sobre reactores de lecho percolador y síntesis de Fisher-Tropsch mostraron mejoras en el desempeño del sistema catalítico con condiciones dinámicas. Silveston y col. (1995), examinaron la operación periódica del flujo en un reactor de lecho percolador para la oxidación del dióxido de sulfuro sobre carbón activado en presencia de agua. La relevancia de esta contribución fue que, bajo operaciones periódicas se puede mejorar el desempeño en el lecho percolador en donde la transferencia de masa entre la fase gas y la superficie catalítica afecta de manera significativa la velocidad de reacción global. Los flujos pulsantes son usados para

incrementar la rapidez en la transferencia de masa en columnas de extracción. La misma idea se ha propuesto para la separación en columnas de destilación. Gulari y col. (1995) revisaron los resultados de las investigaciones para la oxidación catalítica del monóxido de carbono, mostrando una mejora en el desempeño del sistema catalítico con perturbaciones periódicas. Basado en la misma idea de perturbaciones periódicas, se ha explorado la eficiencia del sistema reacción-difusión dentro del contexto de los dispositivos de conversión de la energía electroquímica.

Por lo tanto, en base a lo anterior, es necesario modificar el concepto del FE que incluya a las condiciones dinámicas. Este nuevo concepto del factor de efectividad dinámico (FED) ha sido trabajado por Álvarez-Ramírez y col. (2005) para medir el desempeño de una partícula catalítica. En principio, el uso del concepto del FED debe poder analizar el mejoramiento o deterioración del desempeño del sistema reacción-difusión frente a las perturbaciones dinámicas. Por ejemplo, un buen uso del FED sería el evaluar la efectividad de una sola partícula catalítica cuando las condiciones a la superficie o en el seno de la fase fluida externa varían periódicamente. Esto para modelos lineales, donde la cinética de reacción es de primer orden y de coeficientes constantes que son; el coeficiente de difusión y la constante de velocidad de reacción. Los modelos presentados por ellos son: (i) la ecuación clásica de difusión-reacción regida por la ley de Fick y (ii) la ecuación de difusión-reacción no Fickiana representada por la ley de Cattaneo-Vernotte. Encontrando que la partícula tiene un mejor desempeño, reflejado en el factor de efectividad en condiciones dinámicas.

Estos sistemas de reacción-transporte han sido ampliamente explorados en la ingeniería química para la descripción de los fenómenos naturales, aplicados a la práctica industrial. Esta descripción es realizada a través de la física del problema, planteándose en una interpretación matemática “convencional”, con lo cual se obtienen diversos modelos. Al decir, “convencional”, nos referiremos a las ecuaciones diferenciales ordinarias y parciales de orden entero en espacio-tiempo.

Los modelos matemáticos que describen a los SRT son las ecuaciones generales de transporte (EGT) que permiten conocer el comportamiento de las variables cuantitativas-cualitativas, como son la velocidad del fluido, temperatura y concentración de la(s) especie(s).

Los modelos de transporte en su mayoría contienen ciertas suposiciones, las cuales restringen su empleo. La hipótesis fundamental detrás del modelo de reacción-difusión es que los mecanismos de transporte tienen propiedades constitutivas. Cuando estos no logran capturar toda la información deseada del proceso surgen nuevas propuestas, a menudo más complicadas para resolver el problema.

Durante las últimas tres décadas el tema de cálculo fraccional (esto es, cálculo integral y diferencial de orden arbitrario real o complejo) ha ganado una considerable popularidad e importancia, debido a que ha demostrado numerosas aplicaciones en los campos de la ciencia e ingeniería.

Las ecuaciones de reacción-difusión (RD) no lineales han encontrado numerosas aplicaciones en la formación de patrones en las diferentes ramas de la biología, química y física. Estas ecuaciones se han aplicado también a muchos otros problemas y han resultado atractivos en las comunidades científicas.

El propósito principal de investigar las ecuaciones de difusión de orden fraccional es describir el fenómeno de la difusión anómala en los procesos de transporte a través de sistemas complejos y/o desordenados y las ecuaciones cinéticas fraccionales que han resultado especialmente útiles en el contexto de la lenta difusión anómala.

Los sistemas complejos y el análisis de sus propiedades estructurales y dinámicas se han establecido en la agenda de la física. Estas "estructuras con variaciones" se caracterizan por (i) una gran diversidad de unidades elementales, (ii) las interacciones fuertes entre las unidades, o (iii) una evolución no previsible o anómala en el transcurso del tiempo. Los sistemas complejos y su estudio desempeñan un papel dominante en las ciencias exactas y naturales, que abarcan una gran riqueza de los sistemas, tales como

cristales líquidos, polímeros, proteínas, biopolímeros, organismos o incluso los ecosistemas. En general, la evolución temporal de, y dentro de estos sistemas se desvía de las leyes “estándares”. Con el desarrollo de experimentos más precisos, o la combinación de diferentes técnicas experimentales, estas desviaciones se han vuelto más prominentes, como el acceso a datos más concluyentes.

2.3 Concepto del factor de efectividad dinámico

El concepto del FED está basado en la extensión del factor clásico en condiciones no dinámicas. Ya que se está familiarizado con los conceptos fundamentales para el cálculo del FE para los casos generales, se requiere las soluciones analíticas para los procesos de reacción-difusión. En lo siguiente, se considerara procesos simples de reacción-difusión isotérmicos que conduzcan a ecuaciones diferenciales lineales.

2.3.1 Concepto clásico del FE

Con el fin de recordar el concepto clásico del FE, y posteriormente extenderlo al caso dinámico, se considera una partícula catalítica isotérmica en donde se lleva a cabo una reacción de primer orden. Para una geometría general, suponiendo un coeficiente de difusividad constante dominado por el mecanismo de difusión Fickiana,

$$\vec{J} = -D\vec{\nabla}C \quad (2.1)$$

el modelo no dinámico que representa al sistema de reacción-difusión unidireccional radial para un partícula porosa homogénea con coeficientes de transporte efectivos y en estado estacionario es el siguiente:

$$D \frac{1}{r^m} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^m \frac{\partial C}{\partial r} \right) = k C \quad (2.2)$$

donde D es el coeficiente de difusión, C es la concentración molar del reactivo, k la constante de la velocidad de reacción y m lo denotaremos el índice geométrico que define al sistema coordenado de la partícula catalítica, de manera que, en una placa $m = 0$, en un

cilindro $m=1$ y para una esfera $m=2$. La ecuación diferencial ordinaria (2.1) está sujeta a las siguientes condiciones de frontera:

$$\text{en } r = 0 \quad \frac{\partial C}{\partial r} = 0 \quad (2.3)$$

$$\text{en } r = R_p \quad C = C_s \quad (2.4)$$

siendo C_s el valor de la concentración en la superficie externa de la partícula, la cual es constante y conocida, R_p es el radio de la partícula. La ecuación (2.1) tiene una única solución $C(r)$ que satisface las condiciones de frontera [Ecs. (2.3)-(2.4)].

Para poder observar los cambios de la concentración con respecto a los coeficientes de transporte (difusión y reacción) se proponen los siguientes cambios de variables adimensionales en las ecuaciones (2.2), (2.3) y (2.4).

$$\Phi^2 = \frac{kR_p^2}{D}; U = \frac{C}{C_s}; \xi = \frac{r}{R_p} \quad (2.5)$$

Donde Φ^2 es el modulo de Thiele, el cual permite conocer la relación que existe entre la velocidad de reacción y el transporte difusivo, L es la longitud característica que depende del tipo de geometría. Ahora la ecuación diferencial y las condiciones de frontera pueden reescribirse de la forma adimensional siguiente:

$$\frac{1}{\xi^m} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi^m \frac{\partial U}{\partial \xi} \right) = \Phi^2 U \quad (2.6)$$

$$\text{En } \xi = 0 \quad \frac{\partial U}{\partial \xi} = 0 \quad (2.7)$$

$$\text{En } \xi = 1 \quad U = 1 \quad (2.8)$$

2.3.2 Concepto formal del Factor de efectividad

Cuando la reacción en las paredes de los poros ocurre simultáneamente con la difusión, el proceso no es estrictamente consecutivo de uno solo, y ambos fenómenos deben ser considerados. El parámetro que mide la reacción global con respecto a lo que reacciona en la superficie es el factor de efectividad, η . Siendo el factor de efectividad no dinámico (FED) definido en su forma adimensional como

$$\eta = \frac{\text{Lo que reacciona en toda la partícula}}{\text{Lo que reacciona en la superficie externa}} \quad (2.9)$$

$$= \frac{\int_0^1 \xi^m \Phi^2 U(\xi) d\xi}{\int_0^1 \xi^m \Phi^2 U(1) d\xi} = \frac{(m+1)}{\Phi^2 U(1)} \int_0^1 \xi^m \Phi^2 U(\xi) d\xi$$

Ya que la velocidad de reacción del reactivo es lineal, se puede obtener expresiones analíticas para η , mediante la integración de la solución de $U(\xi)$ de acuerdo con la ecuación (2.9). El FE depende únicamente del modulo de Thiele Φ . Para los tres tipos típicos de geometría de la pastilla, se tienen las siguientes expresiones (Aris, 1975):

$$\text{para } m=0 \quad \eta = \frac{\text{Tanh}(\Phi)}{\Phi} \quad (2.10)$$

$$\text{para } m=1 \quad \eta = \frac{2 I_1(\Phi)}{\Phi I_0(\Phi)} \quad (2.11)$$

$$\text{para } m=2 \quad \eta = \frac{3}{\Phi} \left(\frac{1}{\text{Tanh}(\Phi)} - \frac{1}{\Phi} \right) \quad (2.12)$$

donde I_1 y I_0 son las funciones de Bessel modificadas de primer y segundo orden del primer tipo, respectivamente. Los perfiles del factor de efectividad se presentan en la figura 2.1.

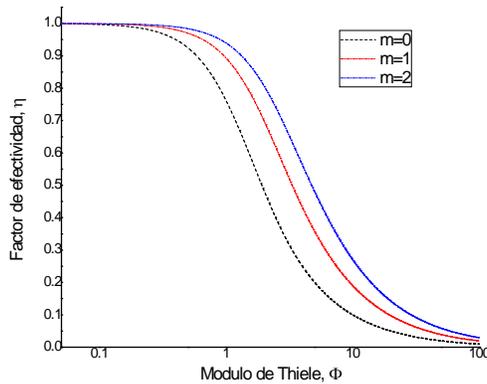


Figura 2.1. Factores de efectividad para la placa ($m=0$), cilindro ($m=1$) y esfera ($m=2$).

En principio, para calcular la velocidad de reacción global proporcionada por la partícula catalítica, se debe resolver el problema al valor de la frontera [Ecuaciones (2.2)-(2.4)]. Cuando el sistema no es lineal no es posible resolver analíticamente el problema para el FE, por lo que se propone el uso de esquemas numéricos como son el método estándar del elemento finito y de diferencias finitas. Sin embargo, si el cálculo se hace iterativamente, como en los diseños basados en la optimización, entonces se introduce una carga computacional excesiva. Para el análisis, el FE proporciona información del espacio efectivo para que se lleve a cabo la reacción en la partícula catalítica. Por ejemplo, valores pequeños del FE indica que solo una reducida fracción de la partícula está actuando como superficie reactiva.

2.3.3 Factor de efectividad en condiciones dinámicas

Debido a que los procesos industriales están sujetos a perturbaciones dinámicas externas, se impone el concepto de FED para analizar estas perturbaciones en el desempeño de los sistemas reacción-difusión. Para la extensión del FE clásico a FE con condiciones dinámicas, se interpretara al FE como un factor de escalamiento entre dos funciones de velocidad de reacción.

Como una extensión del FE a condiciones dinámicas se deben conservar las siguientes características:

- Debe haber una transformación lineal entre las funciones dinámicas de las velocidades de reacción a las condiciones de frontera y las funciones dinámicas de velocidad de reacción a las condiciones de la partícula catalítica.
- Se observa al FE dinámico como un operador entre tales funciones de velocidad de reacción que deben converger de manera uniforme a la del estado estacionario.

Para introducir el concepto del FED como una transformación lineal entre las funciones dinámicas de velocidad de reacción, lo cual es similar a los métodos de modulación de la frecuencia para medir la difusión y adsorción en sólidos porosos, se toma como recurso los métodos en el dominio de Fourier. Recordando que si $f(x,t)$ es una función del tiempo, entonces su transformada de Fourier $F(x,\omega) = F[f(x,t)]$ está dada por $F(x,\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\omega it} f(x,t) dt$, donde ω es la frecuencia y i es un número complejo, $i = \sqrt{-1}$. Si $C_b(t)$ es una condición de frontera dinámica, entonces su transformada de Fourier es $C_b(\omega) = F[C_b(t)]$ y la velocidad de reacción global dinámica correspondiente a las condiciones de frontera es $R_{T,b}(\omega) = V k C_b(\omega)$. La velocidad de reacción dinámica a las condiciones de la partícula $R_T(\omega)$ se calcula como

$$R_T(\omega) = \int_D k C(x,\omega) dV \quad (2.13)$$

Donde $C(x,\omega)$ es la solución del problema al valor de la frontera. Por lo que hay que notar que $i\omega C$ es la transformada de Fourier del término de acumulación. Entonces la ecuación (2.2) en estado transitorio queda:

$$D \frac{1}{r^m} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^m \frac{\partial C}{\partial r} \right) - k C = i\omega C \quad (2.14)$$

con las condiciones de frontera

$$C(R_p, \omega) = C_b(\omega) \quad (2.15)$$

$$\frac{\partial}{\partial r}(C(0, \omega)) = 0 \quad (2.16)$$

Análogo al FE en estado estacionario, se define el FED como un operador lineal $\eta(\omega)$ que transforma la velocidad de reacción dinámica a las condiciones de la frontera $R_{T,b}(\omega)$ en la velocidad de reacción dinámica a las condiciones de la partícula $R_T(\omega)$. Es decir, el FED es un operador lineal que satisface la relación $R_T(\omega) = \eta R_{T,b}(\omega)$. Se espera que $\eta(\omega) \rightarrow \eta$ a medida que $\omega \rightarrow 0$, cuando no existen perturbaciones. El FED brinda información sobre la efectividad de la partícula catalítica sujeta a perturbaciones externas en las condiciones de superficie con las del seno del fluido (superficie/seno del fluido). No hay que dejar de notar que mientras el FE no dinámico es un número real, el FED es un número complejo para cada valor de la frecuencia.

2.3.4 Cálculo del FED

Para calcular el FED, primero se debe encontrar la solución $C(r, \omega)$ del problema al valor de la frontera (Ecuaciones (2.14)-(2.16)) y utilizarla para calcular $R_T(\omega)$. La expresión para el FED se puede obtener fácilmente de las expresiones para el FE no dinámico, notando que el problema al valor de frontera (2.14) puede verse como:

$$D \frac{1}{r^m} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^m \frac{\partial C}{\partial r} \right) - k(i\omega) C = 0 \quad (2.17)$$

Donde se agrupo el término de reacción es su parte real e imaginaria $k(i\omega) = k + i\omega$, dando a lugar una constante de velocidad de reacción compleja.

Considerando las condiciones de frontera (2.15)-(2.16) se obtienen los FED de manera similar al caso no dinámico del FE. Es necesario introducir un módulo de Thiele dinámico

$$\Psi(\omega) = \sqrt{\frac{k(i\omega)L^2}{D}} \quad (2.18)$$

Por lo tanto, si el FE no dinámico depende del modulo de Thiele, se obtiene el FED con una simple sustitución de $\Phi \rightarrow \Psi(\omega)$. El FED ahora depende del modulo de Thiele complejo. Hay que notar que cuando $\omega = 0$, $\Psi \rightarrow \Phi$, y se obtiene la convergencia deseada $\eta(0) = \eta$ en las condiciones no dinámicas. Para una geometría, la expresión que define el FED se convierte en un tipo de función universal de escalamiento que describe el factor de efectividad para cualquier sistema dinámico de reacción-difusión. En particular, cuando $k(0) = k$ se recupera el caso no dinámico.

Definiendo a $\omega_d = D / L^2$ como la frecuencia característica difusiva e introduciendo la frecuencia normalizada $\omega = \omega_N / \omega_d$, se llega al modulo de Thiele dinámico

$$\Psi(\omega_N) = \sqrt{\Phi^2 + i\omega_N} \quad (2.19)$$

De esta manera, en términos de la frecuencia normalizada, las expresiones para las diferentes geometrías para los FED, se obtiene al sustituir el modulo de Thiele Φ no dinámico por el modulo de Thiele dinámico Ψ :

$$\text{para } m=0 \quad \eta(\omega_N, \Phi) = \frac{\text{Tanh}(\Psi(\omega_N))}{\Psi(\omega_N)} \quad (2.20)$$

$$\text{para } m=1 \quad \eta(\omega_N, \Phi) = \frac{2 I_1(\Psi(\omega_N))}{\Phi I_0(\Psi(\omega_N))} \quad (2.21)$$

para $m = 2$
$$\eta(\omega_N, \Phi) = \frac{3}{\Psi(\omega_N)} \left(\frac{1}{\text{Tanh}(\Psi(\omega_N))} - \frac{1}{\Psi(\omega_N)} \right) \quad (2.22)$$

Nótese que el FED está únicamente parametrizado por el modulo de Thiele no dinámico Φ .

Hasta ahora se ha detallado la metodología de solución para el caso dinámico regido por la ley de Fick. Para este tipo de sistema de reacción-difusión Álvarez-Ramírez y col. (2005) muestran un análisis para el comportamiento Fickiano, así como para un proceso que no sigue esta ley, conocida con la ecuación de Cattaneo. A continuación se da una descripción de la importancia del uso de ecuaciones que no contienen una velocidad de propagación infinita haciendo uso de la misma ecuación de Cattaneo de orden fraccional, esto es, derivada de orden no entero.

2.4 Ecuación de Cattaneo de orden entero

Tanto el caso no dinámico así como el dinámico están dados bajo la suposición que el proceso difusivo sigue la primera ley de Fick,

$$\vec{J} = -D\vec{\nabla}C \quad (2.23)$$

Donde J es el flux de masa. La segunda ley de Fick se deriva al combinar la ecuación de continuidad con la ecuación constitutiva, obteniendo el caso dinámico sin reacción

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\nabla^2 C \quad (2.24)$$

De esta última ecuación se puede encontrar la típica solución Gaussiana (Metzler, 1997). Entonces, incluso para tiempos pequeños, existe una cantidad finita de difusión. Esto es, por lo tanto, una propiedad intrínseca de la ecuación (2.24) que supone una velocidad infinita de propagación. Esto es, matemáticamente hablando, debido al hecho de que la ecuación (2.24) es una ecuación parabólica en derivadas parciales. Para procesos de transporte de calor, Cattaneo (1958) y Vernotte (1958) propusieron una versión extendida

de la ley constitutiva para ajustar el problema de la velocidad de transferencia infinita. Usando análogamente la ecuación propuesta por Cattaneo y Vernotte para la ley de difusión no Fickiana tenemos

$$\vec{J} + t_r \frac{\partial \vec{J}}{\partial t} = -D \vec{\nabla} C \quad (2.25)$$

Donde ahora el flux se relaja, con relajaciones de los tiempos difusivos t_r , tal que $\omega_r = t_r^{-1}$ puede ser visto como la relajación de la frecuencia. Consecuentemente, la velocidad de propagación es finita, nombrada $v = (D/t_r)^{-1/2}$. Nótese que en el límite de difusión $t_r \rightarrow 0$, es decir cuando la velocidad es infinita ($\omega_r \rightarrow \infty$) la ecuación (2.24) se reduce a la primera ley de Fick. La ecuación (2.25) es un tipo de ecuación de onda amortiguada hiperbólica o también llamada ecuación del telégrafo.

Las aplicaciones de la ecuación de Cattaneo en la ciencia son, debido a su carácter hiperbólico, ampliamente difundidas. La ecuación (2.25) es una generalización para las ecuaciones de calor (Ley de Fourier) y la ecuación de difusión (Ley de Fick). Algunas de las tantas aplicaciones de la ecuación de Cattaneo se dan en la termodinámica irreversible, en la transferencia por convección de Bénard, en modelos cosmológicos, en choques de ondas en conductores rígidos, o en la teoría de difusión en sólidos cristalinos. Estadísticamente, la ecuación de Cattaneo puede derivarse explícitamente de la ecuación de Boltzman y por lo tanto aplicarse a las ecuaciones hidrodinámicas (Kaminski, 1990).

Bajo las suposiciones que llevaron a la ecuación (2.1) de reacción-difusión, el balance de masa está dado por,

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J} - kC \quad (2.26)$$

Tomando la segunda derivada de la ecuación (2.26) y sabiendo que

$$\frac{\partial}{\partial t}(\nabla \cdot \mathbf{J}) = \nabla \cdot \frac{\partial \mathbf{J}}{\partial t} \quad (2.27)$$

es posible obtener la siguiente expresión que permitan conocer las concentraciones dinámicas

$$t_r \frac{\partial^2 C}{\partial t^2} + (1 + t_{N,r} \Phi^2) \frac{\partial C}{\partial t} = D \nabla^2 C - kC \quad (2.28)$$

donde $t_{N,r} = t_r \omega_d$ es el tiempo de relajación normalizado. Cuando se obtiene el caso en que la velocidad de propagación es infinita $t_r = 0$, la ecuación (2.28) se reduce a la ecuación típica de reacción y difusión.

2.5 Ecuación fraccional de Cattaneo

Por ahora se ha tratado de describir los procesos difusivos seguidos por: (i) La ley de Fick y (ii) La ley de Cattaneo. Ambos modelos fueron considerados con dinámicas de relajación de orden entero. Sin embargo, para varios experimentos y consideraciones teóricas se sabe que, en varias situaciones de interés físico, los procesos difusivos se comportan de manera anómala. Esta anomalía da como resultado ecuaciones de difusión de orden fraccional que se manifiestan en el desplazamiento cuadrático medio (PSD) de la forma

$$\langle x^2 \rangle \approx t^\alpha \quad (2.29)$$

que se desvía del comportamiento lineal estándar. Donde α es el exponente de difusión anómala, cuando $0 < \alpha < 1$ corresponde a la subdifusión y $1 < \alpha < 2$ a la superdifusión.

La primera versión de la ecuación fraccional de Cattaneo fue formulada por Nonnenmacher T. F. (1989). Este tipo de ecuación reproduce las características que se derivan de la extensión de otros esquemas como en la trayectoria aleatoria en tiempo continuo (CTRW) o el concepto no-local del flux. El esquema CTRW, por ejemplo, es un modelo estocástico que describe el fenómeno difusivo, donde las trayectorias aleatorias,

representan movimientos moleculares, que tienen saltos de longitud L entre periodos de espera de duración t , L y t están dados a cada paso con la distribución de la ley de potencia. Los tiempos de espera se pueden deber a, por ejemplo, la evasión de obstáculos o en atrapar sitios como en la difusión de electrones. Este modelo ha sido exitosamente usado para tomar en cuenta la dispersión anómala en materiales amorfos o en la difusión turbulenta en el plasma y otra cantidad de aplicaciones.

La ecuación fraccional de Cattaneo se obtiene de forma análoga a su versión de orden entero. Se toma la deriva fraccional de orden α en la ecuación que describe al balance de masa y se combina con la ecuación de Cattaneo-Vernotte para llegar a,

$$t_r^\alpha \frac{\partial^{\alpha+1} C}{\partial t^{\alpha+1}} + t_{N,r}^\alpha \Phi^2 \frac{\partial^\alpha C}{\partial t^\alpha} + \frac{\partial C}{\partial t} = D \nabla^2 C - kC \quad (2.30)$$

Cuando el tiempo de relajación es igual a cero, se recupera la ecuación clásica de reacción-difusión,

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \nabla^2 C - kC \quad (2.31)$$

Similarmente a la ecuación (2.27), se escribe la ecuación (2.30) en el espacio de Fourier como,

$$D \nabla^2 C - k(i\omega)C = 0 \quad (2.32)$$

donde la nueva constante de velocidad de reacción compleja $k(i\omega)$ está definida como

$$k(i\omega) = k + t_r^\alpha (i\omega)^{\alpha+1} + t_{N,r}^\alpha \Phi^2 (i\omega)^\alpha + (i\omega) \quad (2.33)$$

El modulo de Thiele $\Psi(\omega)$ ahora se expresa como,

$$\Psi(\omega) = \sqrt{(\Phi^2) + i^{\alpha+1} (t_{N,r}^\alpha \omega_N^{\alpha+1}) + i^\alpha (t_{N,r}^\alpha \Phi^2 \omega_N^\alpha) + i(\omega_n)} \quad (2.34)$$

Como se muestra en la ecuación (2.34), el modulo dinámico $\Psi(\omega)$ tiene un parámetro adicional con respecto al caso de la ley de Cattaneo clásica, este es, el exponente de difusión α . De la misma forma, el FED sigue siendo una función de la frecuencia ω ,

$$\eta(\omega_N, \Phi, t_{N,r}, \alpha) = f(\Psi(\omega)) \quad (2.35)$$

y $\eta(\omega_N, \Phi, t_{N,r}, \alpha)$ esta dado por la ecuaciones [(2.32)-(2.34)] para las distintas geometrías de la partícula. Al igual que su contraparte entera, se tiene que:

- Cuando $t_{N,r} = 0$, se obtiene el FED para la ley de Fick (mismo para Cattaneo entera)
- Cuando $t_{N,r} = \omega_N = 0$, al ecuación que define a $\eta(\omega_N, \Phi, t_{N,r}, \alpha)$ se reduce al clásico FE no dinámico.

La variación del nuevo modelo fraccional se presenta en α ,

- Si $\alpha \rightarrow 0$, se tiende al caso dinámico establecido por la ley de Fick con un incremento en el modulo de Thiele

$$\Psi(\omega) \rightarrow \sqrt{2} \left(\sqrt{(\Phi^2) + i(\omega_N)} \right) \quad (2.36)$$

- Si $\alpha = 1$, el FED se calcula en el caso de la ley de Cattaneo entera. Cuando se incrementa el valor de Φ y $t_{N,r}$ también se incrementa el valor de la parte real e imaginaria.

$$\Psi(\omega) = \sqrt{(\Phi^2 - t_{N,r}^2 \omega_N^2) + i(1 + t_{N,r} \Phi^2) \omega_N} \quad (2.37)$$

- Si $\alpha \rightarrow 2$, se tiene el caso límite de la superdifusión que muestra el siguiente comportamiento del modulo de Thiele $\Psi(\omega)$

$$\begin{aligned} \Psi(\omega) &\rightarrow \sqrt{(\Phi^2) + i^3(t_{N,r}^2 \omega_N^3) + i^2(t_{N,r}^2 \Phi^2 \omega_N^2) + i(\omega_n)} \\ &\rightarrow \sqrt{\Phi^2(1 - t_{N,r}^2 \omega_N^2) - i(t_{N,r}^2 \omega_N^2 - 1)\omega_N} \end{aligned} \quad (2.38)$$

de esta última expresión se puede ver a cuando Φ y $t_{N,r}$ aumentan, también aumenta tanto en su parte real como en su parte imaginaria.

2.5.1 Resultados numéricos

Se abordarán 4 ejemplos para ilustrar el comportamiento del FED $\eta(\omega_N, \Phi, t_{N,r}, \alpha)$. En las Figuras 2.2, 2.4, 2.6, 2.8 y 2.3, 2.5, 2.7, 2.9 los gráficos de Nyquist y Bode, respectivamente, muestran el efecto de variar el exponente anómalo de difusión dentro del rango de subdifusión ($0 < \alpha < 1$) sobre $\eta(\omega_N, \Phi, t_{N,r}, \alpha)$ para $\Phi = 0.25, 1$ y $t_{N,r} = 0.25, 1$. Por otro lado, en las Figuras [2.10-2.15] y, para los mismo gráficos, se muestra el comportamiento de $\eta(\omega_N, \Phi, t_{N,r}, \alpha)$ a diferentes valores de α en el caso de superdifusión. En comparación con los resultados obtenidos por Álvarez-Ramírez y col. (2005) para los dos modelos anteriores, difusión Fickiana y difusión no Fickiana (ley de Cattaneo), se pueden notar lo siguiente:

2.5.1.1 Subdifusión $0 < \alpha < 1$

Para los dos casos anteriores, difusión Fickiana y difusión no Fickiana de orden entero, el FED se aproximaba al FD no dinámico, $\eta(\omega_N, \Phi, t_{N,r}, \alpha) \approx \eta(\Phi)$, a frecuencias suficientemente bajas por debajo de la frecuencia difusiva característica ω_d independientemente del tipo de geometría. Con la ecuación de Cattaneo-Vernotte fraccional esto solo ocurre cuando $\Phi = 0.25$ para la geometría cilíndrica y esférica con $\omega_N \ll \omega_d$. Al aumentar el módulo de Thiele, $\Phi = 1$, se observa que existe una gran diferencia entre el FED y el FE, $\eta(\omega_N, \Phi, t_{N,r}, \alpha) \neq \eta(\Phi)$, a medida que el exponente de difusión α tiende a cero. Sin embargo, a altas frecuencias la tendencia del FED $|\eta(\omega_N, \Phi, t_{N,r}, \alpha)| \rightarrow 0$ permanece. En este caso, la disminución de $|\eta(\omega_N, \Phi, t_{N,r}, \alpha)|$ es tanto no monóticamente decreciente como monóticamente decreciente. Este efecto amortiguante se muestra en los gráficos de Bode, donde desaparecen las oscilaciones que

se observaban en el caso no fickiano de orden entero. Esto es porque el modelo fraccional tiene un comportamiento semejante a la ley de Fick cuando se presenta la subdifusión $\alpha < 1$, es decir, la curva $|\eta(\omega_N, \Phi, t_{N,r}, \alpha)|$ decrece suavemente.

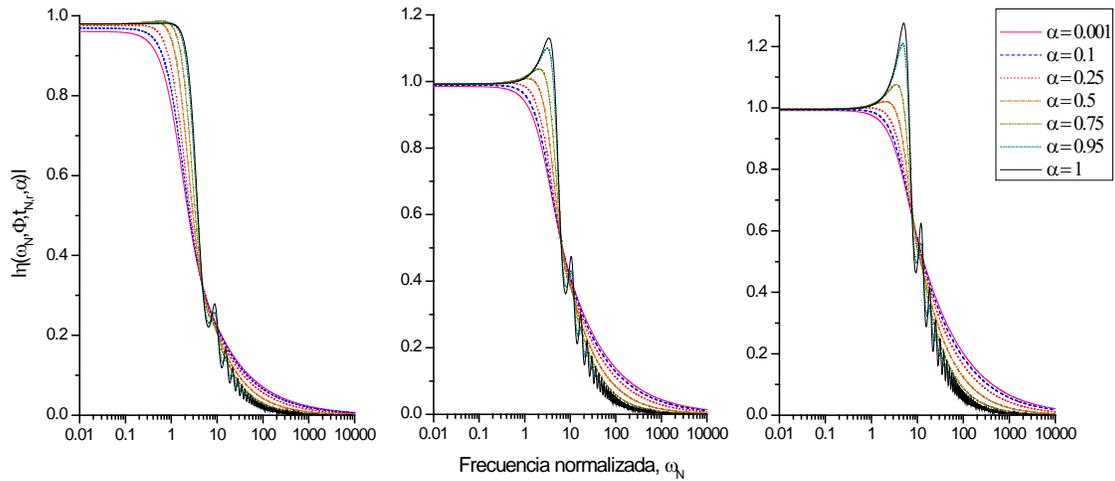


Figura 2.2. Grafica Bode para el modelo de difusión no Fickiano fraccional. Para $\Phi = 0.25$ y $t_{N,r} = 0.25$, con subdifusión $0 < \alpha < 1$. En los tres tipos de geometrías (a) Rectangular, (b) Cilíndrica y (c) Esférica.

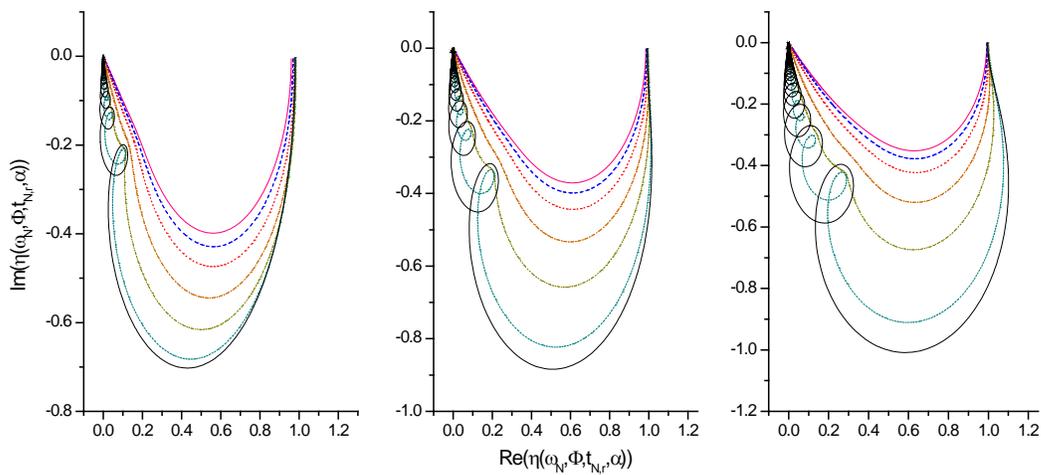


Figura 2.3. Graficas de Nyquist para el modelo de difusión no Fickiano fraccional. Para $\Phi = 0.25$ y $t_{N,r} = 0.25$, con subdifusión $0 < \alpha < 1$. En los tres tipos de geometrías (a) Rectangular, (b) Cilíndrica y (c) Esférica.

Para cada modulo de Thiele y tiempo de relajación, en los dos caso anteriores, se encontró un máximo valor del FED cuando la frecuencia se acerca a cero para condiciones no dinámicas en la ley de Fick y un máximo alrededor de la difusividad característica para la primera versión de la ley de Cattaneo-Vernotte. Ahora en el caso fraccional, el máximo que se alcanza es menor para cada exponente de difusión anómalo (con $\alpha \rightarrow 0$) con respecto al modelo de orden entero. Esto es en el siguiente orden, $|\eta(\omega_N, \Phi, t_{N,r}, \alpha_1)|_{\max} < |\eta(\omega_N, \Phi, t_{N,r}, \alpha_2)|_{\max} < \dots < |\eta(\omega_N, \Phi, t_{N,r}, \alpha_{n-1})|_{\max} < |\eta(\omega_N, \Phi, t_{N,r}, \alpha_n)|_{\max}$, $n = 1, 2, \dots, \infty$ con $\alpha_1 < \alpha_2 < \dots < \alpha_{n-1} < \alpha_n$. En las figuras 2.2, 2.4, 2.6, 2.8 se observa que una vez alcanzado $|\eta(\omega_N, \Phi, t_{N,r}, \alpha)|_{\max}$, el FED es mayor cuando el proceso de reacción-difusión adquiere un carácter cada mas subdifusivo a medida que se van aumentando las perturbaciones mayores a ω_d . Lo cual es característico de la subdifusión, ya que este tipo de fenómeno presenta comportamientos de larga distribución en la ley de potencia que describe el desplazamiento de las partículas como $\langle x^2 \rangle \sim t^\alpha$. Contrario al caso no fickiano donde la operación óptima se presentó alrededor de ω_d , el mejor desempeño de la velocidad global $R_r(\omega)$ se obtiene en distintas situaciones, las cuales son:

- Cuando α tiende a uno, la concentración $C_s(t)$ oscila con las frecuencias alrededor de la frecuencia difusiva característica.
- Cuando α tiende a cero, en donde las condiciones están en estado estacionario.

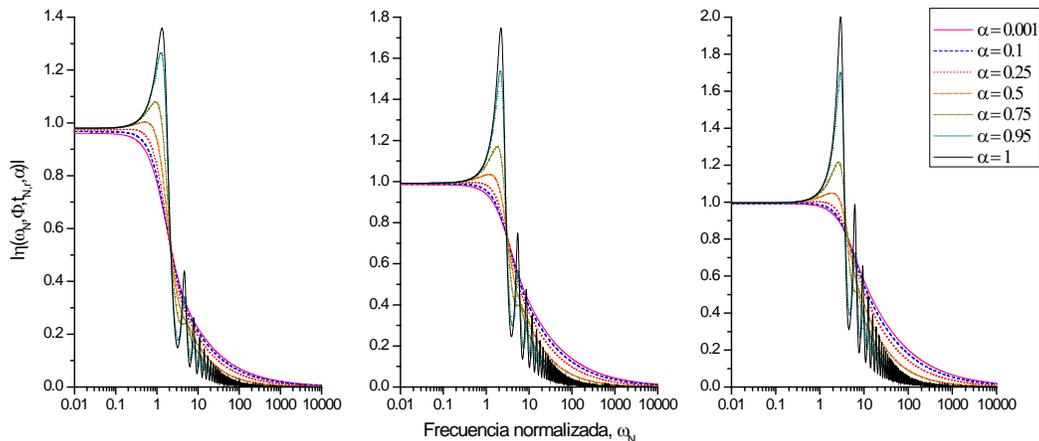


Figura 2.4. Grafica Bode para el modelo de difusión no Fickiano fraccional. Para $\Phi = 0.25$ y $t_{N,r} = 1$, con subdifusión $0 < \alpha < 1$. En los tres tipos de geometrías (a) Rectangular, (b) Cilíndrica y (c) Esférica.

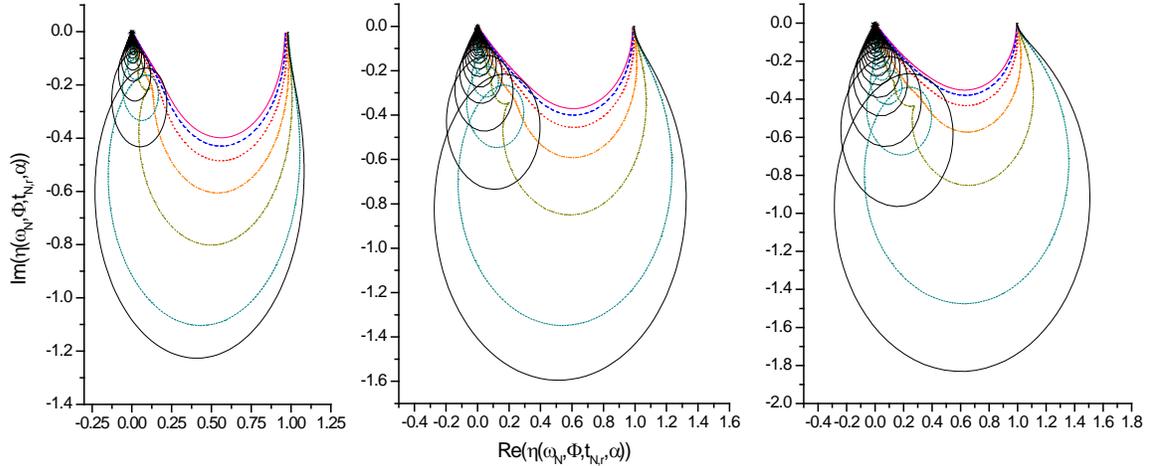


Figura 2.5. Grafica de Nyquist para el modelo de difusión no Fickiano fraccional. Para $\Phi = 0.25$ y $t_{N,r} = 1$, con subdifusión $0 < \alpha < 1$. En los tres tipos de geometrías (a) Rectangular, (b) Cilíndrica y (c) Esférica.

En la gráfica de Nyquist, el comportamiento de $\eta(\omega_N, \Phi, t_{N,r}, \alpha)$ tiene distintos tipos de convergencia hacia el origen en el plano complejo en los límites del proceso de subdifusión. Al aumentar el carácter subdifusivo del proceso de reacción-difusión $\eta(\omega_N, \Phi, t_{N,r}, \alpha) \approx (i\omega_N)^{-1/2}$, mientras que, al disminuir este mismo carácter se tiene que $\eta(\omega_N, \Phi, t_{N,r}, \alpha) \approx (i\omega_N)^{-\beta/2}$ con $\beta > 1$. La ley de difusión de Cattaneo-Vernotte fraccional, se comporta como la ley de Fick y como la ley de Cattaneo-Vernotte de orden entero, a bajos y altos exponentes de difusión anómalo, respetivamente. Entonces, la capacidad de almacenamiento de las partículas está afectada por la subdifusión. Este mecanismo de superdifusión es posible aplicarlo a la extracción de contaminantes en medios porosos irregulares.

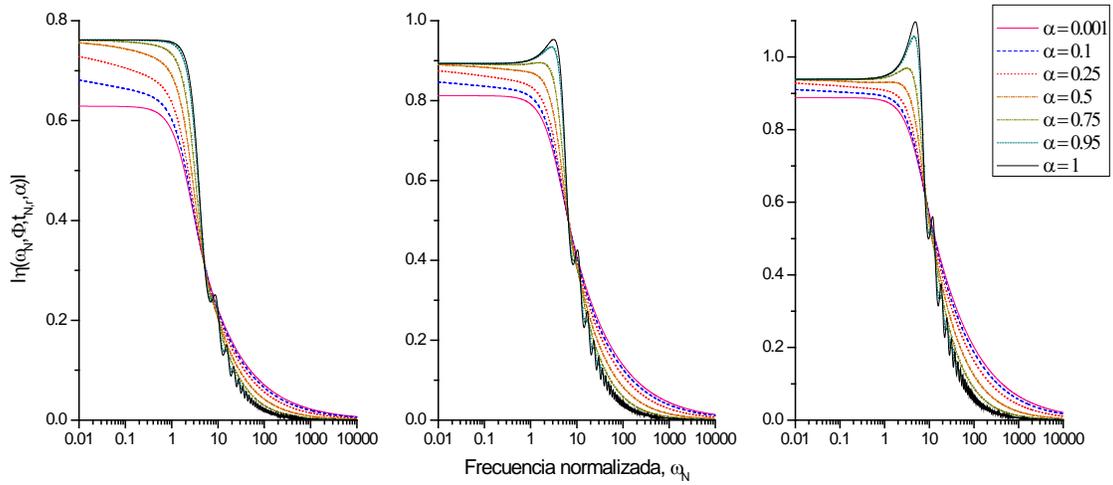


Figura 2.6. Grafica Bode para el modelo de difusión no Fickiano fraccional. Para $\Phi = 1$ y $t_{N,r} = 0.25$, con subdifusión $0 < \alpha < 1$. En los tres tipos de geometrías (a) Rectangular, (b) Cilíndrica y (c) Esférica.

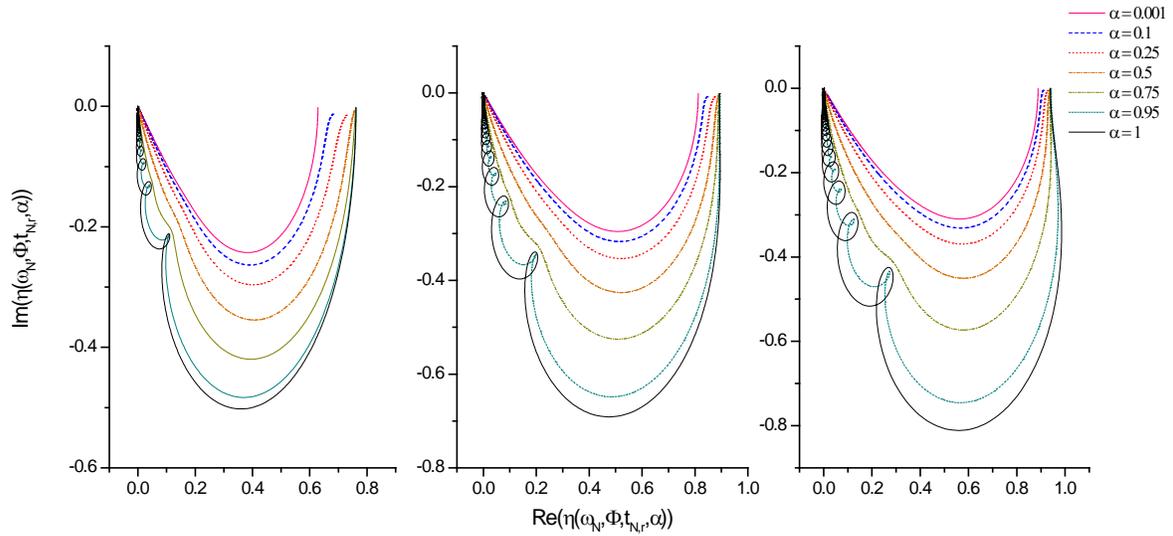


Figura 2.7. Grafica de Nyquist para el modelo de difusión no Fickiano fraccional. Para $\Phi = 1$ y $t_{N,r} = 0.25$, con subdifusión $0 < \alpha < 1$. En los tres tipos de geometrías (a) Rectangular, (b) Cilíndrica y (c) Esférica.

Una vez que se alcanza el pico resonante $\left| \eta(\omega_N, \Phi, t_{N,r}, \alpha) \right|_{\max}$ más alto, el proceso es controlado por la difusión dentro de la partícula. En el caso donde se presenta la subdifusión, el FED no presenta las mismas oscilaciones que en el proceso difusión de orden entero. Solo se observa un efecto de resonancia, y a medida que se incrementa la

frecuencia normalizada ($\omega_N \gg \omega_D$) el FED es mayor cuando disminuye el exponente anómalo de difusión $\alpha \rightarrow 0$, para los diferentes valores de Φ y $t_{N,r}$.

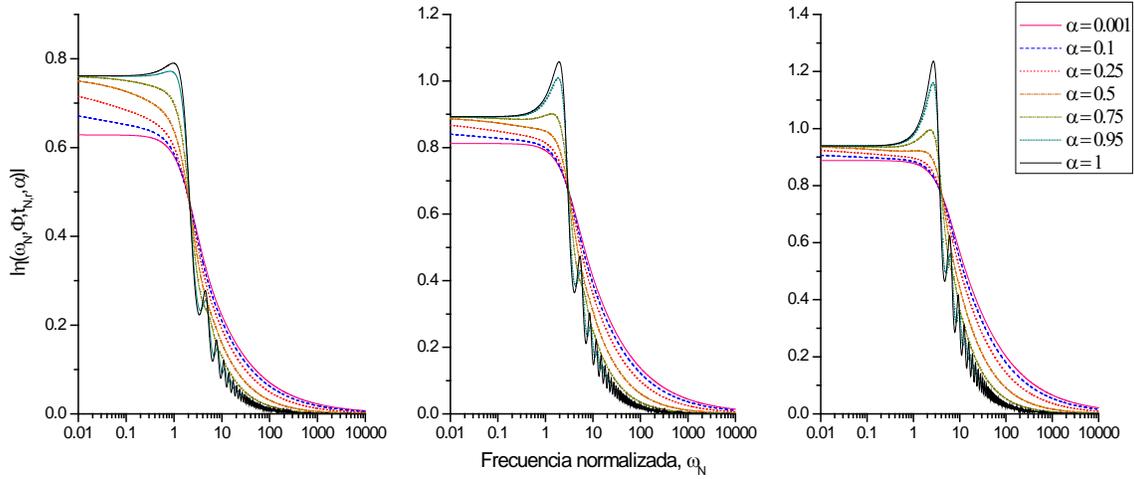


Figura 2.8. Grafica Bode para el modelo de difusión no Fickiano fraccional. Para $\Phi = 1$ y $t_{N,r} = 1$, con subdifusión $0 < \alpha < 1$. En los tres tipos de geometrías (a) Rectangular, (b) Cilíndrica y (c) Esférica.

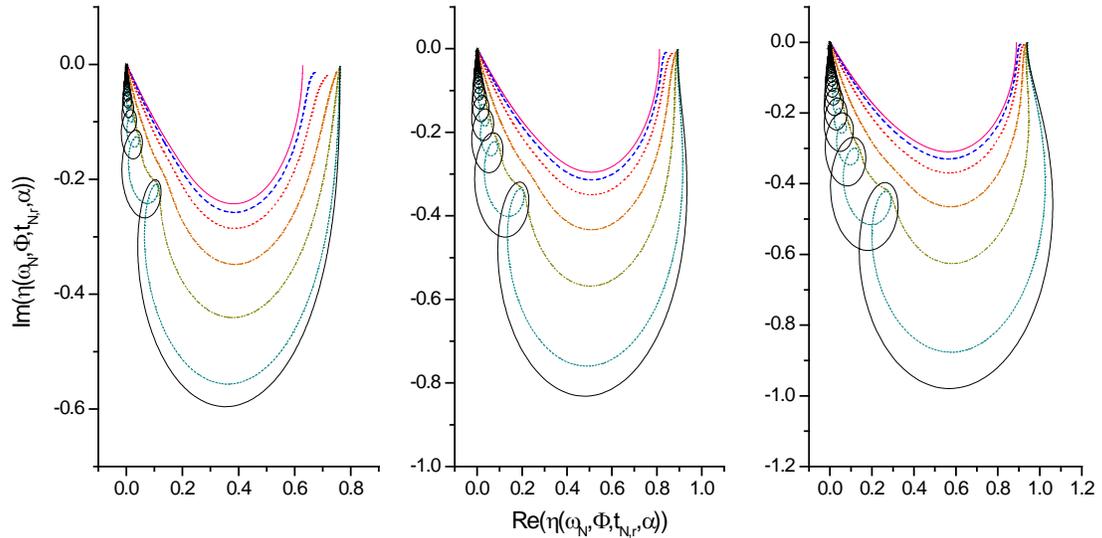


Figura 2.9. Grafica de Nyquist para el modelo de difusión no Fickiano fraccional. Para $\Phi = 1$ y $t_{N,r} = 1$, con subdifusión $0 < \alpha < 1$. En los tres tipos de geometrías (a) Rectangular, (b) Cilíndrica y (c) Esférica.

En cuanto a la geometría de la partícula se puede observar lo siguiente: i) el FED es mayor para una geometría esférica, lo cual es de esperarse, debido a que se dispone de más área superficial, ii) cuando se incrementa el factor geométrico m , los valores del FED son más cercanos entre sí a frecuencias pequeñas y mostrando una tendencia a la ley de Cattaneo ($\alpha = 1$).

2.4.1.2 Superdifusión $1 < \alpha < 2$

Los perfiles para $\eta(\omega_N, \Phi, t_{N,r}, \alpha)$ indican la influencia de la superdifusión sobre la partícula, ver Figuras [2.10-2.15]. Para condiciones de superdifusión $1 < \alpha < 2$, se incrementa el transporte interno, y aumenta la constante de velocidad, por lo que la velocidad de reacción interna es más grande que la velocidad de reacción en la superficie de la pastilla catalítica, conduciendo a valores mayores que la unidad y mucho más grandes que la difusión regida por la ley de Cattaneo de orden entero.

En la Figura 2.10 se muestra el gráfico de Bode para $\Phi = 0.25$ y $t_{N,r} = 0.25$, donde se puede observar diferentes efectos al aumentar el proceso de difusión y variar la geometría. Existen regiones de la frecuencia ω_N donde se tiene un valor $|\eta(\omega_N, \Phi, t_{N,r}, \alpha)|_{\max}$ para diferentes valores de α . En el caso donde la frecuencia normalizada es cercana a la frecuencia difusiva el valor máximo se alcanza cuando $\alpha = 1.75$ para la geometría rectangular y cilíndrica, sin embargo al incrementar ω_N este máximo varía dependiendo del exponente geométrico de la pastilla catalítica. Este tipo de comportamiento de los perfiles del FED también se presenta al variar Φ y $t_{N,r}$, como se muestra en las Figuras 2.10, 2.12, 2.14.

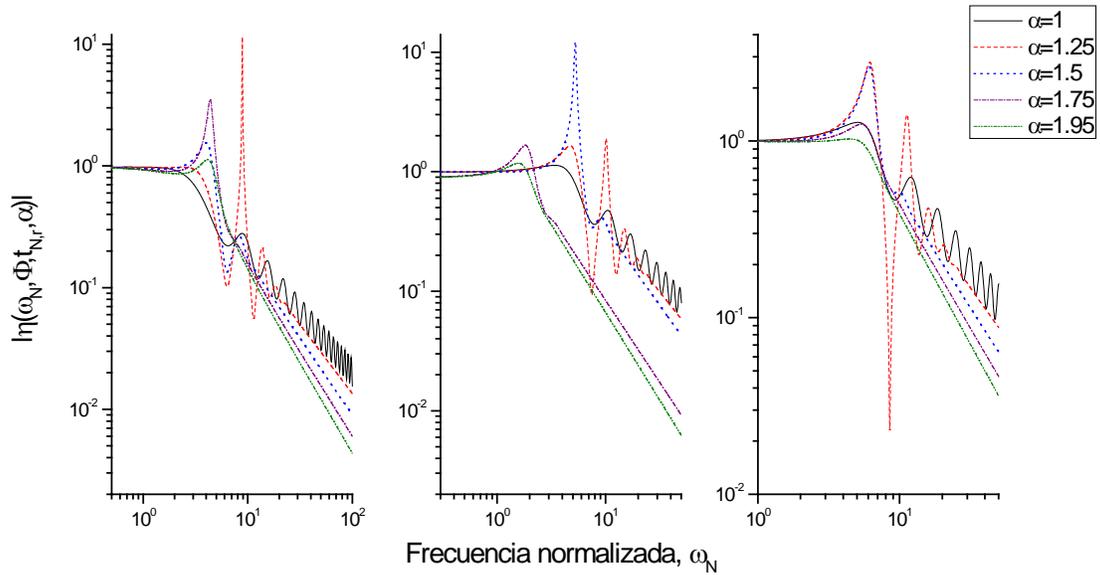


Figura 2.10. Grafica Bode para el modelo de difusión no Fickiano fraccional. Para $\Phi = 0.25$ y $t_{N,r} = 0.25$, con superdifusión $1 < \alpha < 2$. En los tres tipos de geometrías (a) Rectangular, (b) Cilíndrica y (c) Esférica.

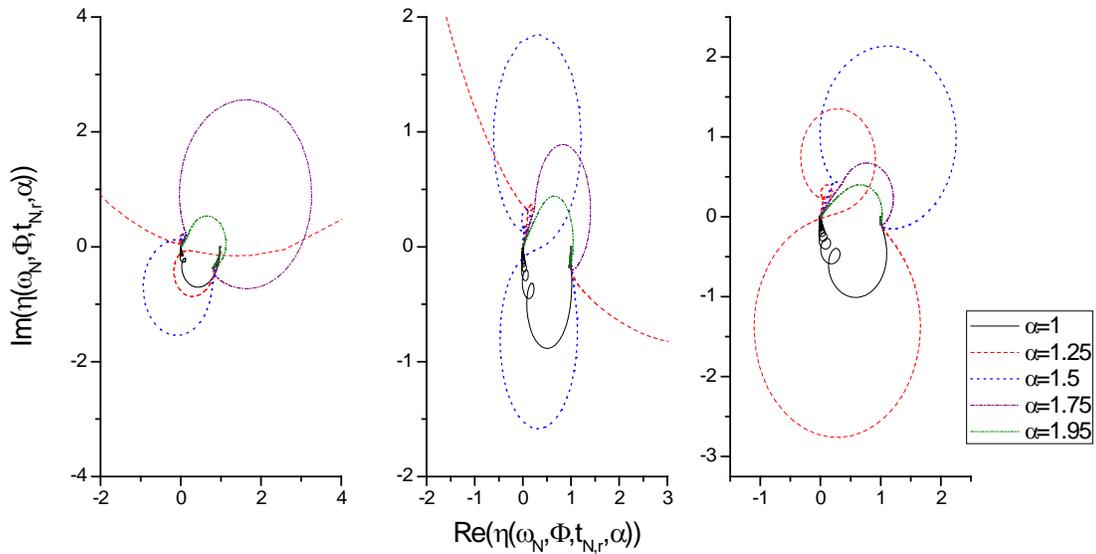


Figura 2.11. Grafica de Nyquist para el modelo de difusión no Fickiano fraccional. Para $\Phi = 0.25$ y $t_{N,r} = 0.25$, con superdifusión $1 < \alpha < 2$. En los tres tipos de geometrías (a) Rectangular, (b) Cilíndrica y (c) Esférica.

En las gráficas de Nyquist se puede observar un comportamiento completamente distinto a la subdifusión. La convergencia al estado estacionario es menor al presentarse la superdifusión

pasando por los cuatro cuadrantes del plano, empezando la trayectoria por los números reales e imaginarios negativos hasta llegar al origen. Para los diferentes valores Φ y $t_{N,r}$, con $\alpha = 1.25$ y $\alpha = 1.5$, se obtiene un mayor desplazamiento a lo largo del plano, mientras que para $1.5 < \alpha < 2.0$ el desplazamiento es menor y más uniforme. Esto es, que para el rango de superdifusión $1.0 < \alpha < 1.5$ es conveniente trabajar en todo el dominio de la frecuencia ($\omega > 1$) debido a que se presenta una fuerte competencia entra la velocidad de reacción y la difusión reflejada en el FED.

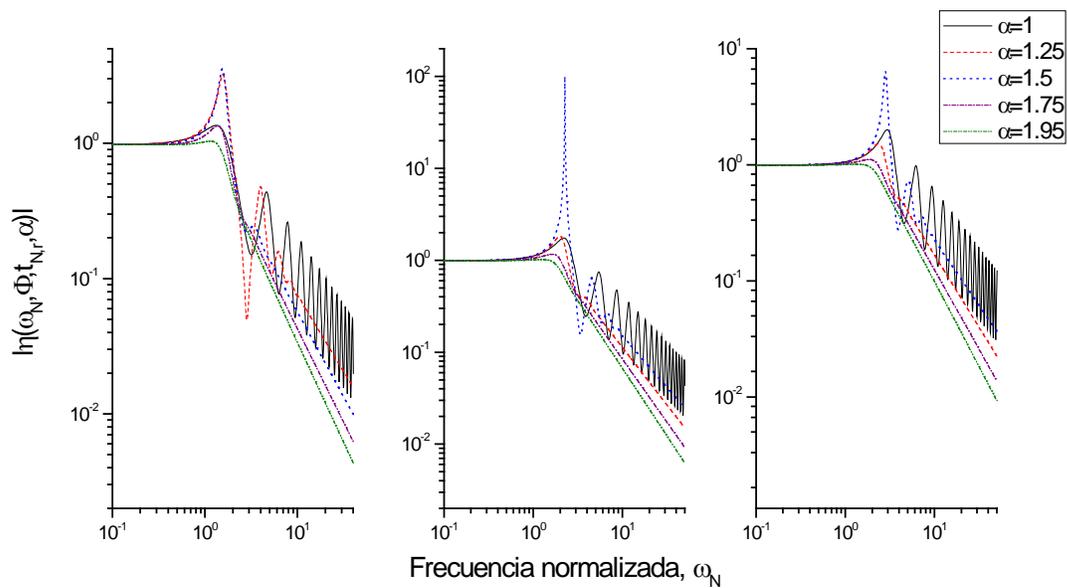


Figura 2.12. Grafica Bode para el modelo de difusión no Fickiano fraccional. Para $\Phi = 0.25$ y $t_{N,r} = 1$, con superdifusión $1 < \alpha < 2$. En los tres tipos de geometrías (a) Rectangular, (b) Cilíndrica y (c) Esférica.

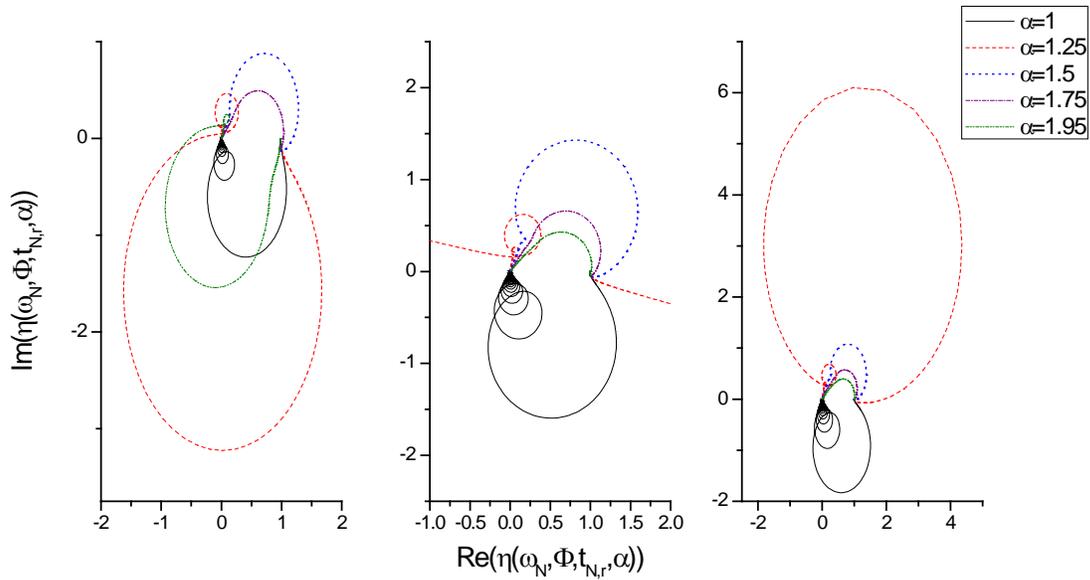


Figura 2.13. Grafica de Nyquist para el modelo de difusión no Fickiano fraccional. Para $\Phi = 0.25$ y $t_{N,r} = 1$, con superdifusión $1 < \alpha < 2$. En los tres tipos de geometrías (a) Rectangular, (b) Cilíndrica y (c) Esférica.

Los resultados del FED indican que el orden de la derivada fraccional para la ley de Cattaneo está fuertemente ligado a la resistencia de transporte de masa interno de las partículas catalíticas. Cuando $\alpha > 1$ se disminuye la resistencia de transporte interno, conduciendo al aumento del factor de efectividad para ciertas perturbaciones del sistema.

El proceso de superdifusión ha sido ampliamente estudiado en la operación de los reactores catalíticos. Mediante la modificación de las variables de operación del reactor es posible maximizar la producción. Aquí la aplicación de la superdifusión se centra en acelerar el movimiento de las partículas, por ende, los procesos de transporte. Por ej., en el caso de los reactores catalíticos la presión es la variable que se modifica, y así, incrementar la velocidad de reacción intra-partícula al saturar la partícula del reactivo limitante.

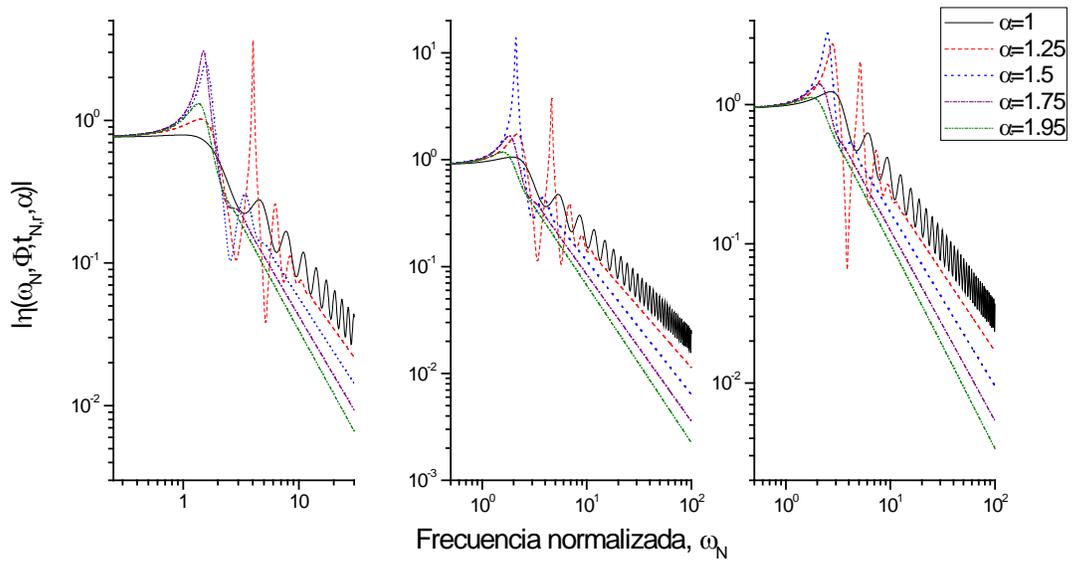


Figura 2.14. Grafica Bode para el modelo de difusión no Fickiano fraccional. Para $\Phi = 1$ y $t_{N,r} = 1$, con superdifusión $1 < \alpha < 2$. En los tres tipos de geometrías (a) Rectangular, (b) Cilíndrica y (c) Esférica.

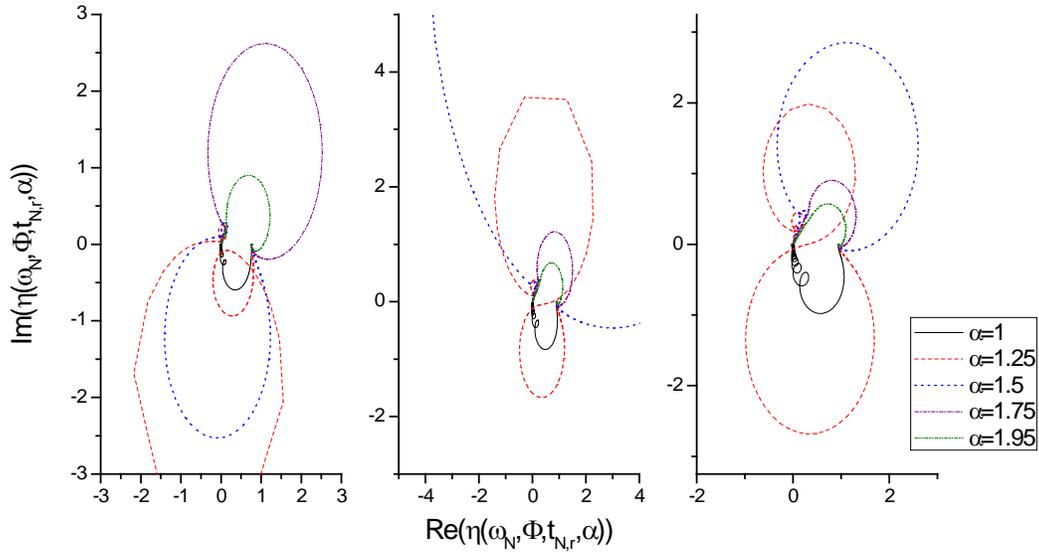


Figura 2.15. Grafica de Nyquist para el modelo de difusión no Fickiano fraccional. Para $\Phi = 1$ y $t_{N,r} = 1$, con superdifusión $1 < \alpha < 2$. En los tres tipos de geometrías (a) Rectangular, (b) Cilíndrica y (c) Esférica.

Capítulo III

Balance en primeros

armónicos

3.1 Análisis de la operación periódica de un Bioreactor

3.1.1 Antecedentes

En el área de la bioingeniería, los bioreactores son procesos unitarios que se encuentran en diversos campos de aplicación, como lo son: el tratamiento de desperdicios y producción de bioproductos. Donde se ha estudiado la optimización en los procesos batch, semibatch (Constantinides, 1970), así como, la operación continua. El entendimiento de las dinámicas del reactor es esencial para optimizar su operación. En este sentido, diversos estudios tanto teóricos como experimentales han demostrado que, bajo las condiciones periódicas adecuadas en una de las entradas del reactor, como son las tasa de dilución y la concentración de alimentación del sustrato, es posible mejorar el desempeño del tiempo-promedio en el bioproceso en respecto a su operación a condiciones de estabilidad en estado estacionario. Las no-linealidades que presentan las cinéticas de los bioprocesos en conjunto a la manipulación de algunas variables del proceso en el tiempo, frecuentemente se pueden conseguir incrementos en la productividad.

Existe una amplia literatura sobre la operación periódica de los bioreactores enfocada a la producción de productos químicos y bioquímicos. En la reciente revisión de Silverston y col. (2008) se da una detallada discusión de los procesos periódicos biológicos.

Para las consideraciones teóricas de la operación periódica de los sistemas bioreacción es necesario realizar las siguientes dos preguntas: (i) ¿Es posible que al operar periódicamente se obtenga una mejora sobre las condiciones en el estado estacionario? Y (ii) ¿En qué rango, los parámetros y la variable espacial, la operación periódica puede mejorar al estadio estacionario?. Estas preguntas pueden ser contestadas si se cuenta con un modelo que describa al sistema bioreacción bajo la operación al estado estacionario y la operación periódica. Estos modelos pueden ser resueltos mediante simulaciones numéricas y comparar los resultados entre las condiciones estacionarias y periódicas. Sin embargo, a bajas frecuencias la simulación directa puede llevar a resultados de baja precisión por lo que se requiere mayor tiempo y esfuerzo computacional. Varias

aproximaciones se han propuesto desde hace 20-30 años para analizar la dinámica de los procesos no-lineales sujetas a perturbaciones externas. Las dos principales aproximaciones usadas para el análisis de las operaciones periódicas son: (1) La aproximación Hamilton-Jacobi basada en el principio del máximo (Bailey y Horn, 1971; Guardabassi y col., 1974) y (2) La aproximación en el dominio de la frecuencia usando métodos de segundas variaciones (Bittani y col., (1973); Watanabe y col. (1981)). Se han propuestos condiciones suficientes para la optimización del control periódico, usando la aproximación de Hamilton-Jacobi, el análisis del estado estacionario relajado, y los métodos de segunda variaciones. Para las operaciones periódicas a altas frecuencias, la condición suficiente se basa en el principio del máximo o en el análisis del estado estacionario relajado (Bailey, 1971). A muy bajas frecuencias, la descripción de la dinámica del proceso se basa en el supuesto de cuasi-estado estacionario. Para el rango de frecuencia intermedia, la condición suficiente, basado en el método de segunda variaciones, es proporcionada por el criterio- π (Bittani y col. (1973)). Aunque estas aproximaciones proporcionan criterios analíticos y numéricos para el análisis en mejorar el desempeño, la aplicación está limitada a ciertos rangos de frecuencia y limitado por la complejidad de las herramientas analíticas y numéricas para casos relativamente simples. Si se realizara una evaluación experimental directa, esta estaría limitada por la incertidumbre del rango en que los efectos no lineales favorecen al desempeño del sistema de bioreacción. Por lo que, en base a lo anterior, se requieren desarrollar métodos más simples y confiables que conduzcan a estimaciones más exactas a las condiciones de la operación periódica, y así, optimizar los recursos computacionales y experimentales.

El método de balance primeros armónicos (BPH) ha sido propuesto recientemente por Álvarez-Ramírez y col., para un reactor continuo de tanque agitado (RCTA) con cinética de n-orden para analizar el desempeño del tiempo promedio en sistemas no lineales operando periódicamente. Este método está basado en la aproximación de las no linealidades por medio de series de Fourier en primeros armónicos y llevando a cabo el balance armónico en las dinámicas del sistema.

3.1.2 Planteamiento del problema

El modelo clásico de un bioreactor continuo (Crooke y col., 1980) se describe con las siguientes ecuaciones del balance de masa en estado transitorio para el sustrato S y la biomasa X

$$\frac{dS}{dt} = D(S_f - S) - \frac{\mu(S)X}{Y(S)} \quad (3.1)$$

$$\frac{dX}{dt} = -DX + \mu(S)X \quad (3.2)$$

Donde S_f es la concentración de alimentación del sustrato y D es la tasa de dilución. Las funciones $Y(S)$ y $\mu(S)$ son el rendimiento y la tasa de crecimiento, respectivamente. Aunque este modelo es probablemente el más simple, este conserva las principales características de los bioreactores, es decir, la creciente población del sustrato con la cinética no lineal. La función $\mu(S)$ más utilizada comúnmente y que describe una gran variedad de reacciones bioquímicas es la cinética de Monod

$$\mu(S) = \frac{\mu_{\max} S}{K_s + S} \quad (3.3)$$

donde μ_{\max} es la constante máxima de crecimiento y K_s es la constante de saturación. En cuanto a la función de rendimiento $Y(S)$, se ha demostrado (Crooke y col., 1980) que su funcionalidad tiene un efecto importante en el consumo del sustrato. Generalmente, se supone que el rendimiento depende linealmente del sustrato.

$$Y(S) = Y_0 + Y_1 S \quad (3.4)$$

3.1.3 Operación periódica

La idea principal detrás de la operación periódica del bioreactor se basa en introducir una función forzada, en este caso, la concentración de alimentación

$$S_f = S_{f0} + A\sin(\omega t) \quad (3.5)$$

donde S_{f0} es el valor promedio de alimentación, y $A\sin(\omega t)$ es la señal periódica de frecuencia ω y amplitud $A \leq S_{f0}$. De esta manera, las dinámicas forzadas del bioreactor son gobernadas por

$$\frac{dS}{dt} = D(S_{f0} + A\sin(\omega t) - S) - \frac{\mu(S)X}{Y(S)} \quad (3.6)$$

El análisis del problema consiste en caracterizar los efectos de la señal forzada $A\sin(\omega t)$ en las concentraciones de salida S y X . Por lo tanto, las concentraciones de salida también deben ser periódicas. Una pregunta importante en la operación periódica es: ¿Cuándo la concentración de salida promedio es diferente a la concentración en el estado estacionario? Esta diferencia es ocasionada por las no-linealidades del sistema que introducen efectos de resonancia que generan que las salidas promedio sean distintas a las del estado estacionario.

3.1.4 Balance de primeros armónicos

Debido a que la señal forzada $S_f = S_{f0} + A\sin(\omega t)$ es una función armónica, las respuestas $S(t)$ y $X(t)$ también deben ser periódicas y no lineales, conteniendo varios componentes espectrales como consecuencia de los efectos de las no-linealidades de $R(S)$. Tomando en cuenta que el balance en primeros armónicos rescata, al menos cualitativamente, los efectos de las no linealidades, las soluciones aproximadas que se proponen para las concentraciones dinámicas para el sustrato y la biomasa son

$$X = \langle X \rangle + B_X \sin(\omega t + \Phi_X) \quad (3.7)$$

$$S = \langle S \rangle + B_S \sin(\omega t + \Phi_S) \quad (3.8)$$

donde $\langle S \rangle$ y $\langle X \rangle$ son los tiempos promedio del sustrato y la biomasa respectivamente, B_S y B_X son las amplitudes de salida, Φ_S y Φ_X son las fases. Debido a que la señal forzada $S_f = S_{f0} + A \sin(\omega t)$ actúa directamente en la dinámica del sustrato, se espera que, en general, $\Phi_S \leq \Phi_X$. Para simplificar la notación, se introducen las siguientes funciones no lineales

$$\phi_1(S, X) = \frac{\mu(S)X}{Y(S)} \quad (3.9)$$

$$\phi_2(S, X) = \mu(S)X \quad (3.10)$$

Sustituyendo las aproximaciones dadas por las ecuaciones [(3.5)),(3.7),(3.8)] en las ecuaciones [(3.1)-(3.2)] se obtienen las siguientes expresiones:

$$\begin{aligned} \omega B_S \cos(\omega t + \Phi_S) = D \left[\bar{S}_f + A \sin(\omega t) - \langle S \rangle - B_S \sin(\omega t + \Phi_S) \right] \\ - \phi_1 \left(\langle S \rangle + B_S \sin(\omega t + \Phi_S), \langle X \rangle + B_X \sin(\omega t + \Phi_X) \right) \end{aligned} \quad (3.11)$$

$$\begin{aligned} \omega B_X \cos(\omega t + \Phi_X) = -D \left(\langle X \rangle + B_X \sin(\omega t + \Phi_X) \right) \\ + \phi_2 \left(\langle S \rangle + B_S \sin(\omega t + \Phi_S), \langle X \rangle + B_X \sin(\omega t + \Phi_X) \right) \end{aligned} \quad (3.12)$$

Para poder aplicar el método FHB se requiere linealizar las dinámicas. De esta manera, las no linealidades $\phi_1(S, X)$ y $\phi_2(S, X)$ son aproximadas por medio de las bases de Fourier en primeros armónicos en dos dimensiones

$$\{1, \sin(\omega t + \Phi_S), \cos(\omega t + \Phi_S), \sin(\omega t + \Phi_X), \cos(\omega t + \Phi_X)\} \quad (3.13)$$

Haciendo los siguientes cambios de variable

$$\tau_s = \omega t + \Phi_s \quad (3.14)$$

$$\tau_x = \omega t + \Phi_x \quad (3.15)$$

y usando las bases para aproximar las no linealidades se tiene

$$\begin{aligned} \phi_i(\langle S \rangle + B_s \sin(\tau_s), \langle X \rangle + B_x \sin(\tau_x)) \approx & \alpha_i + \beta_{s,i} \sin(\tau_s) + \gamma_{s,i} \cos(\tau_s) \\ & + \beta_{x,i} \sin(\tau_x) + \gamma_{x,i} \cos(\tau_x) \end{aligned} \quad (3.16)$$

donde los coeficientes $\{\alpha_i, \beta_{s,i}, \gamma_{s,i}, \beta_{x,i}, \gamma_{x,i}\}$ están dados por

$$\alpha_i = \frac{1}{4\pi^2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \phi_i(\langle S \rangle + B_s \sin(\tau_s), \langle X \rangle + B_x \sin(\tau_x)) d\tau_s d\tau_x \quad (3.17)$$

$$\beta_{s,i} = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \phi_i(\langle S \rangle + B_s \sin(\tau_s), \langle X \rangle + B_x \sin(\tau_x)) \sin(x) d\tau_s d\tau_x \quad (3.18)$$

$$\gamma_{s,i} = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \phi_i(\langle S \rangle + B_s \sin(\tau_s), \langle X \rangle + B_x \sin(\tau_x)) \cos(x) d\tau_s d\tau_x \quad (3.19)$$

$$\beta_{x,i} = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \phi_i(\langle S \rangle + B_s \sin(\tau_s), \langle X \rangle + B_x \sin(\tau_x)) \sin(y) d\tau_s d\tau_x \quad (3.20)$$

$$\gamma_{x,i} = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \phi_i(\langle S \rangle + B_s \sin(\tau_s), \langle X \rangle + B_x \sin(\tau_x)) \cos(y) d\tau_s d\tau_x \quad (3.21)$$

para $i=1,2$. Los coeficientes dependen de las concentraciones promedio de salida $\langle S \rangle$ y $\langle X \rangle$, y las amplitudes B_s y B_x . Se introducen las siguientes funciones

Para la dinámica del sustrato

$$F_{s,0} = DS_{f0} - \alpha_1 - D\langle S \rangle \quad (3.22)$$

$$F_{S,1} = DB_S + \beta_{S,1} \quad (3.23)$$

$$F_{S,2} = \beta_{X,1} \quad (3.24)$$

$$F_{S,3} = \omega B_S + \gamma_{S,1} \quad (3.25)$$

$$F_{S,4} = \gamma_{X,1} \quad (3.26)$$

Para la dinámica de la biomasa

$$F_{X,0} = \alpha_2 - D\langle X \rangle \quad (3.27)$$

$$F_{X,1} = \beta_{S,2} \quad (3.28)$$

$$F_{X,2} = DB_X - \beta_{X,2} \quad (3.29)$$

$$F_{X,3} = \gamma_{S,2} \quad (3.30)$$

$$F_{X,4} = \gamma_{X,2} - \omega B_X \quad (3.31)$$

Entonces, las aproximaciones mostradas en las ecuaciones [(3.17)-(3.21)] se sustituyen en el sistema dinámico descrito por las ecuaciones [(3.11)-(3.12)] para obtener

$$\begin{aligned} F_{S,0} - F_{S,1} \sin(\omega t + \Phi_S) - F_{S,2} \sin(\omega t + \Phi_X) - F_{S,3} \cos(\omega t + \Phi_S) \\ - F_{S,4} \cos(\omega t + \Phi_X) + DA \sin(\omega t) = 0 \end{aligned} \quad (3.32)$$

$$\begin{aligned} F_{X,0} + F_{X,1} \sin(\omega t + \Phi_S) - F_{X,2} \sin(\omega t + \Phi_X) \\ + F_{X,3} \cos(\omega t + \Phi_S) + F_{X,4} \cos(\omega t + \Phi_X) = 0 \end{aligned} \quad (3.33)$$

Con el fin de obtener las funciones en términos de las bases de Fourier, se hace uso de las siguientes identidades trigonométricas:

$$\sin(\omega t + \Phi_k) = \sin(\omega t) \cos(\Phi_k) + \cos(\omega t) \sin(\Phi_k) \quad (3.34)$$

$$\cos(\omega t + \Phi_k) = \cos(\omega t) \cos(\Phi_k) - \sin(\omega t) \sin(\Phi_k) \quad (3.35)$$

Con $k = S, X$. Al sustituir estas identidades en las ecuaciones [(3.32)-(3.33)] y después de algunas manipulaciones algebraicas es posible obtener el conjunto de las bases $\{1, \sin(\omega t), \cos(\omega t)\}$, donde sus coeficientes son igualados a cero como consecuencia de que las bases son linealmente independientes. De esta manera, el método FHB está completo y se llega a las siguientes ecuaciones algebraicas no lineales

Para el sustrato

$$F_{S,0} = 0 \quad (3.36)$$

$$F_{S,1} \cos(\Phi_S) + F_{S,2} \cos(\Phi_X) - F_{S,3} \sin(\Phi_S) - F_{S,4} \sin(\Phi_X) - DA = 0 \quad (3.37)$$

$$F_{S,1} \sin(\Phi_S) + F_{S,2} \sin(\Phi_X) + F_{S,3} \cos(\Phi_S) + F_{S,4} \cos(\Phi_X) = 0 \quad (3.38)$$

Para la biomasa

$$F_{X,0} = 0 \quad (3.39)$$

$$F_{X,1} \cos(\Phi_S) - F_{X,2} \cos(\Phi_X) - F_{X,3} \sin(\Phi_S) - F_{X,4} \sin(\Phi_X) = 0 \quad (3.40)$$

$$F_{X,1} \sin(\Phi_S) - F_{X,2} \sin(\Phi_X) + F_{X,3} \cos(\Phi_S) + F_{X,4} \cos(\Phi_X) = 0 \quad (3.41)$$

Estas ecuaciones [(3.36)-(3.41)] derivadas del sistema dinámico y empleando el método FHB son ahora las identidades del balance de primeros armónicos para el bioreactor dado por las ecuaciones [(3.1)-(3.2)], con lo cual se puede determinar implícitamente los valores de las concentraciones promedio $\langle S \rangle$ y $\langle X \rangle$, las amplitudes de salida B_S y B_X y las fases Φ_S y Φ_X .

Para cada valor de frecuencia ω y amplitud A . El sistema dado por las ecuaciones [(3.36)-(3.41)] se puede resolver con alguna aproximación numérica. En este trabajo se emplea el método de Newton-Raphson con una estimación numérica de la matriz Jacobiana. En la siguiente sección, algunos casos se ilustran para mostrar la habilidad del método BPH en la estimación de los efectos de la operación periódica en el desempeño del bioreactor.

3.1.5 Resultados

Los resultados se muestran en términos de los cambios en los tiempos promedio de las concentraciones del sustrato y la biomasa con respecto a las condiciones no forzadas. Este cambio promedio de las concentraciones se expresa de la siguiente forma

$$\text{Sustrato} \quad \Delta \langle S \rangle = \left(\frac{\langle S \rangle - S_{eq}}{S_{eq}} \right) \times 100, \quad (3.42)$$

$$\text{Biomasa} \quad \Delta \langle X \rangle = \left(\frac{\langle X \rangle - X_{eq}}{X_{eq}} \right) \times 100 \quad (3.43)$$

3.1.5.1 Rendimiento constante

Considerando la tasa de crecimiento tipo Monod $\mu(S) = \frac{\mu_{\max} S}{k_s + S}$ con un rendimiento constante $Y = 0.5$, $S_{f0} = 10 \text{ g/l}$, $\mu_{\max} = 1 \text{ h}^{-1}$, $k_s = 2 \text{ g/l}$ y $D = 2/5 \text{ h}^{-1}$. El punto de equilibrio se localiza en $S_{eq} = 1.63 \text{ g/l}$ y $X_{eq} = 4.18 \text{ g/l}$. En este caso, la fuente de la no linealidad es el producto $\mu(S)X$, y se tiene la relación $\phi_2(S, X) = Y \phi_1(S, X)$. Esto implica que la rapidez de crecimiento de la biomasa es proporcional a la rapidez de desaparición del sustrato, esto es, las dinámicas del sustrato y biomasa son afectadas únicamente por la no linealidad $\phi_1(S, X)$.

La Figura 3.1 muestra el comportamiento de las concentraciones promedio ($\Delta\langle S \rangle$ y $\Delta\langle X \rangle$) para cuatro valores diferentes de la amplitud de entrada. Donde se observan las siguientes cualidades:

- Una importante desviación de las concentraciones promedio provocadas por la periodicidad forzada del bioreactor. Mientras mayor sea la amplitud A , mayor es la desviación con respecto a las condiciones de equilibrio no forzadas. Debido a que se induce un fuerte efecto de la no linealidad $\phi_1(S, X) = \frac{\mu_{\max} S}{k_s + S} X$ a altas amplitudes de la señal forzada $S_f(t)$. Hay que tener en cuenta que la rapidez de crecimiento tipo Monod es una función con cinética de primer orden con la limitante de las altas concentraciones del sustrato, ya que la no linealidad $\phi_1(S, X)$ se reduce a una función lineal $\approx \mu_{\max} X$. Bajo estas condiciones de operación, la periodicidad forzada no induce ninguna desviación desde las condiciones de equilibrio. Los efectos de resonancia se obtienen en el límite de baja concentración del sustrato donde $\phi_1(S, X) \approx \left(\frac{\mu_{\max}}{k_s} \right) S X$. Aquí las desviaciones desde las condiciones equilibrio se obtienen bajo la acción de la señal forzada $S_f(t)$ en una linealidad de segundo orden $S X$. La figura 3.2 muestra la desviación del sustrato y la biomasa al aumentar el valor de la constante de saturación, $k_s = 4 \text{ g/l}$. Para $A = 7.5 \text{ g/l}$, la desviación máxima en la concentración de la biomasa es aproximadamente del 5% y 10% para $k_s = 2 \text{ g/l}$ y $k_s = 4 \text{ g/l}$, respectivamente.

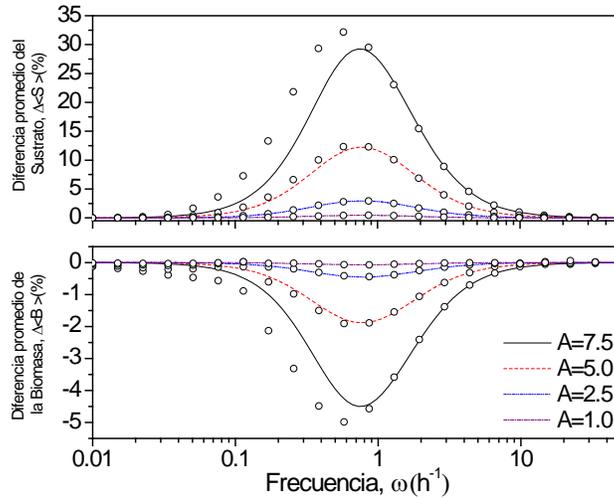


Figura 3.1. Respuesta en frecuencia no-lineal para cuatro amplitudes de entrada A con un rendimiento constante y $k_s = 2.0 \text{ g/l}$. Comparación del método FHB contra la Simulación directa (\circ).

- Para este caso donde el rendimiento es constante, sin tener en cuenta la constante de saturación k_s , la operación periódica resulta perjudicial para el sistema bioreactivo donde la concentración promedio de biomasa es menor que su contraparte al equilibrio. Por lo tanto, no se recomienda la operación periódica en esta clase de bioreactores con rendimiento constante, ya que la producción de la biomasa presenta un decremento significativo con respecto a su operación no forzada.
- El comportamiento de las concentraciones promedio no son monótonas. Lo cual se nota al obtener las condiciones de equilibrio a bajas ($\omega \rightarrow 0$) y altas ($\omega \rightarrow \infty$) frecuencias. Por otro lado, las desviaciones más grandes se localizan alrededor de frecuencias del orden de la tasa de dilución. Esto sugiere que los efectos de resonancia de la no linealidad son mejorados por las dinámicas naturales de flujo convectivo.

Para comprobar la validez del método FHB al describir la respuesta en frecuencia del sistema bioreactivo, se realizaron simulaciones directas por medio de un método

predictor-corrector (Runge-Kutta-Feldberg). Los resultados se muestran en la Figura 3.1 y 3.2, en donde se puede apreciar una buena aproximación de los valores promedio entre la simulación directa y el método BPH para valores pequeños e intermedios de la amplitud de entrada. Por lo que, el balance de primeros armónicos es capaz de recuperar las principales características (ej, simetría, periodo, etc.) de la respuesta del biosistema.

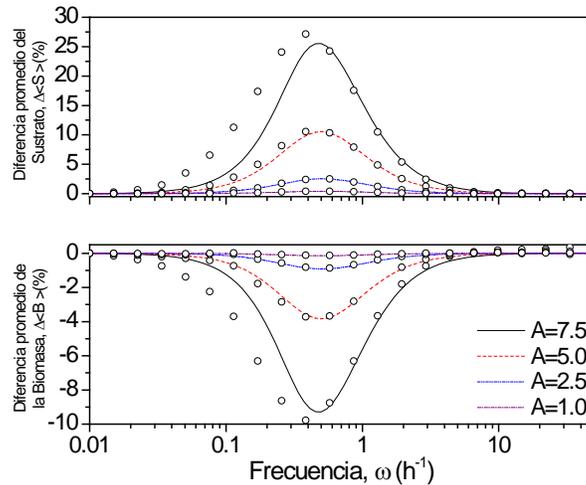


Figura 3.2. Respuesta en frecuencia no-lineal para cuatro amplitudes de entrada A con un rendimiento constante y $k_s = 4.0 \text{ g/l}$. Comparación del método FHB contra la Simulación directa (\circ).

3.1.5.2 Rendimiento no constante

Ahora se considera que el coeficiente de rendimiento depende de la concentración del sustrato. Este comportamiento del rendimiento no constante ha sido ampliamente estudiado experimentalmente. La dependencia del rendimiento Y se puede atribuir a varios factores fisiológicos como son las necesidades energéticas de mantenimiento (Pirt, 1965), célula-quota (Droop, 1973), balance de masa-energía (Minkevich y col., 1976), variación en la actividad metabólica (Tang y Wolkowicz, 1992) o cambios en la morfología celular (Matin, y Veldkamp, 1978). A pesar de que aún se desconoce una clara evidencia de la dependencia del coeficiente de rendimiento, por lo general, se utiliza el modelo lineal más simple $Y = Y_0 + Y_1 S$ para ilustrar los efectos del coeficiente variable en la operación periódica del biosistema.

Para $Y_0 = 0.5$ y $Y_1 = 0.5$, la Figura 3.3 muestra la respuesta en frecuencia para cuatro diferentes valores de amplitud de entrada. Al contrario del caso en que el rendimiento es constante, la concentración promedio de la biomasa se incrementa con respecto a las condiciones de equilibrio. El cambio de la biomasa es una función creciente de la amplitud forzada. Los resultados indican que las diferencias entre la rapidez de crecimiento específica y la rapidez de consumo del sustrato son de vital importancia en la respuesta en frecuencia del biosistema. Es evidente que la relación no constante entre las funciones $\phi_1(S, X)$ y $\phi_2(S, X)$ (ecuaciones [(3.9)-(3.10)]) debe estar presente para poder mejorar el desempeño del reactor en términos de la producción de biomasa. Para ilustrar la observación anterior, la Figura 3.4 presenta los resultados cuando existe una fuerte dependencia del rendimiento con la concentración del sustrato. En este caso se tiene que a $Y_1 = 1.5$, se producen los mayores cambios en la producción de la biomasa. Mientras que para $Y_1 = 0.5$ el cambio máximo de la producción de la biomasa es aproximadamente del 20%. Para $Y_1 = 1.5$ el incremento es cercano al 65%.

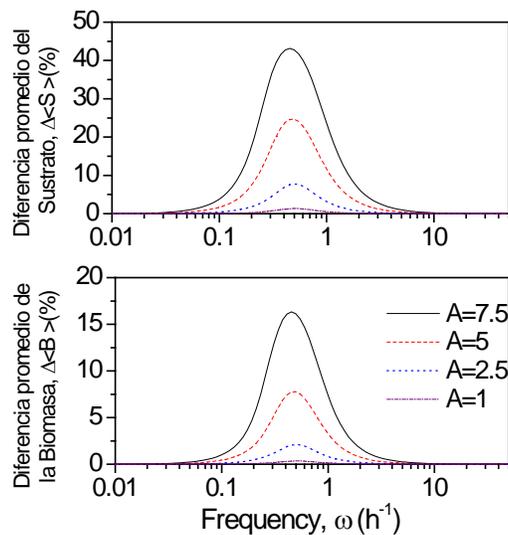


Figura 3.3. Respuesta en frecuencia no-lineal para cuatro diferentes valores de la amplitud A ,

$$k_s = 4.0 \text{ g} / l \text{ y rendimiento } Y = Y_0 + Y_1 S \text{ con } Y_0 = 0.5 \text{ y } Y_1 = 0.15.$$

En base en esto, se puede sugerir que los factores fisiológicos como las necesidades energéticas de mantenimiento, célula-cuota, balance de masa-energía, variación en la actividad metabólica tienen un efecto importante en la operación periódica de los sistemas de bioreacción.

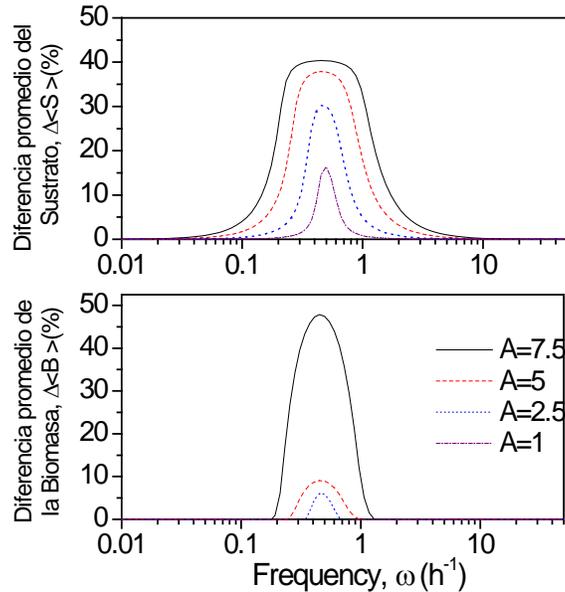


Figura 3.4 Respuesta en frecuencia no-lineal para cuatro diferentes valores de la amplitud A ,

$$k_s = 4.0 \text{ g/l} \text{ y rendimiento } Y = Y_0 + Y_1 S \text{ con } Y_0 = 0.5 \text{ y } Y_1 = 1.5.$$

3.1.5.3 Ciclo límite

El mecanismo de la dinámica que induce que las concentraciones promedio de la biomasa y del sustrato se desplacen de su contraparte al equilibrio es ocasionado por los efectos de la no linealidad de segundo orden, SX . Para $k_s = 4 \text{ g/l}$ y $Y = 0.5 + 0.5S$. La Figura 3.5 muestra los ciclos límites a dos señales forzada de entrada. La no linealidad de segundo orden tiene un efecto de desestabilidad que prolonga la trayectoria del sistema lejos de sus condiciones de equilibrio. Mientras mayor sea la amplitud de entrada, mayor será el efecto de desestabilización. Eventualmente, las concentraciones son restringidas a las fronteras del plano fase en virtud de las restricciones del balance de masa. Como consecuencia de los efectos de desplazamiento del sistema no lineal, el centro del ciclo

límite cambia de posición con respecto al punto de equilibrio. Entonces, dependiendo de la funcionalidad de las no linealidades $\phi_1(S, X)$ y $\phi_2(S, X)$, el desempeño del sistema de bioreacción es mejorado y perjudicado.

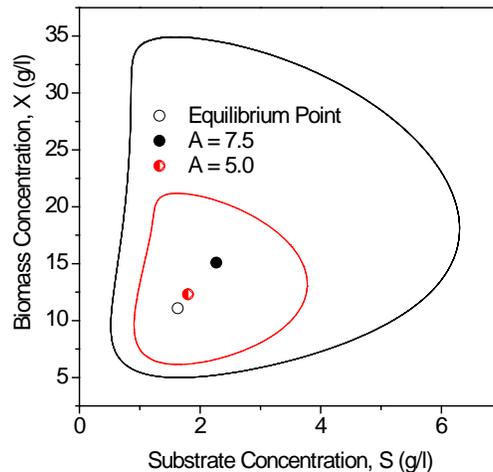


Figura 3.5. Ciclo límite para dos valores diferentes de la amplitud A.

Como se mencionó anteriormente las aproximaciones para estimar del comportamiento periódico para los sistemas de transporte (adsorción, difusión, convección, etc.) está limitado para casos relativamente sencillos, es decir, mediante el uso de ecuaciones diferenciales ordinarias. En la siguiente sección y con el objetivo de mostrar el alcance del método de primeros armónicos se abordará un sistema de transporte más complejo, como es, la operación periódica del caudal para fluidos no newtonianos a través de un tubo circular donde se involucran ecuaciones diferenciales parciales.

3.2 Operación periódica para fluidos no newtonianos

3.2.1 Antecedentes

Los fluidos no newtonianos son relevantes en un gran número de aplicaciones industriales, incluyendo el procesamiento de polímeros, espumas, farmacéuticos, cosméticos, suspensiones, y productos alimenticios. Debido a la complejidad reológica que presentan estos tipos de fluidos, se ha estudiado diversas formas de facilitar su flujo y procesamiento. Desde de las década de los 70's se ha mostrado un gran interés en el

transporte de los fluidos no-Newtonianos en tubos circulares bajo la influencia del gradiente de presión oscilatorio. Barnes, Townsend, and Walters (1971) mostraron que bajo la influencia de un gradiente de presión pulsátil es posible mejorar el promedio de la velocidad volumétrica de flujo (caudal) en el flujo de una solución polimérica. Para este tipo de fluido usaron el modelo de Oldroyd y un esquema de perturbación en términos de la amplitud e imponiendo un gradiente de presión sinusoidal, concluyendo que: (i) el fluido debe ser adelgazante por corte para obtener un mejoramiento en el caudal; y (ii) el mejoramiento disminuye a medida que aumenta la frecuencia del pulso. Sin embargo, Phan-Thien y Dudek (1982) abordaron el mismo problema basados en la ley de potencia (modelo de Ostwald de Waele), encontrando que la potencia debía ser siempre positiva, lo cual es una desventaja. Previamente, Sudstrom y Kaufman (1977) realizaron experimentos numéricos usando el modelo de Ellis.

El comportamiento del transporte de fluidos impuesto por el gradiente de presión estacionario ha sido investigado por varios autores (Townsend, 1973; Goshawk y col., 1994). Observando que, cuando el fluido es de características no-Newtonianas y fluye a través de tuberías con un gradiente de presión constante, el caudal incrementa si la tubería está sujeta a una oscilación longitudinal. Sin embargo, estos estudios están limitados y las simulaciones numéricas concuerdan solo de manera cualitativa con las mediciones experimentales, divergiendo considerablemente en términos cuantitativos, y en algunos casos en varios órdenes de magnitud. En este trabajo, se estudiara el flujo de un fluido independiente del tiempo a través de un tubo circular regido por el modelo de Maxwell-Ostwald.

3.2.2 Definición del problema

El modelo que se considera supone que el flujo a través de la tubería es laminar, axisimétrico, incomprensible, isotérmico y completamente desarrollado. Bajo estas suposiciones las ecuaciones que gobiernan al fluido (Bird y col., 1987) son la ecuación de continuidad

$$\nabla \cdot \vec{v} = 0 \quad (3.44)$$

donde \vec{v} es la velocidad del fluido, y la ecuación de movimiento

$$\rho \frac{\partial v_z}{\partial t} = -\nabla \tau_{rz} - \nabla P \quad (3.45)$$

donde P es la presión del fluido, t es el tiempo, τ_{rz} es el esfuerzo cortante y ρ es la densidad del fluido. La ecuación (3.45) esta sujeta a las siguientes condiciones de frontera

No deslizamiento

$$\text{para } r = R \quad v_z = 0 \quad (3.46)$$

Simetría

$$\text{para } r = 0 \quad \frac{\partial v_z}{\partial r} = 0 \quad (3.47)$$

Las ecuaciones [(3.44)-(3.47)] son válidas para el modelo generalizado para un fluido Newtoniano. El modelo reológico que se considera esta dado por la ecuación de Maxwell-Ostwald

$$t_m \frac{\partial \tau_{rz}}{\partial t} + \tau_{rz} = -\mu \left| \frac{\partial v_z}{\partial r} \right|^{n-1} \frac{\partial v_z}{\partial r} \quad (3.48)$$

donde μ y n son parámetros del fluido, conocidos como el viscosidad aparente y el índice de comportamiento del fluido (potencia), respectivamente. Se puede observar que la ecuación (3.48) es la versión de la ecuación de Cattaneo-Vernotte para el transporte de fluidos no-Newtonianos, siendo t_m el tiempo de relajación del fluido. Cuando $t_m = 0$ la ecuación de Maxwell-Ostwald se transforma en la ley de potencia y para $n=1$ se convierte en la ley de la viscosidad de Newton; por consiguiente, la desviación del valor de n con respecto a la unidad es una medida del grado de desviación del comportamiento

newtoniano. Cuando $n < 1$ el comportamiento es pseudoplástico, mientras que para $n > 1$ el fluido es dilatante. Mientras que, para $t_m > 0$ el fluido siempre se comporta como no-newtoniano independientemente de la potencia.

Combinado la ecuación de Maxwell-Ostwald con la ecuación de movimiento se llega a una sola ecuación que describe el flujo a través del tubo en términos de los parámetros físicos y reológico del fluido

$$\rho \left(t_m \frac{\partial^2 v_z}{\partial t^2} + \frac{\partial v_z}{\partial t} \right) = \eta^n \nabla \left(\left| \frac{\partial v_z}{\partial r} \right|^{n-1} \frac{\partial v_z}{\partial r} \right) - t_m \frac{\partial}{\partial t} (\nabla P) - \nabla P \quad (3.49)$$

Para poder adimensionalizar el problema, se proponen los siguientes cambios de variables

$$\bar{v}_z = \frac{v_z}{V_{\max}}, \quad \bar{\xi} = \frac{r}{R}, \quad \bar{t} = \frac{t V_{\max}}{R}, \quad \bar{t}_m = \frac{t_m V_{\max}}{R}, \quad \bar{z} = \frac{z}{L}, \quad \bar{P} = \frac{R^{n+1} P}{\mu V_{\max}^n L}, \quad \text{Re} = \frac{\rho R^n}{\mu V_{\max}^{n-2}} \quad (3.50)$$

donde V_{\max} es la velocidad máxima del fluido, R es el radio del tubo circular y L es la longitud del tubo. Re es el numero de Reynolds. Utilizando las variables adimensionales mencionados anteriormente y teniendo en cuenta un bajo número de Reynolds, las ecuaciones que gobiernan al fluido por la ley de potencia se reduce a

$$\text{Re} \left(\bar{t}_m \frac{\partial^2 \bar{v}_z}{\partial \bar{t}^2} + \frac{\partial \bar{v}_z}{\partial \bar{t}} \right) = \frac{1}{\bar{\xi}} \frac{\partial}{\partial \bar{\xi}} \left(\bar{\xi} \left| \frac{\partial \bar{v}_z}{\partial \bar{\xi}} \right|^{n-1} \frac{\partial \bar{v}_z}{\partial \bar{\xi}} \right) - \bar{t}_m \frac{\partial}{\partial \bar{t}} \frac{\partial \bar{P}}{\partial \bar{z}} - \frac{\partial \bar{P}}{\partial \bar{z}} \quad (3.51)$$

3.2.3 Operación periódica

La operación periódica del fluido dentro del tubo se induce por el gradiente de presión oscilatorio. La función forzada está dada por

$$\nabla P = \overline{\nabla P} + A_p \text{sen}(\omega \bar{t}) \quad (3.52)$$

donde el gradiente de presión $-\nabla P$ oscila con una amplitud A_p , frecuencia ω , alrededor del promedio $\overline{\nabla P}$. De esta manera, la dinámica forzada del flujo está gobernada por

$$\text{Re} \left(\bar{t}_m \frac{\partial^2 \bar{v}_z}{\partial \bar{t}^2} + \frac{\partial \bar{v}_z}{\partial \bar{t}} \right) = \frac{1}{\xi} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi \left| \frac{\partial \bar{v}_z}{\partial \xi} \right|^{n-1} \frac{\partial \bar{v}_z}{\partial \xi} \right) - \bar{t}_m A_p \omega \cos(\omega t) - \overline{\nabla P} - A_p \text{sen}(\omega t) \quad (3.53)$$

Esta última ecuación se resolverá en la siguiente sección mediante el método de balance de primeros armónicos, con el fin de mostrar el mejoramiento del caudal.

3.2.4 Balance de primeros armónicos

Proponiendo que la velocidad de salida puede ser aproximada por la señal armónica

$$\bar{v}_z(\xi, \bar{t}) = \langle v_z(\xi) \rangle + B(\xi) \text{sen}(\omega \bar{t} + \Phi(\xi)) \quad (3.54)$$

donde $B(\xi)$ y $\langle v_z(\xi) \rangle$ son la amplitud y la velocidad de salida del fluido (dependientes del radio), respectivamente. Sustituyendo esta aproximación en la ecuación (3.53) se obtiene

$$\text{Re} \left[-\bar{t}_m B(\xi) \omega^2 \text{sen}(\omega \bar{t} + \Phi(\xi)) + B(\xi) \omega \cos(\omega \bar{t} + \Phi(\xi)) \right] = \varphi \left(\langle v_z(\xi) \rangle + B(\xi) \text{sen}(\omega \bar{t} + \Phi(\xi)) \right) - \bar{t}_m A_p \omega \cos(\omega \tau) - \overline{\nabla P} - A_p \text{sen}(\omega \bar{t}) \quad (3.55)$$

Para poder usar el método de primeros armónicos, la no linealidad se aproxima por medio de las bases de primeros armónicos de las series de Fourier

$$\left\{ 1, \text{sen}(\omega \bar{t} + \Phi(\xi)), \cos(\omega \bar{t} + \Phi(\xi)) \right\} \quad (3.56)$$

Definiendo $\eta = \omega \bar{t} + \Phi(\xi)$. Por simplicidad, se introduce la siguiente notación

$$\varphi(\eta; B, \langle v_z \rangle) = \frac{1}{\xi} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi \left(\left| \frac{\partial \bar{v}_z}{\partial \xi} \right|^{n-1} \frac{\partial \bar{v}_z}{\partial \xi} \right) \right) \quad (3.57)$$

Entonces,

$$\varphi(\eta; \xi, B, \langle v_z \rangle) = \alpha(\xi, B, \langle v_z \rangle) + \beta(\xi, B, \langle v_z \rangle) \text{sen}(\eta) + \gamma(\xi, B, \langle v_z \rangle) \text{co}(\eta) \quad (3.58)$$

donde los coeficientes $\{\alpha(\xi, B, \langle v_z \rangle), \beta(\xi, B, \langle v_z \rangle), \gamma(\xi, B, \langle v_z \rangle)\}$ están dados por

$$\alpha(\xi, B, \langle v_z \rangle) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \varphi(\eta; \xi, B, \langle v_z \rangle) d\eta \quad (3.59)$$

$$\gamma(\xi, B, \langle v_z \rangle) = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} \varphi(\eta; \xi, B, \langle v_z \rangle) \text{co}(\eta) d\eta \quad (3.60)$$

$$\beta(\xi, B, \langle v_z \rangle) = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} \varphi(\eta; \xi, B, \langle v_z \rangle) \text{sen}(\eta) d\eta \quad (3.61)$$

Como se puede notar, los coeficientes depende del radio ξ , de la amplitud $B(\xi)$ y de la velocidad promedio $\langle v_z \rangle$. Introduciendo la siguiente notación

$$F_0(\xi, B, \langle v_z \rangle) = \alpha(\xi, B, \langle v_z \rangle) - \overline{\nabla P} \quad (3.62)$$

$$F_1(\xi, B, \langle v_z \rangle) = \text{Re} \bar{t}_m B(\xi) \omega^2 + \beta(\xi, B, \langle v_z \rangle) \quad (3.63)$$

$$F_2(r, B, \langle v_z \rangle) = \gamma(r, B, \langle v_z \rangle) - \text{Re} B(r) \omega \quad (3.64)$$

Usando estas expresiones [(3.59)-(3.61)] y sustituyéndolas en la ecuación (3.53), se obtiene

$$F_0(\xi, B, \langle v_z \rangle) + (F_1(\xi, B, \langle v_z \rangle)) \text{sen}(\omega\bar{t} + \Phi(\xi)) + (F_2(\xi, B, \langle v_z \rangle)) \text{co}(\omega\bar{t} + \Phi(\xi)) - \bar{t}_m A_p \omega \text{cos}(\omega\bar{t}) - A_p \text{sen}(\omega\bar{t}) = 0 \quad (3.65)$$

Para obtener una expresión en términos de $\text{sen}(\omega\bar{t})$ y $\text{cos}(\omega\bar{t})$, se utilizan las identidades trigonométricas

$$\text{sen}(\omega\bar{t} + \Phi(\xi)) = \text{sen}(\omega\bar{t}) \text{cos}(\Phi(\xi)) + \text{cos}(\omega\bar{t}) \text{sen}(\Phi(\xi)) \quad (3.66)$$

$$\text{cos}(\omega\bar{t} + \Phi(\xi)) = \text{cos}(\omega\bar{t}) \text{cos}(\Phi(\xi)) - \text{sen}(\omega\bar{t}) \text{sen}(\Phi(\xi)) \quad (3.67)$$

Las cuales se sustituyen en la ecuación (3.63) para obtener

$$\begin{aligned} & \left[F_1(\xi, B, \langle v_z \rangle) \text{co}(\Phi(\xi)) - F_2(\xi, B, \langle v_z \rangle) \text{sen}(\Phi(\xi)) - A_p \right] \text{sen}(\omega\bar{t}) \\ & + \left[F_1(\xi, B, \langle v_z \rangle) \text{sen}(\Phi(\xi)) + F_2(\xi, B, \langle v_z \rangle) \text{cos}(\Phi(\xi)) - \bar{t}_m A_p \omega \right] \text{cos}(\omega\bar{t}) \\ & + F_0(\xi, B, \langle v_z \rangle) = 0 \end{aligned} \quad (3.68)$$

Como las bases son linealmente independientes, entonces se tienen las siguientes identidades

$$F_1(\xi, B, \langle v_z \rangle) \text{co}(\Phi(\xi)) - F_2(\xi, B, \langle v_z \rangle) \text{sen}(\Phi(\xi)) - A_p = 0 \quad (3.69)$$

$$F_1(\xi, B, \langle v_z \rangle) \text{sen}(\Phi(\xi)) + F_2(\xi, B, \langle v_z \rangle) \text{co}(\Phi(\xi)) - \bar{t}_m A_p \omega = 0 \quad (3.70)$$

$$F_0(\xi, B, \langle v_z \rangle) = 0 \quad (3.71)$$

El sistema de ecuaciones [(3.69)-(3.71)] que representa la operación periódica del flujo del fluido esta dado ahora por ecuaciones diferenciales ordinarias de segundo grado, y así, determinar implícitamente los valores de la velocidad promedio $\langle v_z \rangle$, la fase $\Phi(\xi)$ como para la amplitud $B(\xi)$. En el caso de un fluido Newtoniano ($n=1$) el flujo no

representa ninguna ganancia en el sistema de transporte, con lo que se obtiene las siguientes ecuaciones,

$$\frac{1}{\xi} \frac{\partial \langle v_z \rangle}{\partial \xi} + \frac{\partial^2 \langle v_z \rangle}{\partial \xi^2} + \overline{\nabla P} = 0 \quad (3.72)$$

$$\left[\frac{B(\xi)}{\xi} \frac{\partial \Phi}{\partial \xi} + 2 \frac{\partial B}{\partial \xi} \frac{\partial \Phi}{\partial \xi} - \text{Re} B(r) \omega \right] \text{sen}(\Phi(\xi)) \quad (3.73)$$

$$- \left[\frac{\partial^2 B}{\partial \xi^2} + \frac{1}{\xi} \frac{\partial B}{\partial \xi} - B(\xi) \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \xi^2} + \text{Re} t_m B(\xi) \omega^2 \right] \text{cos}(\Phi(\xi)) + A_p = 0$$

$$\left[\frac{B(\xi)}{\xi} \frac{\partial \Phi}{\partial \xi} + 2 \frac{\partial B}{\partial \xi} \frac{\partial \Phi}{\partial \xi} + \text{Re} B(\xi) \omega \right] \text{cos}(\Phi(\xi)) \quad (3.74)$$

$$- \left[\frac{\partial^2 B}{\partial \xi^2} + \frac{1}{\xi} \frac{\partial B}{\partial \xi} - B(\xi) \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \xi^2} + \text{Re} t_m B(\xi) \omega^2 \right] \text{sen}(\Phi(\xi)) + t_m A_p = 0$$

Se puede observar que la velocidad promedio $\langle v_z \rangle$ es independiente de la amplitud A_p y de la frecuencia ω . En el caso general, se puede resolver numéricamente las tres expresiones no lineales dadas por las ecuaciones [(3.69)-(3.71)]. La aproximación numérica para la solución de las ecuaciones [(3.69)-(3.71)] se realizó por medio del método de Newton-Raphson. En contraste con el caso lineal, el valor promedio $\langle v_z \rangle$ depende de la amplitud A_p y de la frecuencia ω para la señal forzada $\nabla P = \overline{\nabla P} + A_p \text{sen}(\omega t)$. En este caso, las no-linealidades que involucran la dinámica del flujo a través del tubo juegan un papel importante en la desviación del valor promedio $\langle v_z \rangle$ al valor al estado estacionario.

3.2.5 Resultados

Los resultados se muestran en términos de los cambios en los tiempos promedio del caudal con respecto a la velocidad de flujo volumétrico en condiciones estacionarias, para

una gradiente de presión promedio $\overline{\nabla P} = 10$, una amplitud A_p , y frecuencia ω . El cambio del caudal $\Delta\langle Q \rangle$ está dado por

$$\Delta\langle Q \rangle = \left(\frac{\langle Q \rangle - Q_s}{Q_s} \right) \times 100, \quad (3.75)$$

donde Q_s es el caudal en estado estacionario y $\langle Q \rangle$ es el caudal promedio. La velocidad volumétrica de flujo adimensional Q puede calcularse de la siguiente forma

$$Q = \int_0^{2\pi} \int_0^{\xi} \bar{v}_z \xi d\xi d\theta \quad (3.76)$$

3.2.5.1 Ley de potencia

Como se menciono anteriormente cuando se tiene $t_m = 0$ para la ecuación (3.49), el fluido sigue el comportamiento regido por la ley de potencia (ley de Ostwald-Waele). El efecto de perturbar el flujo del fluido no-Newtoniano para diferentes valores de n , A_p y Re se muestra en la Figura 3.6, donde es posible identificar lo siguiente:

Número de potencia, n

Cuando $n=1$ (fluido newtoniano), el cambio promedio caudal del fluido permanece constante para cualquier valor de la frecuencia, lo cual es de esperarse ya que para que los cambios en el sistema solo están dados bajo efectos de la no-linealidad. Con $n < 1$ (fluido pseudoplástico) y a frecuencias bajas, se incrementa el desempeño del caudal, siendo el valor máximo de $\Delta\langle Q \rangle = 17\%$ y 5% para $n=0.6$ y 0.8 , respectivamente. Sin embargo, para $n > 1$ el caudal resulta perjudicado en todo el dominio de la frecuencia, esto debido a la característica dilatante del fluido lo cual no es deseable en el sentido de requerimiento energético.

Número de Reynolds, Re

Una vez mostrado el efecto de n en el transporte del fluido a través de la tubería circular, es importante analizar el número de Reynolds (Re) que permite relacionar la velocidad del fluido con las propiedades (viscosidad, densidad) y dimensiones del fluido (diámetro del tubo). Para un mismo valor del índice de potencia ($n < 1$) al aumentar el Re , la curva que muestra el comportamiento Q vs ω desciende a una menor frecuencia hasta llegar al estado estacionario. Esto quiere decir que mientras mayor sea la velocidad del fluido menor será la aportación de la señal forzada $\nabla P = \overline{\nabla P} + A_p \text{sen}(\omega t)$.

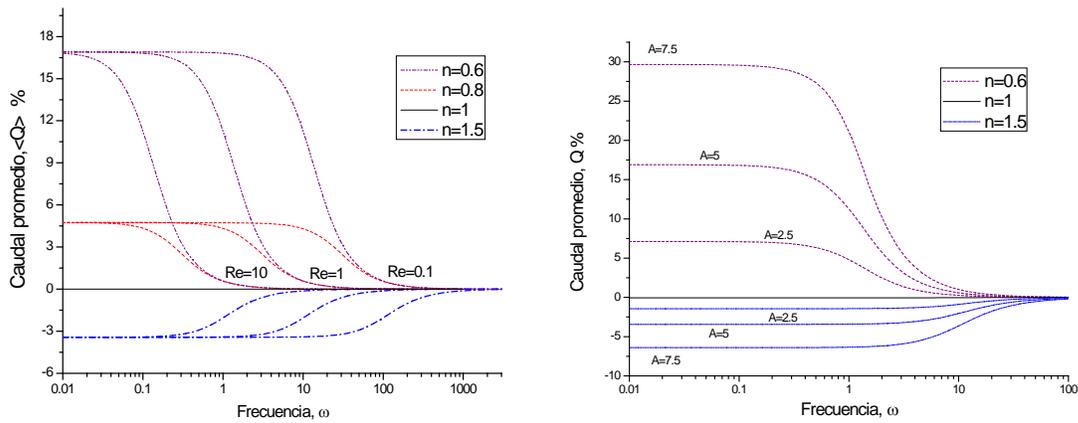


Figura 3.6. Cambio del caudal promedio $\Delta\langle Q \rangle$ como función de la frecuencia. (a) Para una amplitud, $A_p = 5$ y diferentes $Re = 0.1, 1$ y 10 . (b) Para diferentes A_p y $Re = 1$.

Amplitud, A_p

La amplitud de entrada A_p , puede ser vista como el efecto de variar la potencia de una bomba, mientras mayor sea A_p mayor será el bombeo y por ende mayor será el flujo. En la figura 3.6b se observa los perfiles de $\Delta\langle Q \rangle$ para diferentes valores de A_p , a medida que se aumenta la amplitud mayor es $\Delta\langle Q \rangle$ para $n < 1$, obteniendo un incremento de hasta

el 30% para $A_p = 7.5$. Cuando $n > 1$ no existe ganancia del caudal y se obtiene un decremento hasta del 6%.

3.2.5.2 Ecuación de Maxwell-Ostwald

Al introducir el tiempo de relajación se recupera la ecuación de Maxwell-Ostwald. En este caso, a diferencia de la ley de potencia, el valor máximo no se encuentra a las condiciones no dinámicas $\omega \rightarrow 0$. De hecho, $\Delta\langle Q \rangle$ muestra un máximo a frecuencias resonantes diferentes de cero. Los perfiles Q para $n < 1$ indican la influencia de los tiempos de relajación sobre el fluido no newtoniano. Se puede apreciar que al incrementar el t_m , disminuyen los esfuerzos cortantes. Este comportamiento puede verse en la Figura 3.a y corresponde con estudios experimentales, donde se ha demostrado la contribución de la señal periódica forzada $\nabla P = \overline{\nabla P} + A_p \text{sen}(\omega t)$ (Dapra y Scarpi, G. (2007); Lima y Rey (2006)).

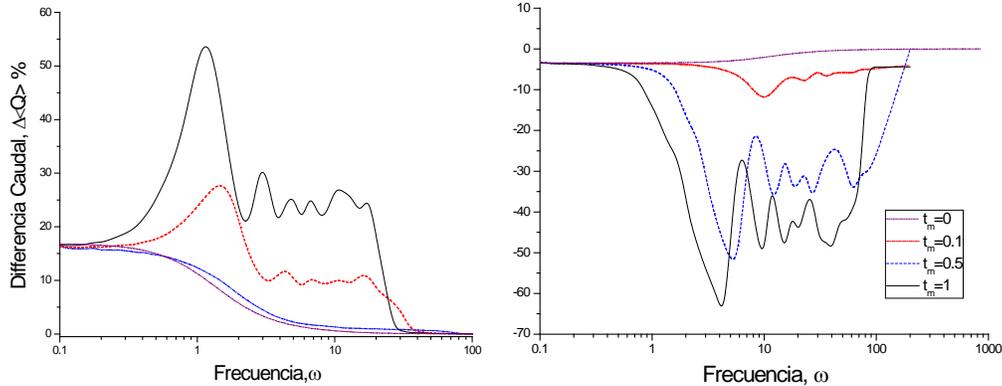


Figura 3.7. Cambio del caudal promedio $\Delta\langle Q \rangle$ como función de la frecuencia para el modelo de Maxwell-Ostwald a diferentes valores de t_m , con $A_p = 7.5$ y $Re = 1$.

Para todos los valores de t_m , es posible identificar tres regiones: i) $\omega < 0.1$, $\Delta\langle Q \rangle \rightarrow 16\%$, ii) $0.1 < \omega < 40$, el $\Delta\langle Q \rangle$ incrementa hasta alcanzar varios máximos, mostrando efectos de resonancia debido a las no-linealidades y iii) $\omega > 40$, $\Delta\langle Q \rangle \rightarrow 0$. El

punto máximo del $\Delta\langle Q \rangle$ disminuye cuando t_m disminuye. Este efecto puede apreciarse con mayor intensidad cuando el número de Reynolds disminuye (incremento en la velocidad del fluido). En el caso contrario, cuando $n > 1$, la Figura 3.7b muestra un comportamiento análogo dentro de la tres regiones, con la siguientes diferencias: i) $\omega < 0.1, \Delta\langle Q \rangle \rightarrow -70\%$, ii) $0.1 < \omega < 40$, el $\Delta\langle Q \rangle$ disminuye hasta alcanzar varios mínimos y iii) $\omega > 40, \Delta\langle Q \rangle \rightarrow 0$.

Capítulo IV

Conclusiones

4. Conclusiones Generales

En este trabajo, se desarrollaron esquemas para obtener soluciones analíticas y numéricas para diversos problemas de transporte (difusión, reacción, transporte de fluidos) descritos por ecuaciones diferenciales parciales con derivadas enteras y fraccionales. Las metodologías realizadas son la generalización de los esquemas reportados por Álvarez-Ramírez y col. que describen la obtención de la solución del problema en respuesta en frecuencia (2005) y del método de balance de primeros armónicos (2011). Basados en estos trabajos se resolvieron diferentes sistemas de transporte, tales como, i) Cálculo del factor de efectividad con difusión no Fickiana, ii) Análisis del desempeño de un bioreactor continuo, iii) Cálculo del caudal de un fluido no-newtoniano a través de un tubo circular.

4.1 Respuesta en Frecuencia

4.1.1 Factor de efectividad de pastillas catalíticas con difusión anómala

Se presentó una extensión del clásico factor de efectividad (FE) a condiciones dinámicas. Para esto, el FE se interpreta como un operador que transforma la velocidad de reacción a las condiciones de la superficie en la partícula. En base a esta interpretación, se definió al factor de efectividad dinámico (DEF) como un operador lineal que transforma las señales de la reacción de la superficie a las condiciones de la partícula. De esta forma, el FED contiene cierta información del desempeño de la partícula bajo perturbaciones dinámicas. Para los tipos típicos de geometrías, el cálculo del FED puede obtenerse fácilmente a partir de las expresiones no dinámicas al sustituir directamente el módulo de Thiele por el módulo de Thiele dinámico. Las ecuaciones de reacción-difusión con derivadas de orden fraccional $0 < \alpha < 2$ pueden describir fenómenos de difusión anómala. En procesos isotérmicos, el orden de la derivada indica que tan importante es el transporte difusivo en el sistema de reacción-difusión bajo condiciones de perturbaciones dinámicas, esto es, cuando $\alpha < 1$ se incrementa la resistencia al transporte interno, conduciendo a la disminución del factor de efectividad con respecto a la ecuación de Cattaneo-Vernotte de

orden entero. En el caso contrario, cuando $\alpha > 1$ la resistencia a la difusión interna disminuye y aumenta la velocidad de reacción intrínseca, lo cual se ve reflejado en el aumento considerable del factor de efectividad.

Debido a que el orden de la derivada indica la importancia de la difusión interna, entonces para un valor dado de Φ . El valor del factor de efectividad muestra el valor más grande cuando $\alpha = 2$.

Los resultados presentados muestran que el concepto del FED puede ser una herramienta útil para analizar el desempeño de los procesos de reacción-difusión bajo perturbaciones dinámicas. En particular, estos resultados pueden proporcionar algunas ideas para el óptimo funcionamiento de las partículas del catalizador en condiciones periódicas llevando a un mayor rendimiento en comparación con el estado estacionario.

4.2 Balance de primeros armónicos

Se presenta una aproximación basada en el balance de primeros armónicos, para evaluar de manera rápida la operación periódica de sistemas de transporte, como son: i) el desempeño de un bioreactor continuo y ii) el transporte de fluidos no-newtonianos. La aproximación es simple en cuanto a la manipulación algebraica y de conceptos, involucrando solamente identidades trigonométricas y la aproximación de las no linealidades por medio de las bases de Fourier en primeros armónicos. La metodología, aplicada a los casos i) y ii) llevan a resultados comparables con la simulación directa. Aunque es posible utilizar respuestas periódicas más complejas con efectos de armónicos de mayor orden. Los resultados muestran la facilidad de la aproximación de primeros armónicos para proporcionar predicciones rápidas y confiables.

4.2.1 Análisis de la operación periódica de un Bioreactor

Los resultados muestran que las diferencias entre la velocidad de crecimiento específica y el consumo del sustrato juegan un papel importante para obtener mejoras en la producción promedio de la biomasa. De hecho, la operación periódica de un bioreactor

con rendimiento constante provoca un decremento en la producción de la biomasa, mientras que al incorporar la dependencia del sustrato en la función de rendimiento, se presentan cambios positivos en la producción.

4.2.2 Operación periódica para fluidos no newtonianos

Con el fin de mostrar el alcance del método de primeros armónicos, se abordó la operación periódica para el flujo de un fluido no-newtoniano a través de una tubería circular en donde se involucran ecuaciones diferenciales parciales. En este caso, la respuesta en frecuencia para la señal forzada del gradiente de presión se obtiene al resolver numéricamente el sistema de tres ecuaciones, donde ahora estas ecuaciones involucran derivadas diferenciales. El comportamiento reológico del fluido está descrito por los dos parámetros del modelo de Maxwell-Ostwald, que son: la potencia n y el tiempo de relajación t_m . Estos parámetros muestran lo sensible que es el comportamiento del fluido. La solución se encontró al aproximar el término no lineal por las bases de Fourier con coeficientes dependientes de la coordenada radial.

Cuando $t_m = 0$, se puede ver solo la influencia de n en el desempeño del caudal. A medida que $n \rightarrow 0$ el caudal muestra un mejoramiento mayor con respecto al estado estacionario para un amplio rango de la frecuencia, mientras que n tiende a aumentar más allá de la unidad el sistema es perjudicado requiriendo un mayor gasto para desplazar el fluido. Sin embargo, al introducir el tiempo de relajación que permite una velocidad de propagación finita, el caudal máximo se obtiene en un rango intermedio de la frecuencia.

Los efectos de mejoramiento del caudal se vuelven menos significativos para valores de Reynolds muy grandes y valores de la potencia cercanos a la unidad.

Bibliografía

Álvarez-Ramírez, J., Ochoa-Tapia, A. and Valdés-Parada, F., (2005). Dynamic Effectiveness Factor for Catalyst Particles. *J. Phys. Chem.*, 109, 11058-11064.

Aris, R. (1975). *The mathematical theory of diffusion and reaction in permeable catalysts. Vol I*, Clarendon Press, Oxford.

Bailey, J. E. and Horn, F. J. M. (1971). Comparison between two sufficient conditions for improvement of an optimal steady-state process by periodic operation. *J. Optim. Theor. Appl.*, 18, 378-384.

Bailey, J.E. (1974). Periodic operation of chemical reactors: A Review. *Chem. Eng. Commun.*, 1 (3), 111-124.

Barnes, H. A., Townsend, P. and Walters, K. (1971). On pulsatile flow of non-Newtonian liquids. *Rheologica Acta*, 10, 517–527.

Bittani, S., Fronza, G. and Guardabassi, G. (1973). Periodic control: A frequency domain approach. *IEEE Trans. Automat. Control*, 18 (1), 33-38.

Bird, R. B., Armstrong, R. C., Hassager, O. and Curtiss, C. F. (1987). *Dynamics of polymeric liquids, Fluid mechanics. Vol. 1, Second Edition*. New York: Wiley.

Cattaneo, C. (1958). A Form of Heat Conduction Equation Which Eliminates the Paradox of Instantaneous Propagation. *C. R. Acad. Sci.*, 247, 431–433.

Compte, A. and Metzler, R. (1997). The generalized Cattaneo equation for the description of anomalous transport processes. *J. Phys. A: Math. Gen.*, 30, 7277.

Constantinides, A., Spencer, J. L. and Gaden, E. C. (1970). Optimization of batch fermentation processes II. Optimum temperature profiles for batch penicillin fermentations. *Biotechnol Bioeng.*, 12 (5), 803-830.

Crooke, P. S., Wei, C. J. and Tanner, R. D. (1980). The effect of specific growth rate and yield expression on the existence of oscillatory behavior of a continuous fermentation model. *Chem. Eng. Comm.*, 6 (6),333–342.

Dapra, I. and Scarpi, G. (2007). Perturbation solution for pulsatile flow of a non-Newtonian Williamson fluid in a rock fracture. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 44 (2), 271–278

D’Avinoa, G., Crescitellia, S. and Maffettonea, P.L. and Grosso, M. (2006). A critical appraisal of the π -criterion through continuation/optimization. *Chem. Eng. Sci.*, 61, 4689–4696.

Droop, M. (1973). Some thoughts on nutrient limitation in algae. *J. Phycol.*, 9, 264–272.

Froment, G.F. and Bischoff, K.B. (1990). *Chemical Reactor Analysis and Design*. Second Edition, John Wiley and Sons, Inc.

Geankoplis, J. C. (2003). *Process transport and separation process principles*. Fourth Edition, Pearson Education, USA.

Glöckle, W. G. and Nonnenmacher, T. F. (1993), Fox function representation of non-debye relaxation processes. *Journal of Statistical Physics*, 71 (3-4), 741-757.

Goshawk, J. A., Waters, N. D., Rennie, G. K. and Staples, E. J. (1994). Enhancement of the drainage of non-Newtonian liquid films by oscillation. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 51 (1), 21– 60.

Guardabassi, G., Locatelli, A. and Rinaldi, S. (1974). Status of periodic optimization of dynamical systems. *J. Optim. Theor. Appl.* 14 (1), 1-20.

Gulari, E. , Zhou, X. and Chien Sze. (1995). Catalytic oxidation of carbon monoxide under periodic and transient operation. *Catalysis Today*, 25 (2), 145-157.

Haure, P. M., Hudgins, R. R. and Silveston, P. L. (2004). Periodic operation of a trickle-bed reactor, *AIChE Journal*, 35 (9), 1437-1444.

Hernandez-Martinez, E., Granados-Fócil, A., Meraz, M., and Álvarez-Ramírez, J. (2011). Analysis of periodic operation of bioreactors from a first-harmonic balance. *Chemical Engineering and Processing*, 50 (11-12), 1169–1176

Kaminski, W.. (1990). Hyperbolic heat conduction equation for materials with a nonhomogeneous inner structure. *Trans. ASME, J. Heat Transfer*, 112 (3), 555

L.R.P. de Andrade Lima and Rey, A.D. (2006). Pulsatile flows of Leslie–Ericksen liquid crystals. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 135 (1), 32–45.

Matin, A. Veldkamp, H. (1978). Physiological basis of the selective advantage of *Spirillum* sp. in a carbon-limited environment. *J. Gen. Microbiol.*, 105, 187–197.

Minkevich, I.G. and Eroshin, V.K. (1976). Principles of mass- and energy balance of microbial growth. *Adv. Mod. Biol.*, 82, 103–115.

Morari, M. and Zafiriou, E. (1989). *Robust process control*. Prentice-Hall, New York.

Noldus, E.J. (1977). Periodic optimization of a chemical reactor system using perturbation methods. *J. Eng. Math.*, 11, 49–66.

Pavlou, S. (1999). Computing operating diagrams of bioreactors. *J. Biotechnol.*, 71, 7–16.

Phan-Thien, N. and Dudek, J. (1982). Pulsating flow revisited. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 11 (1-2), 147–161.

Pirt, S.J. (1965). The maintenance energy of bacteria in growing cultures. *Proc. R. Soc.*, 163, 224–231.

Rougea, A., Spoetzla, B., Gebauerb, K., Schenkb, R. and Renkena, A. (2001). Microchannel reactors for fast periodic operation: The catalytic dehydration of isopropanol. *Chem. Eng. Sc.*, 56 (4), 1419-1427.

Sheintuch, M. (1996). Spatiotemporal patterns in a heterogeneous model of a catalyst particle. *J. Chem. Phys.*, 105 (1), 289-298.

Silveston, P. L. (1987). Periodic operation of chemical reactors: A review of the experimental literature. *Sadhand*, 10 (1-2), 217-246, India

Silveston, P. L., Hudginsa, R. and Renkenb, A. (1995). Periodic operation of catalytic reactors: Introduction and overview. *Catalysis Today*, 25 (2), 91-112.

Silveston, P.L., Budman, H. and Jervis, E. (2008). Forced modulation of biological processes: A review. *Chem. Eng. Sci.*, 63 (20), 5089-5105.

Skowron, M. and K. Styczeń, K., (2006). Evolutionary search for globally optimal constrained stable cycles. *Chem. Eng. Sci.*, 61, 7924–7932.

Sterman, L. E. and Ydstie, B. E. (1990). The steady-state process with periodic perturbations. *Chem. Eng. Sci.*, 45 (3), 721-736.

Sundstrom, D. W., and Kaufman, A. (1977). Pulsating flow of polymer solutions. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 16 (3), 320–325

Tang, B. Wolkowicz, G.S. (1992). Mathematical models of microbial growth and competition in the chemostat regulated by cell-bound extra-cellular enzymes. *J. Math. Biol.*, 31, 1–12.

Townsend, P. (1973). Numerical solutions of some unsteady flows of elasto-viscous liquids. *Rheologica Acta*, 12 (1), 13–18.

Vernotte, P., (1958) Les Paradoxes de la Theorie Continue de l'Equation de la Chaleur. *C. R. Acad. Sci. Paris*, 246, 3154–3155.

Walleczec, J. (2000). The frontiers and challenges of biodynamics research, in self-organized biological dynamics and nonlinear control. Cambridge University Press, Cambridge, UK

Watanabe, N., Onogi, K. and Matsubara, M. (1981). Periodic control of continuous stirred tank reactors I. The π - criterion and its applications to isothermal cases. Chem. Eng Sci. 36 (5), 809-818.