

**CARACTERIZACIÓN Y MODELAMIENTO MATEMÁTICO DE MICROFLUJOS
DE DIFERENTES MEZCLAS CO/N₂ A TRAVÉS DE CAPILARES EN UN
DISPOSITIVO GENERADOR DE TRAZAS DESARROLLADO POR EL CDT DE
GAS**

**BRAYAN STEVEN MORENO CABALLERO
JOSE LUIS VALDERRAMA TORRES**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2016

**CARACTERIZACIÓN Y MODELAMIENTO MATEMÁTICO DE MICROFLUJOS
DE DIFERENTES MEZCLAS CO/N₂ A TRAVÉS DE CAPILARES EN UN
DISPOSITIVO GENERADOR DE TRAZAS DESARROLLADO POR EL CDT DE
GAS**

**BRAYAN STEVEN MORENO CABALLERO
JOSE LUIS VALDERRAMA TORRES**

Trabajo de grado para optar al título de Ingeniero Químico

**Director
CARLOS EDUARDO GARCÍA SÁNCHEZ
Ph.D. en Ingeniería Química**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2016

DEDICATORIA

A Dios por llenar mi vida de lecciones y bendiciones, por brindarme la fuerza para seguir adelante pese a las adversidades y rodearme de personas que hacen más ameno este camino que me dio para recorrer.

A mi padre Ernesto que en paz descanse, por sus enseñanzas y porque en vida dedicó todos y cada uno de sus esfuerzos para que yo hoy pueda estar culminando mis estudios profesionales.

A mi madre Nancy por su amor incondicional y por todos sus esfuerzos, que son una constante fuente de inspiración y fuerza que me motivan a nunca rendirme.

A mi hermano Michael por siempre creer y confiar en mí y de quien espero cosas muy grandes en esta difícil pero apasionante profesión llamada Ingeniería Química.

A mi Tíos Julio y Enrique quienes en los últimos tiempos se han convertido en segundos padres para mi hermano y para mí, gracias por tanto apoyo y cariño.

A mis tías Gloria, Marta y Sonia por el cariño que me brindan y por enseñarme que la vida siempre es más fácil si se lleva una sonrisa en el rostro y alegría en el corazón.

A mis tías Marta y Olga por el apoyo, el cuidado y cariño que desde niño siempre me ofrecieron.

A mis padrinos Ramiro y Orlando por ser una constante inspiración y ejemplo a seguir.

A mi amiga Edith por ser mi confidente y compañera de aventuras, por esa amistad incondicional que se fortalece más tras cada triunfo y cada derrota que logramos afrontar con nuestra singular y conjunta manera de ver el mundo.

A mi amigo y compañero de proyecto Jose por su sincera amistad y por siempre ser esa voz de ánimo y fortaleza cuando los tiempos se ponen difíciles.

A mis amigos Tatiana A, Sergio, Santiago, Paola, Sol, Jessica, Lina, Tatiana G, Nathalie y Nicolás por siempre cuidar de mí y por apoyarme en los momentos en que más los he necesitado.

Brayan.

Dedicatoria.

A Dios siempre en primera medida, por permitirme enaltecer mi vida con
conocimiento y sabiduría.

A mi hija María José, por llevar en su niñez el peso de la distancia y ausencia de
su padre, por su gran cualidad de amar y por ser mi motivación principal de
progresar, para así brindarle un ejemplo a seguir.

A mis padres Stella y José, quienes con gran esfuerzo hicieron posible el alcance
de este objetivo y con su incondicional apoyo me han acompañado en este
proceso que aún no culmina, por sus enseñanzas y regaños con los que me
formaron como una persona de bien.

A mis hermanas, Eliana y María Fernanda que me han apoyado y ayudado
durante toda mi vida.

A mis dos abuelas que con amor me acompañaron en el alcance de esta meta.

A mis tíos y tías que siempre me aconsejaron y guiaron, siendo un ejemplo de
cómo vivir
A Santiago por brindarme una amistad verdadera y duradera.

A Paola, Brayan, Sergio, Carolina, Jhonny y todos mis amigos con quienes espero
compartir siempre.

A Cayis, con quien he compartido grandes momentos y me ha ayudado en
ocasiones difíciles.

A la Selección de Rugby TOROS UIS donde encontré una nueva familia y donde
aprendí a perseverar y no descansar hasta lograr mis metas.

José.

AGRADECIMIENTOS

A Dios por recorrer este arduo camino con nosotros y darnos la fuerza e iluminación para poder culminar satisfactoriamente esta importante meta.

A la Universidad Industrial de Santander, la escuela de ingeniería química y sus profesores, por brindar su conocimiento y experiencia a nuestra formación integral.

Al profesor Carlos García por la oportunidad que nos dio al permitirnos ingresar al Grupo de Investigación en Fluidos y Energía (GIFE) además de su guía y constantes aportes a éste proyecto.

A Elizabeth Ayala por su apoyo incondicional y dedicación hacia éste proyecto, por su amistad y las muchas enseñanzas que nos brindó en este tiempo tanto profesional como personalmente.

A los integrantes del Grupo de Investigación en Fluidos y Energía (GIFE) del CDT de Gas por su amplia disposición para compartirnos sus conocimientos, tiempo y experiencia.

Al Centro de Desarrollo Tecnológico de Gas (CDT de Gas) por la confianza que nos dieron al permitirnos hacer parte activa del proyecto TGD 2000 y por brindarnos una experiencia de crecimiento personal y profesional.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	18
1. OBJETIVOS	26
1.1 OBJETIVO GENERAL	26
1.2 OJETIVOS ESPECÍFICOS	26
2. METODOLOGÍA	27
2.1 CARACTERIZACIÓN DE MICROFLUJOS	28
2.2 ESTUDIO PRELIMINAR	30
2.3 MODELAMIENTO MATEMÁTICO	31
2.4 PRUEBAS EXPERIMENTALES	34
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS	36
3.1 CARACTERIZACIÓN DE MICROFLUJOS	36
3.2 ANÁLISIS PRELIMINAR	37
3.3 RESULTADOS VARIACIÓN DE TEMPERATURA- LINEA DE N ₂	38
3.4 RESULTADOS VARIACIÓN DE TEMPERATURA-LINEA DE CO	39
3.5 ANÁLISIS DE VARIANZA DEL DISEÑO DE EXPERIMENTO	41
3.6 MODELADO DE LA CONCENTRACIÓN FINAL COMO FUNCIÓN DE TEMPERATURA Y CAÍDA DE PRESIÓN PARA CADA CAPILAR.....	42
3.7 DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	43
4. CONCLUSIONES	45

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS47
BIBLIOGRAFÍA50
ANEXOS.....53

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. TGD 2000 y sistema de capilares	24
Figura 2. Esquema de metodología.	27
Figura 3. Curva de calibración Caudal vs ΔP para capilar 50 μm	36
Figura 4. Curva de calibración Caudal vs ΔP para capilar 75 μm	37
Figura 5. Curva de calibración Caudal vs ΔP para capilar de N_2 250 μm	37
Figura 6. Gráfico Caudal Vs Temperatura línea N_2 ($\Delta P=29$ psi)	39
Figura 7. Gráfico Concentración Vs Temperatura Capilar de 75 μm a diferentes ΔP	40
Figura 8. Gráfico Concentración Vs Temperatura Capilar de 50 μm a diferentes ΔP	40

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Métodos Normalizados de preparación dinámica.	23
Tabla 2. Comparación de caudales COMSOL vs ISO 6145-5	38
Tabla 3. Tabla ANOVA para Capilar 50 μm	41
Tabla 4. Tabla ANOVA para capilar 75 μm	42
Tabla 5. Estadísticas de la regresión para el capilar de 50 μm	75
Tabla 6. Estadísticas de la regresión para el capilar de 75 μm	75
Tabla 7 Datos experimentales capilar 50 μm	76
Tabla 8. Datos experimentales capilar 75 μm	77

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A: METODOLOGÍA DE SIMULACIÓN COMSOL Y ESTUDIO DE TEMPERATURA.....	53
ANEXO B: ECUACIONES DE BALANCE.....	58
ANEXO C: PROCEDIMIENTO DE EXPERIMENTACIÓN	72
ANEXO D: TABLAS DE CARACTERIZACIÓN	73
ANEXO E: ESTADÍSTICAS DE LAS REGRESIONES	75
ANEXO F: DATOS PRUEBAS EXPERIMENTALES	76

NOMENCLATURA

MRGC	Material de referencia gaseoso certificado
MGC	Mezcla de gases de calibración
TGD 2000	<i>Trace generator device 2000</i>
VIM	Vocabulario Internacional de Metrología

RESUMEN

TÍTULO: CARACTERIZACIÓN Y MODELAMIENTO MATEMÁTICO DE MICROFLUJOS DE DIFERENTES MEZCLAS CO/N₂ A TRAVÉS DE CAPILARES EN UN DISPOSITIVO GENERADOR DE TRAZAS DESARROLLADO POR EL CDT DE GAS*

AUTORES: BRAYAN STEVEN MORENO CABALLERO
JOSE LUIS VALDERRAMA TORRES.**

PALABRAS CLAVES: Microflujos, Capilares, Dilución dinámica, Monóxido de Carbono, Temperatura.

El monóxido de carbono es un gas de toxicidad elevada que debido a sus propiedades físicas no es detectado por los sentidos humanos, por lo cual se requieren analizadores de monóxido de carbono para determinar su presencia. Debido a que este gas representa un peligro para la salud humana, aun en bajas concentraciones, es de vital importancia mantener la exactitud de los analizadores, por lo que éstos deben ser calibrados periódicamente. En estas calibraciones deben usarse materiales de referencia gaseosos certificados (MRGC). El CDT de gas desarrolló un dispositivo (el Trace Generator Device 2000 -TGD 2000), que permite generar mezclas de gases de calibración mediante la dilución dinámica de un MRGC. El TGD 2000 usa un sistema de capilares como limitadores de flujo para generar los caudales necesarios para la dilución. Existen algunos factores externos que pueden modificar el comportamiento de los microflujos dentro de los capilares. Uno de los principales factores a estudiar es la temperatura puesto que puede influir en el flujo del gas provocando así una alteración en los parámetros establecidos para el generador. En esta investigación se realizó una caracterización del sistema de tres capilares del TGD 2000 (75, 50, y 250 μm de diámetro) para conocer el comportamiento de los microflujos a una temperatura constante. Posteriormente, mediante varias simulaciones en el software COMSOL Multiphysics se modeló la influencia de la temperatura sobre los microflujos de CO y N₂ evidenciando que ésta provoca alteraciones en el caudal. Se procedió a desarrollar un modelado matemático para calcular el caudal a través de los capilares a temperaturas determinadas. Finalmente, se hizo un estudio experimental en el que se estudió el efecto de los factores temperatura y caída de presión en el capilar sobre la concentración de la mezcla de dilución obtenida, manteniendo fija la composición del MRGC usado.

* Proyecto de Grado

** Facultad de ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Carlos Eduardo García Sánchez, Ph.D.

ABSTRACT

TITLE: CHARACTERIZATION AND MATHEMATICAL MODELING OF MICRO FLOWS FROM DIFFERENT MIXES CO/N₂ THROUGH CAPILLARIES IN A TRACES DEVICE GENERATOR DEVELOPED BY CDT DE GAS.*

AUTHOR: BRAYAN STEVEN MORENO CABALLERO, JOSE LUIS VALDERRAMA TORRES.**

KEYWORDS: Microflows, Capillaries, dynamic dilution, Carbon Monoxide, Temperature

Carbon monoxide is a high toxicity gas that because of its physical chemical properties is undetectable by human senses, for that reason carbon monoxide analyzers are required to detect it. Keep analyzers accuracy is vitally important because this gas is dangerous for human healthy even in low concentrations for that reason analyzers have to be frequently calibrated, in that calibrations Certified Reference Gas Materials (CRGM) have to be used. The CDT de Gas in its investigation and innovation activities in metrology, developed a device (Traces generator device 2000-TGD 2000), that allows to calibration gas mixes (CGM) using dynamic dilution of CRGM. The TGD 2000 use a capillaries system like flow's limiters to generate the flow rates needed to the dilution. There are some external factors that can modify the microflow's behavior inside of the capillaries. One of the main factor to study is the temperature, because it can influence the gas flow, which would alter TGD 2000's parameters. In this investigation there was done a characterization of the TGD 2000's three capillaries system (75, 50 and 250 μm diameter) to know the microflow's behavior when temperature is constant. After that, through several simulations in the software COMSOL Multiphysics the influence of temperature on CO and N₂ microflows was modeled, showing that temperature causes flow rate variations. Then a mathematical modeling was developed in order to calculate the microflow's flow rate trough capillaries in a determinate temperature. Finally, an experimental study was performed studying temperature and pressure drop in the capillary effects over the dilution mix concentration obtained, keeping fixed the composition of MRGC used.

* Thesis.

** Physicochemical Engineering Faculty, Chemical Engineering School. Director: Carlos Eduardo García Sánchez, Ph.D.

INTRODUCCIÓN

El monóxido de carbono (CO) es un gas que presenta una toxicidad elevada y es incoloro e inodoro, y por lo tanto no es detectable por el organismo humano. El CO tiene graves efectos sobre la función celular, ya que al ingresar al organismo el CO se une con una mayor preferencia a la hemoglobina que el oxígeno, disminuyendo la cantidad de oxígeno disponible para las células. La EPA (*Environmental Protection Agency*) estableció como límite primario de exposición 35 ppm durante una hora, a la cual según evidencia clínica el CO inicia a provocar efectos adversos en la salud humana [1]. La producción de monóxido de carbono tiene origen en la combustión incompleta de sustancias compuestas por carbono, como las encontradas en la madera, el carbón mineral, el gas natural y los derivados del petróleo. Estas emisiones comúnmente se deben al funcionamiento no óptimo de equipos industriales como calderas y chimeneas, así como también de aparatos domésticos que queman combustible, como las estufas y los calentadores de agua. Una de las mayores fuentes de emisiones de CO son los vehículos detenidos que tienen el motor encendido [2]. Para el año 2013 se notificaron al SIVIGILA (Sistema Nacional de Vigilancia en Salud Pública) un total de 832 casos de intoxicaciones por gases, de donde el monóxido de carbono fue el producto más implicado con 30,76% (256 casos); en el mismo año, fueron reportadas nueve muertes por este tipo de intoxicaciones en Bogotá y Boyacá a causa de inhalación de monóxido de carbono. Según el informe nacional de intoxicaciones del año 2013 del SIVIGILA en la gran mayoría de los casos se reporta que las exposiciones al gas fueron de tipo accidental y ocupacional durante el desarrollo de actividades en donde se tenía algún tipo de combustión en lugares cerrados o de baja ventilación. El informe resalta que se debe incentivar una sensibilización masiva sobre la importancia de la ventilación

adecuada y acorde con la actividad a realizar con el fin de evitar intoxicaciones por gases que pueden desencadenar en hechos lamentables [3].

La Administración de Seguridad y Salud Ocupacional (OSHA) de los Estados Unidos, ha establecido límites de exposición permisible para el monóxido de carbono, correspondientes a 50 $\mu\text{mol/mol}$ ponderado en un tiempo de 8 horas de exposición, y un valor techo de 200 $\mu\text{mol/mol}$ en un intervalo de 5 minutos. Otras entidades como la Conferencia Americana de Higienistas Gubernamentales Industriales (ACGIH) establece un umbral de exposición de 25 $\mu\text{mol/mol}$ promediado en 8 horas. El Instituto Nacional para la Salud y la Seguridad Ocupacional de los Estados Unidos (NIOSH) recomienda un límite de exposición de 35 $\mu\text{mol/mol}$ durante el mismo intervalo de tiempo [4]. En el panorama nacional existen regulaciones para establecer los límites de monóxido de carbono permisibles tanto en entornos industriales como urbanos, algunas de ellas son: la Resolución 909 de 2008 del Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial, en la cual se establece un límite de concentración de 40 $\mu\text{mol/mol}$ promediado en 8 horas de monóxido de carbono en el aire urbano [5] y la Resolución 90902 de 2013 del Ministerio de Minas y Energía (Reglamento Técnico de Instalaciones Internas de Gas Combustible) que especifica que en un radio de 1 m alrededor de un artefacto de gas la concentración de monóxido de carbono debe ser inferior a 50 $\mu\text{mol/mol}$ [6].

La detección de la presencia de monóxido de carbono en el ambiente es un aspecto de vital importancia, ya que sus propiedades físicas no permiten percibirlo y sólo puede ser detectado por equipos especializados (analizadores de CO), en los cuales la precisión es fundamental para asegurar el adecuado monitoreo de las emisiones. Para garantizar un funcionamiento óptimo los analizadores de CO deben calibrarse y ajustarse periódicamente usando materiales de referencia gaseosos certificados para validar la exactitud de las mediciones.

De acuerdo con el VIM (Vocabulario Internacional de Metrología), un material de referencia gaseoso certificado (MRGC) es un material homogéneo y estable con respecto a una o más propiedades específicas, las cuales han sido estabilizadas para adecuarse a su uso en procesos de medición con el fin de ofrecer al usuario una base de exactitud. Para ser usados en procesos de calibración los materiales de referencia deben ser caracterizados por un procedimiento metrológico válido y deben estar acompañados de un certificado que indique el valor de la propiedad en cuestión, su incertidumbre asociada y su trazabilidad metrológica [7]. Una de las características principales de los materiales de referencia gaseosos es la baja incertidumbre sobre su composición. Las fuentes de incertidumbre son todas aquellas causas de duda sobre los resultados de medición, y pueden provenir de limitaciones u operación de la instrumentación, de los métodos de preparación, de la falta de repetibilidad de las operaciones realizadas por las personas, entre otras. Estas fuentes deben ser monitoreadas y controladas a la hora de la preparación para garantizar que la incertidumbre del MRGC sea la menor posible.

La preparación de gases de referencia es un tema cuyos orígenes datan de 1915, cuando Holmes desarrolló y probó un método para la preparación de gases de referencia de SO_2 , el cual consistía en suministrar el gas puro a través de un medidor de caudal que en ese caso fue un tubo capilar calibrado, luego de atravesar el capilar el analito se mezclaba con un flujo de aire que fluía dentro de un tubo recubierto internamente con plástico. El caudal de aire se medía mediante el uso de un tubo pitot que se movía en la sección de flujo para obtener el caudal promedio y se realizaba la toma intermitente de muestras para analizar su concentración. Sin embargo, éstas presentaron desviaciones promedio de hasta el 33% esto debido a las limitaciones en la exactitud y la sensibilidad de los medidores, así como los métodos analíticos de la época. Diversos métodos fueron desarrollados desde entonces pero no se tuvo una clasificación específica hasta que Barrat en 1981 presentó una primera clasificación de los métodos que se habían desarrollado hasta entonces. Independientemente de la variedad de

métodos, todos estaban fundamentados en el mismo principio básico de dilución y difusión por lo que Barrat clasificó los métodos para la preparación de materiales de referencia gaseosos dos categorías principales: estáticos y dinámicos [8].

Los métodos estáticos consisten en la adición de una cantidad conocida de gas o vapor a un volumen conocido de gas diluyente en un contenedor cerrado dentro del cual se realiza la mezcla y de paso se almacena el gas. Aunque estos métodos ciertamente destacan por su simplicidad y bajo costo económico, presentan algunas desventajas como la pérdida de analito debida a la absorción y condensación del mismo en las paredes del contenedor y la posibilidad de presentar fugas en el recipiente contenedor, afectando la presión y por consiguiente la concentración [7].

Los métodos dinámicos se basan en la adición continua de un flujo conocido de gas o vapor puro a una corriente conocida de gas diluyente. A diferencia de los métodos estáticos, los métodos dinámicos implican una mayor complejidad y costo. Sin embargo, presentan ventajas considerables que se deben al hecho de que su operación continua descarta los problemas de pérdidas por absorción del recipiente, así como también las limitaciones en la producción de volúmenes de gas. Así mismo, los métodos dinámicos cuentan con una flexibilidad en los rangos de concentración puesto que estos se pueden variarse alterando los caudales de los gases que componen el material de referencia, lo cual representa una ventaja en materia de calibración de equipos analizadores [7].

Muchas veces, se encuentra que los fabricantes de analizadores de CO denominan calibración a realizar un ajuste en el cero y el *span*, sin verificar diferentes puntos con un material de referencia. Sin embargo, según el VIM se denomina calibración a una operación que bajo condiciones especificadas establece una relación entre los valores de un sistema bajo medición y sus incertidumbres de medida asociadas obtenidas a partir uno o varios patrones de

medida, por lo que es necesario implementar un procedimiento de calibración más detallado que presente una mayor confiabilidad metrológica, permitiendo garantizar la seguridad y funcionalidad de los analizadores de CO. Dicho proceso consiste en realizar una calibración usando múltiples puntos de referencia, para lo cual se requeriría usar varios MRGC de diferentes concentraciones, uno para cada punto. Si bien esta calibración con varios MRGC da mayor confiabilidad a la calibración, implica un alto costo económico por el alto valor monetario de los cilindros de MRGC y la ausencia de fabricación nacional de la mayoría de los MRGC. No obstante, el costo de la calibración puede ser reducido mediante el uso de mezclas de gases de calibración (MGC). La norma ISO 6143 define a las MGC como mezclas de gases cuya composición está suficientemente bien definida y es suficientemente estable, de manera que pueden ser usadas como patrones de trabajo de concentración [9]. Mediante procesos de dilución se pueden generar varias MGC con diferentes concentraciones a partir de un solo MRGC; estas mezclas sirven como puntos de referencia de concentración, disminuyendo considerablemente los costos de la calibración.

Debido a las ventajas que representa el uso de MGC para la calibración de analizadores de gas, la Corporación Centro de Desarrollo Tecnológico de Gas (CDT de Gas) entre sus actividades de investigación y desarrollo de tecnología diseñó e integró un equipo para la producción de mezclas de gases de calibración, el *Trace Generator Device* (TGD 2000), el cual emplea un método de preparación dinámico. Existe una gran variedad de métodos de preparación dinámicos los cuales, aunque aplican el mismo principio de preparación, difieren en la manera de controlar los caudales. Dichos métodos de control fueron estudiados por el Centro de Metrología de Fluidos (CMF) del CDT de Gas, haciendo un análisis comparativo para determinar cuál de los métodos de control de caudal resultaba preferible (Tabla 1). De dicho análisis, se pudo concluir que los dispositivos controladores de caudal, como los capilares y orificios críticos, son apropiados para generar mezclas de calibración de gases reactivos, debido a su fácil manejo

(no poseen partes móviles), la variedad de materiales en que pueden ser fabricados (lo cual permite obtener sistemas inertes y de baja adsorción), y que permiten la generación de caudales estables y reproducibles. Como dispositivos controladores de caudal para el TGD 2000 se eligieron los capilares debido a que los estudios para el diseño del equipo arrojaron que estos representan una opción más económica y viable que los orificios críticos.

Tabla 1. Métodos Normalizados de preparación dinámica.

Método de Preparación	Concentración típica \geq	Incertidumbre típica	Presión del MRG	Costo	Aptitud para la Preparación de MRG Reactivos
	$\mu\text{mol/mol}$	%			
Bombas Volumétricas	1,00	0,5	Atm	Alto	NO
Inyección Continua	0,10	5	Atm	Medio	NO
Capilares	0,10	1	> Atm	Bajo	SI
Orificios críticos	1,00	0,5	> Atm	Bajo	SI
Controladores másicos	0,01	1	> Atm	Alto	NO

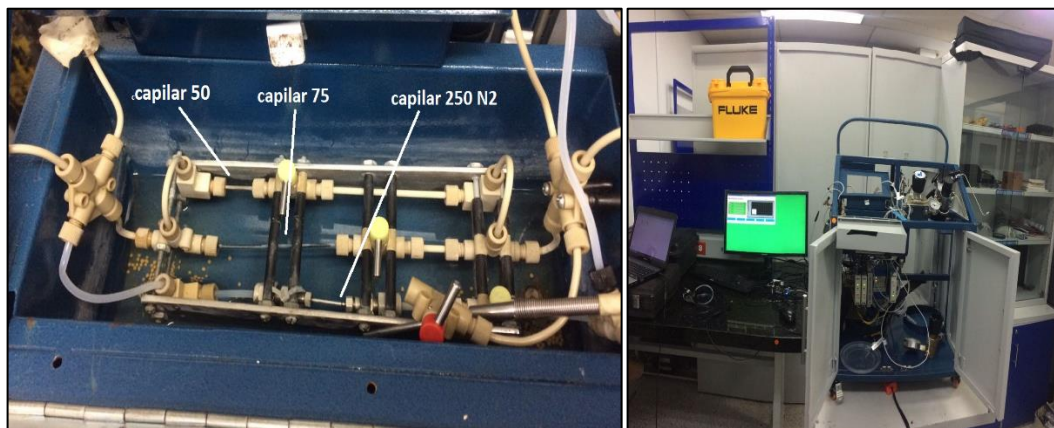
Fuente: Adaptado de ISO 6145-1

El TGD es un dispositivo que permite diluir un MRGC para obtener una MGC de menor concentración, que pueden ser usadas para la calibración de equipos de medición de gases contaminantes presentes en el gas natural (H_2S y CO_2) y en el aire ambiente (CO , SO_2 , NO_2 y O_3). La dilución se realiza mediante una mezcla dinámica de un MRGC, que tiene una composición conocida, estable y de baja incertidumbre del analito de interés, para este caso CO , y un gas UHP (*Ultra High Purity*) que corresponde a la matriz de dilución del MRGC, N_2 en la presente situación. El dispositivo se diseñó buscando realizar mezclados con una relación

hasta de 2000:1 entre el gas de dilución y el MRGC, por lo que las magnitudes de los flujos máxicos deben estar entre 2,5 $\mu\text{g/s}$ y 1000 $\mu\text{g/s}$ [10].

El sistema de capilares del TGD 2000 está compuesto por 3 capilares, dos de ellos destinados al flujo del MRGC con el analito de interés, para este caso CO, los cuales están elaborados en un material polimérico llamado Polyetherketone (PEEK). El PEEK es el material polimérico de mayor aplicación para la fabricación de este tipo de dispositivos debido a su menor permeabilidad y su mayor resistencia mecánica y química respecto a otros polímeros de alta gama, lo cual se evidencia en las certificaciones de marcas como Fluorocarbon y Parker [11, 12]. Adicionalmente, los capilares tienen un recubrimiento interno de sílice con el fin de minimizar el contacto entre el gas y las paredes de PEEK. Estos capilares tienen diámetros de 75 y 50 μm y longitudes de 100 y 50 mm respectivamente. El tercer capilar que compone el sistema es un capilar en acero inoxidable por el cual fluye el gas matriz N_2 , el cual tiene un diámetro de 250 μm y una longitud de 50 mm. Los tres capilares se encuentran dispuestos sobre un soporte el cual se sumerge dentro de un baño de agua con el fin de mitigar los cambios abruptos de temperatura. El sistema anteriormente descrito se puede apreciar en la Figura 1.

Figura 1. TGD 2000 y sistema de capilares



Durante la parte experimental del desarrollo del TGD 2000, se realizaron modelos matemáticos para lograr obtener los parámetros básicos de funcionamiento de los capilares. Sin embargo, existe la necesidad de estudiar algunos factores externos que pueden modificar el comportamiento de los microflujos dentro de los capilares, debido al hecho de que el TGD 2000 es un equipo de análisis portátil diseñado para trabajar en campo, y quedará expuesto a condiciones ambientales diferentes a las del laboratorio en el que se construyó y caracterizó. Uno de los principales factores a estudiar es la temperatura, ya que esta variable tiene un gran efecto sobre las propiedades de los gases, alterando su densidad y por ende en el flujo del gas provocando así una alteración en los parámetros establecidos para el TGD 2000.

Por lo anterior el objetivo de este proyecto fue caracterizar el sistema de capilares y desarrollar un modelo matemático que tenga en cuenta los efectos que la temperatura ejerce sobre los microflujos de CO y N₂ que se combinan para generar la corriente de mezcla de gases de calibración, para modelar adecuadamente el comportamiento de la corriente resultante cuando el dispositivo se encuentre en diversas condiciones ambientales. De esta manera, se mejorará la exactitud y la precisión de los caudales a través de cada capilar, y a su vez de la concentración de la mezcla de gases de calibración, cuando el TGD 2000 se esté usando fuera del laboratorio.

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

Modelar matemáticamente como función de la presión y la temperatura la concentración obtenida en un dispositivo dilutor de materiales de referencia a partir de un único material de referencia gaseoso.

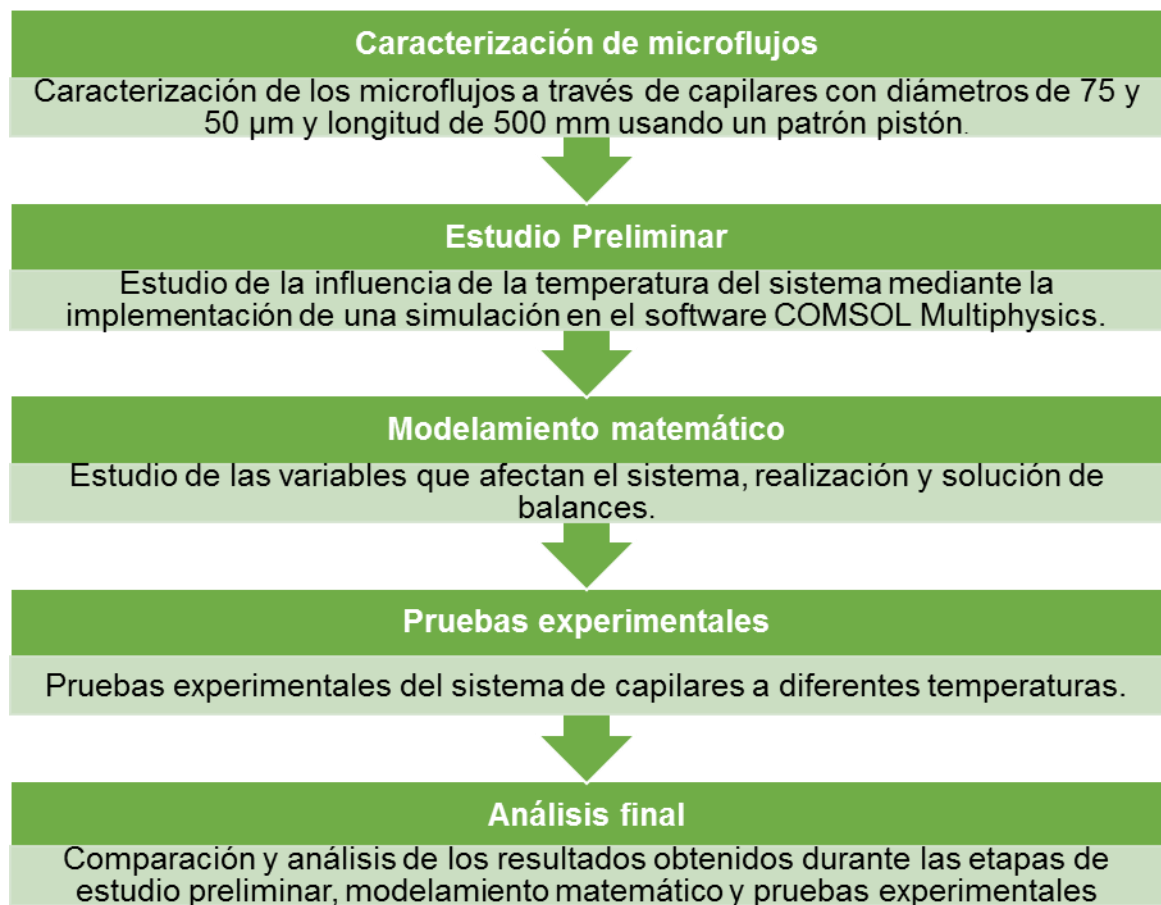
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar el caudal, como función de la presión, para los capilares con diámetros internos de 50 y 75 micrómetros que hacen parte del dispositivo de preparación de mezclas de gases de calibración TGD 2000 desarrollado por el Centro de Desarrollo Tecnológico del Gas.
- Simular el comportamiento de los microflujos a través del sistema de capilares del TGD 2000 utilizando un software de dinámica de fluidos computacional, considerando la temperatura como magnitud de influencia.
- Evaluar, por medio de un diseño de experimentos, la influencia de la temperatura (en el intervalo entre 20 °C y 40 °C) y de la caída de presión a través de los capilares (intervalo entre 30 psi y 78 psi), sobre la concentración de dilución obtenida con el dispositivo TGD 2000 y sobre la estabilidad de la generación de mezclas dinámica de CO en matriz de N₂.

2. METODOLOGÍA

El desarrollo de este proyecto se realizó en una serie de etapas las cuales se muestran en la Figura 2.

Figura 2. Esquema de metodología.



2.1 CARACTERIZACIÓN DE MICROFLUJOS

La primera etapa del proyecto consistió en el análisis del comportamiento de los flujos de gas en una temperatura constante a través de cada uno de los capilares que componen el sistema de dilución del TGD. Para ello se caracterizaron los microflujos que fluyen por cada uno de los capilares del sistema, obteniendo una ecuación empírica que permitió cuantificar los flujos en el sistema cuando no existen variaciones en la temperatura. Para este caso la temperatura fue 20°C, que es a la cual se encuentra el laboratorio debido a sus condiciones controladas.

Previo al procedimiento de caracterización se realizó una prueba de detección de fugas con el propósito de garantizar un determinado nivel de hermeticidad en el sistema de capilares y en las líneas de flujo que se encuentran antes y después del mismo. Para estimar la hermeticidad se utilizó un valor de “caudal de fuga” (Q_f), el cual fue estimado mediante un balance de masa (cantidad de gas inicial menos cantidad de gas final), para ello se usó la ecuación de gas ideal teniendo en cuenta la presión de mezcla (P_{mix}) que corresponde a la salida de los capilares y la temperatura del baño de los capilares. A continuación, se muestra la ecuación del caudal de fuga con las consideraciones anteriormente nombradas.

$$Q_f = \left(\frac{P_{mix_i}}{R T_i} - \frac{P_{mix_f}}{R T_f} \right) * \frac{PM}{\rho * t} \quad (1)$$

$P_{mix i}$: Presión absoluta a la salida de los capilares, al inicio de la prueba en Pa

$P_{mix f}$: Presión absoluta a la salida de los capilares, al final de la prueba en Pa

R: Constante universal de los gases 8,314472 (m³*Pa)/(K*mol)

T_i : Temperatura absoluta del baño donde se encuentran los capilares, al inicio de la prueba en K

T_f : Temperatura absoluta del baño donde se encuentran los capilares, al final de la prueba en K

PM: Peso molecular del fluido utilizado (Nitrógeno) con un valor de 28 g/mol

ρ : Densidad del nitrógeno a las condiciones de referencia: 1,250 kg/m³ (T=293 K y P=101 325 Pa)

t: Tiempo de duración de la prueba en s

La prueba de fugas se realizó entre el *manifold* donde se encuentran instalados los capilares y la válvula disponible antes de la entrada de la muestra al detector. Se realizó la apertura del cilindro del gas nitrógeno en la línea correspondiente de uno de los capilares llenando el sistema hasta alcanzar una presión absoluta cercana a los 140 000 Pa. Posteriormente se cerró la válvula ubicada antes de la entrada de la muestra al detector y se esperó por un tiempo de 3 minutos, verificando que la presión de salida del regulador registrada en la interfaz no superara una variación de más o menos 0,1 psi o 690 Pa.

Posterior a la prueba de hermeticidad se realizó el procedimiento de caracterización en el cual la salida del TGD 2000 se conectó a un medidor de caudal que para este caso fue un patrón primario tipo pistón desarrollado por el CDT de Gas, el cual es un equipo que permite realizar el aseguramiento metrológico de diferentes dispositivos medidores de flujo. Para este procedimiento de caracterización se usó nitrógeno ya que el patrón de volumen sólo admite flujo de este gas. Una vez establecido el protocolo de medición se generaron los distintos diferenciales de presión para obtener los caudales de cada uno de ellos. De acuerdo a la presión máxima de nitrógeno y monóxido de carbono generada por el equipo (presiones establecidas por los reguladores del equipo 80 psi para N₂ y 91 psi para CO) se establecieron 15 valores de diferencial de presión para la caracterización de los caudales generados. Los puntos evaluados se seleccionaron bajo la condición de que generaran como mínimo un caudal de 1 cm³/min, ya que es el valor mínimo de medición del pistón.

Con los datos obtenidos en las pruebas con el patrón pistón, se realizó una gráfica de caudal vs diferencial de presión para evaluar la tendencia e identificar la curva de ajuste de caudal para utilizarla en el cálculo matemático de la interfaz de usuario del TGD 2000.

2.2 ESTUDIO PRELIMINAR

Como primera medida luego de caracterizar los capilares, se decidió usar un software de CFD (*Computational Fluid Dynamics*) para hacer una simulación en donde se pudiera variar la temperatura del ambiente circundante al sistema de capilares y así tener una estimación de los efectos de la temperatura sobre los microflujos.

Se seleccionó el software COMSOL Multiphysics, licencia adquirida por la Universidad Industrial de Santander, debido a que éste permite simular problemas de mecánica de fluidos y analizar los fenómenos físicos que ocurren en los mismos adaptándose adecuadamente a las necesidades de éste análisis. COMSOL maneja una metodología de simulación de tres etapas las cuales son: pre-modelamiento, modelamiento y resultados. Cada etapa consiste en una serie de subprocesos consecutivos que se deben realizar para llegar a los resultados [13]. Esta metodología se puede apreciar con más detalle en el Anexo A.

Previo a iniciar las simulaciones se hizo un estudio de la distribución de temperatura entre la entrada y la salida del sistema (*tubing* y capilares), con el fin de comprobar que la temperatura se mantiene constante a lo largo de la línea (Anexo A). Para este estudio se realizaron tres simulaciones, la primera en la cual el sistema fue sólo el capilar y no se realizaron variaciones de temperatura con el objetivo de estudiar si el simulador arrojaba resultados que correspondieran a los calculados teóricamente con la norma ISO 6145-5. Para la segunda y tercera

simulación se realizaron variaciones de temperatura y se tomó como sistema de estudio todo el recorrido del gas (nitrógeno para la primera y monóxido de carbono para la segunda) a través del sistema de capilares el cual consiste en un trayecto inicial de *tubing* (100 mm de longitud para el capilar de 75 μm y 150 mm para el capilar de 50 μm) y una válvula que regula el flujo y enlaza el *tubing* inicial al capilar ya sea de 50 o 75 μm de diámetro, seguido de éste se encuentra un punto que ensambla al capilar con el *tubing* de salida el cual mide 50 mm de longitud, el *tubing* de entrada y salida tiene un mismo diámetro 2.159 mm.

2.3 MODELAMIENTO MATEMÁTICO

Para modelar el sistema matemáticamente se tomaron individualmente las líneas de flujo con el fin de calcular el caudal para cada gas y así, obtener la concentración de la MGC mediante la ecuación (2), tomada de la norma ISO 6145-1, la cual es válida siempre y cuando el gas de dilución no contenga nada del analito de interés. En el caso presente, el gas de dilución es N_2 de alta pureza, por lo tanto es viable utilizarla. El modelamiento se realizó tomando como parámetros la presión de entrada, la presión de salida y la temperatura del sistema.

$$\varphi_{i,M} = \varphi_{i,A} \left(\frac{q_A}{q_A + q_B} \right) \quad (2)$$

Donde:

- $\varphi_{i,M}$ Concentración MGC
- q_A Caudal de CO
- $\varphi_{i,A}$ Concentración MRGC
- q_B Caudal de N_2

Considerando que los gases de trabajo N_2 y CO se comportan como gases ideales a las condiciones a las que estará expuesto el dispositivo TGD 2000, se establecieron suposiciones y condiciones para facilitar los cálculos tales como:

- Comportamiento de flujo isotérmico, basándose en el análisis preliminar en COMSOL, donde se indicó que el cambio de temperatura a lo largo del sistema es insignificante.
- Comportamiento de flujo en estado estacionario, y unidimensional con fricción en las paredes.
- Área de sección transversal constante en cada tramo de la tubería (*tubing* PEEK y capilares PEEKSIL).
- También se evaluaron los cambios en la viscosidad dinámica del fluido al cambiar la temperatura de entrada del gas, por lo que se utilizaron parámetros de la teoría molecular de la viscosidad de gases a baja densidad, específicamente los parámetros del potencial de Lennard Jones [14].
- El flujo se consideró en régimen laminar, donde las fuerzas viscosas son lo suficientemente grandes para mitigar las fluctuaciones debidas a los cambios de velocidades, según estudio previo (COMSOL) los números de Re no superan el valor crítico aceptado para flujo interno en una tubería circular, Reynolds crítico igual a 2300 [15].

Posteriormente se dividió el sistema en 5 secciones (Anexo B) debido a que la línea de flujo presenta variaciones de diámetro y accesorios a lo largo de su recorrido, para así plantear los balances de continuidad y cantidad de movimiento para cada una de las secciones teniendo en cuenta las pérdidas de presión (pérdidas por fricción con la tubería y pérdidas por accesorios). Analizando los conceptos del comportamiento del flujo compresible donde se tienen en cuenta los cambios en la densidad para cada uno de los puntos evaluados, los balances de continuidad y de cantidad de movimiento se plantearon según las ecuaciones (3) y (4) respectivamente:

$$\dot{m}_{Entra} = \dot{m}_{Sale} \quad (3)$$

$$\sum \vec{F} = \sum_{Sale} \beta \dot{m} \vec{v} - \sum_{Entra} \beta \dot{m} \vec{v} \quad (4)$$

Siendo β factor de corrección de flujo de cantidad de movimiento que es igual a 2 para flujo laminar, los balances en los tramos de tubería quedarían como lo muestran las ecuaciones (5) y (6).

$$P_{entra} * v_{entra} D_{entra}^2 = P_{sale} * v_{sale} D_{sale}^2 \quad (5)$$

$$P_{entra} + \rho_{entra} * v_{entra}^2 = P_{sale} + \rho_{sale} * v_{sale}^2 + \frac{F_{friccion}}{A} \quad (6)$$

Al aplicar estos balances a cada uno de los 5 tramos del sistema, se obtiene un sistema no lineal de 10 ecuaciones con 10 variables (Anexo B).

Para la solución del sistema de ecuaciones se recurrió al uso de métodos numéricos, como primera opción se seleccionó el método de Newton-Raphson debido a su rápida convergencia puesto que es un método de aproximaciones sucesivas el cual utiliza como teoremas de convergencia la función vectorial y su matriz jacobiana [16] como se muestra en la ecuación (7).

$$X^{i+1} = X^i - [J_f(X^i)]^{-1} * f(x^i) \quad (7)$$

Como se puede apreciar en la ecuación (7), la matriz jacobiana $J_f(X^i)$ debe ser evaluada e invertida en cada iteración. Para que el cálculo tenga solución, el determinante de la matriz jacobiana debe ser diferente de cero, y preferiblemente lejano de ese valor para evitar un mal condicionamiento del sistema. Para lograr esto se requiere que las ecuaciones estén ordenadas de tal manera que la diagonal principal de la matriz no contenga una gran cantidad de ceros siendo esto

uno de los problemas presentados en el sistema de ecuaciones en estudio. Para solucionar dicho inconveniente fue necesario utilizar la combinación de dos variantes del método de Newton Raphson: el método de Jacobi y el método de Gauss-Seidel, los cuales permiten aproximar la matriz jacobiana en las iteraciones donde no sea posible evaluar su inversa.

El modelamiento matemático se programó en software Matlab R2007a (licencia adquirida por la Universidad Industrial de Santander). Para ello se introdujeron los parámetros del sistema de capilares, sistema de ecuaciones de balance y se tomaron como valores iniciales los datos obtenidos en las simulaciones del estudio preliminar con el fin de lograr una rápida convergencia.

2.4 PRUEBAS EXPERIMENTALES

Para evaluar el efecto de la temperatura sobre los microflujos del sistema de capilares se realizó un diseño de experimentos. Partiendo de la hipótesis de que las variaciones de presión en la línea de flujo y los cambios de temperatura en el baño de capilares producen alteraciones en los caudales de CO y N₂, se realizó un diseño de experimentos factorial con dos factores.

La variable de salida fue la concentración de la MGC puesto que no fue posible medir los caudales directamente, pero se pudieron calcular mediante la correlación de concentración y caudal de la norma ISO 6145-5. Los factores de estudio fueron la temperatura del baño de agua del sistema de capilares y la caída de presión a través del capilar de la línea por donde fluye el CO, la caída de presión de la línea de flujo del N₂ se mantuvo constante ($\Delta P_{N_2} = 29$ Psi) durante todo el experimento. Para la temperatura se seleccionaron 5 niveles para el estudio (20, 25, 30, 35 y 40 °C) y para la caída de presión en la línea de flujo del CO se tomaron 3 niveles (43, 67 y 91 psi).

Los experimentos consistieron en hacer variar la temperatura del baño de agua del sistema de capilares en los 5 niveles establecidos. La caída de presión en la línea de CO se mantuvo constante dentro de uno de los tres niveles establecidos para la misma y solo se varió de nivel de la caída de presión cuando ya se habían evaluado los 5 niveles de temperatura. Para disminuir el efecto de los factores no controlados, se realizaron las pruebas en el laboratorio del CDT de Gas en donde todas las condiciones ambientales se encuentran controladas ($T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$). El procedimiento detallado para la realización de las pruebas se encuentra en el Anexo C.

Para analizar los resultados del diseño de experimentos se usó el software Statgraphics en su versión de prueba, mediante el cual se realizaron los cálculos para realizar un análisis de varianza.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1 CARACTERIZACIÓN DE MICROFLUJOS

Las tablas de caracterización se muestran en el anexo D, en estas se puede apreciar que en el capilar de 75 μm se midieron varios puntos porque los caudales generados estaban en el rango medible del patrón pistón mientras que el capilar de 50 μm a bajas presiones de monóxido de carbono genera caudales muy pequeños que no pueden ser cuantificados por el patrón pistón. Las curvas de calibración y sus respectivas funciones polinómicas se presentan en las Figuras 3, 4 y 5.

Figura 3. Curva de calibración Caudal vs ΔP para capilar 50 μm

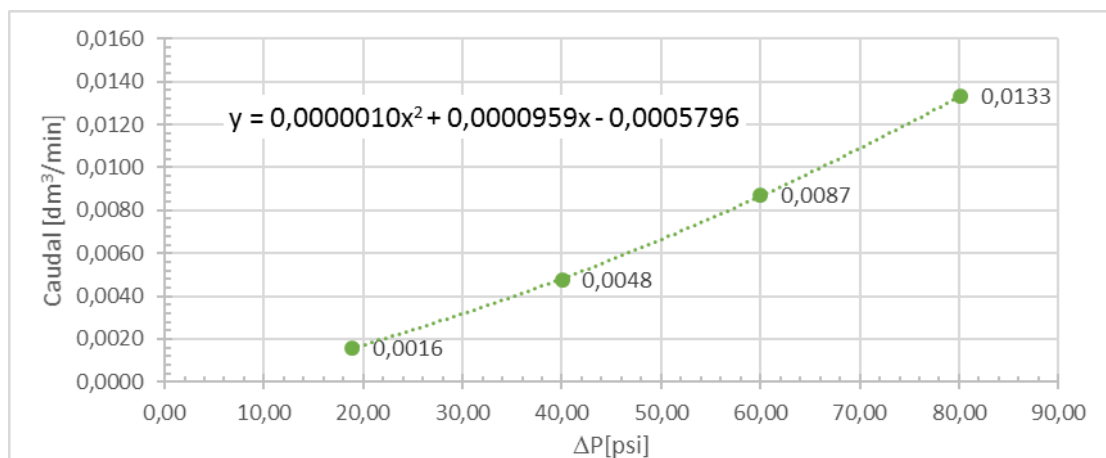


Figura 4. Curva de calibración Caudal vs ΔP para capilar 75 μm

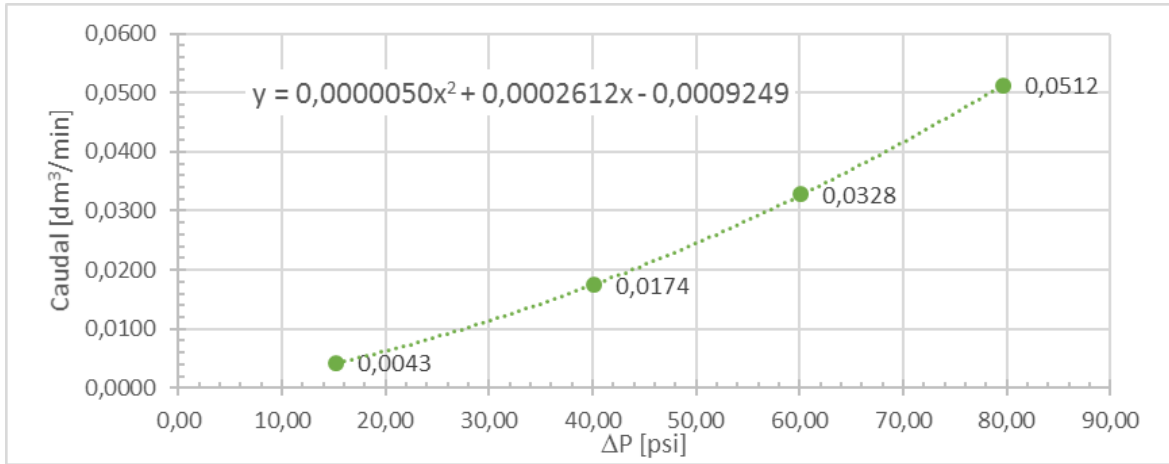
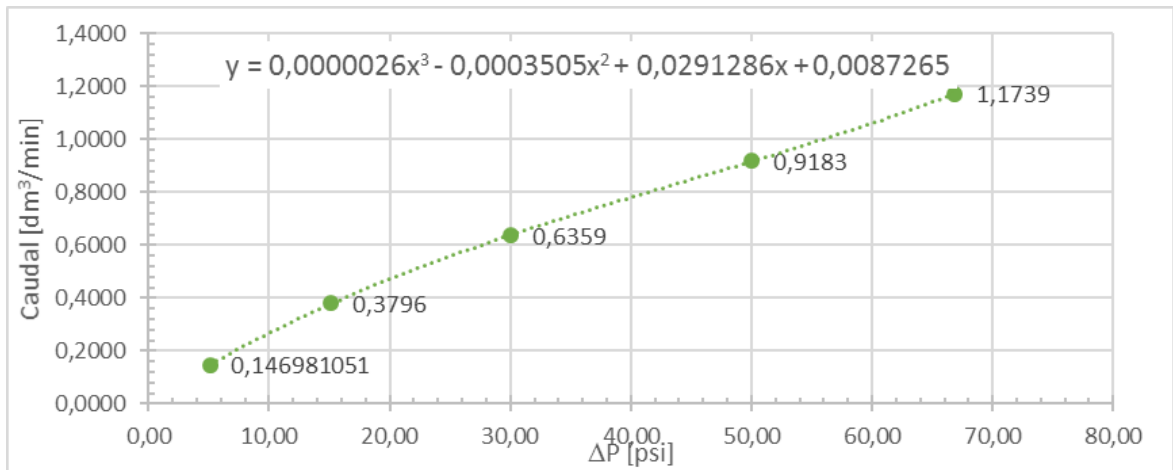


Figura 5. Curva de calibración Caudal vs ΔP para capilar de N_2 250 μm



3.2 ANÁLISIS PRELIMINAR

Para verificar la confiabilidad de la simulación en COMSOL primero se realizó una comparación entre los datos obtenidos en la primera simulación (solo el capilar) y los calculados mediante la ecuación de la norma ISO-6145-5 (Ecuación 8); dicha comparación se muestra en la Tabla 2. Los datos obtenidos en la segunda

simulación muestran el caudal en relación a la temperatura para el sistema de capilares es decir las líneas de *tubing* y el capilar.

$$Q_m = \frac{\pi * D^4 * (P_{in} - P_{out}) * \bar{\rho}}{128 * L * \mu} \quad (8)$$

Tabla 2. Comparación de caudales COMSOL vs ISO 6145-5

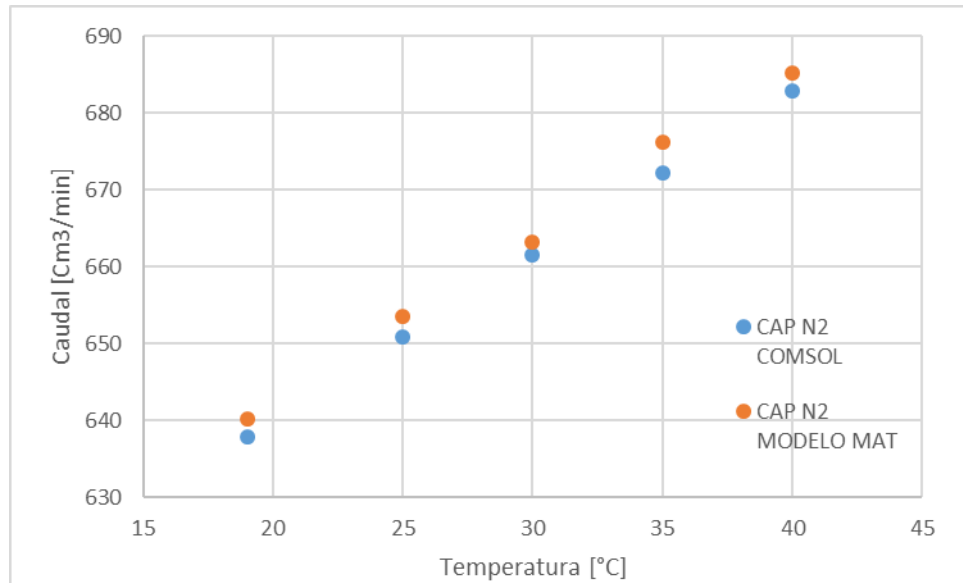
Temperatura (°C)	Presión in (psia)	Presión out (psia)	qA ISO 6145-5 (cm ³ /min)	qA COMSOL (cm ³ /min)	Diferencia %
20	88	18	0,3159211175	0,31592051099	0,0002
20	78	18	0,2707895293	0,2707886004	0,0003
20	68	18	0,2256579410	0,2256566898	0,0006
20	58	18	0,1805263528	0,1805247792	0,0009
20	48	18	0,1353947646	0,1353928686	0,0014

La Tabla 2 en donde se comparan los resultados de COMSOL con los cálculos hechos mediante la norma ISO 6145-5 muestra diferencias muy bajas, lo cual indica que los modelados del simulador y de la ecuación teórica analizada son coherentes.

3.3 RESULTADOS VARIACIÓN DE TEMPERATURA- LINEA DE N₂

En la tercera simulación en COMSOL se estableció un solo diferencial de presión (29 psi) puesto que el protocolo de funcionamiento del TGD 2000 indica que se debe dejar el diferencial de presión constante para la línea de N₂. Razón por la cual, además de analizar el efecto de los cambios de temperatura sobre el microflujo de esta línea, se realizó una comparación con los datos obtenidos en el modelo matemático.

Figura 6. Gráfico Caudal Vs Temperatura línea N₂ ($\Delta P=29$ psi)



Como se puede apreciar en la Figura 6 el comportamiento del microflujo de N₂ ante un incremento de temperatura presenta un aumento en el caudal conservando una tendencia aproximadamente lineal. Así mismo, se puede apreciar que el modelo matemático arroja resultados de caudal muy similares a los resultados de la simulación en COMSOL, tanto en magnitud como en tendencia.

3.4 RESULTADOS VARIACIÓN DE TEMPERATURA-LINEA DE CO

Para éste análisis se varió la temperatura (20, 25, 30, 35 y 40 °C) y se tomaron tres diferenciales de presión para la línea de CO (78, 54 y 30 psi). Además, se mantuvo constante el diferencial de presión de la línea de N₂ (29 psi) basados en los límites de operación del TGD 2000. Para cada capilar se realizó una gráfica que muestra la variación de la concentración de MGC consecuente al cambio en la temperatura y diferencial de presión para concentraciones halladas mediante los caudales de resultantes del modelo matemático y las pruebas experimentales. Las gráficas se presentan en las Figuras 7 y 8.

Figura 7. Gráfico Concentración Vs Temperatura Capilar de 75 μm a diferentes ΔP

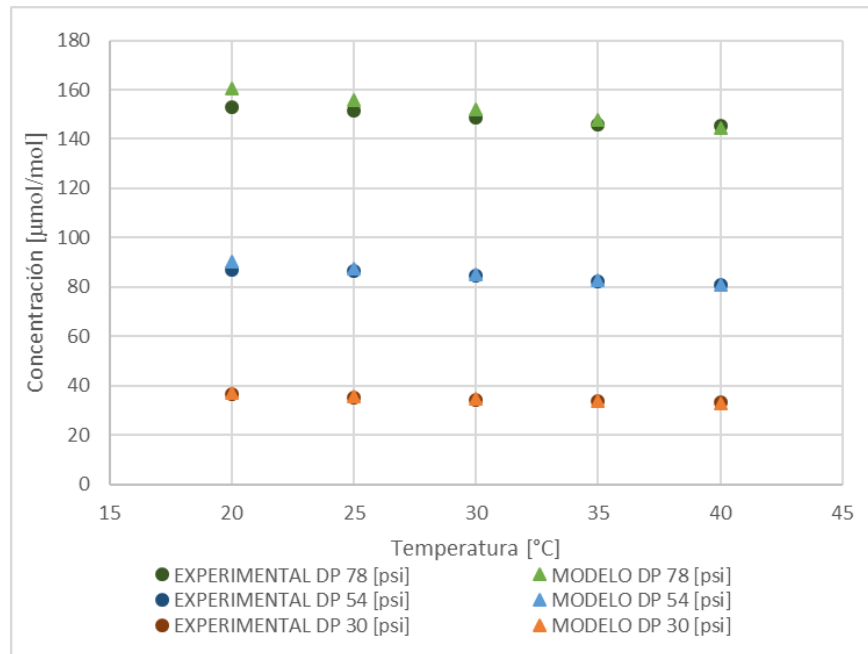
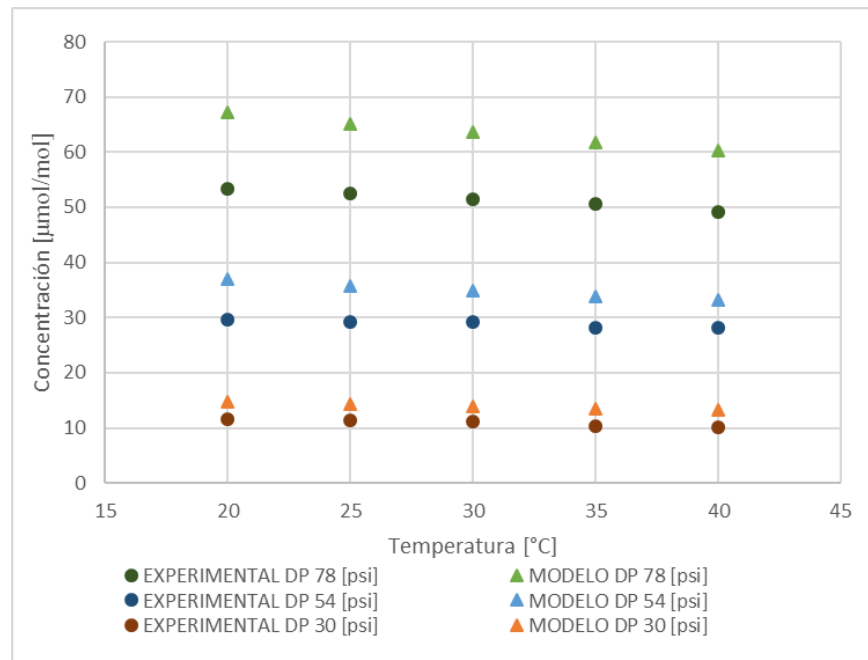


Figura 8. Gráfico Concentración Vs Temperatura Capilar de 50 μm a diferentes ΔP



De acuerdo con los datos obtenidos en la simulación y las pruebas experimentales para el sistema de capilares se puede apreciar que la temperatura efectivamente tiene efecto sobre la concentración, debido a variaciones en los microflujos de CO. Dichas variaciones tanto de concentración como del caudal con respecto al incremento de la temperatura presentan un comportamiento aproximadamente lineal, decreciendo progresivamente y a una razón de cambio casi constante.

3.5 ANÁLISIS DE VARIANZA DEL DISEÑO DE EXPERIMENTO

Se realizaron diluciones usando los capilares de 75 y 50 μm aplicando las diferentes combinaciones de los factores de presión y temperatura determinados en el diseño de experimentos obteniéndose los datos mostrados en el Anexo F.

Para realizar los cálculos del Análisis de Varianza, se usó el software Statgraphics es su versión de prueba. Las tablas ANOVA obtenidas se muestran en las Tablas 5 y 6.

Tabla 3. Tabla ANOVA para Capilar 50 μm

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
EFFECTOS PRINCIPALES					
A: Presión	12331,5	2	6165,76	18497,27	0,0000
B: Temperatura	30,5778	4	7,64444	22,93	0,0000
INTERACCIONES					
AB	9,15556	8	1,14444	3,43	0,0064
RESIDUOS	10,0	30	0,333333		
TOTAL (CORREGIDO)	12381,2	44			

Tabla 4. Tabla ANOVA para capilar 75 μm

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
EFFECTOS PRINCIPALES					
A: Temperatura	227,111	4	56,7778	106,46	0,0000
B: Presión	98474,1	2	49237,1	92319,50	0,0000
INTERACCIONES					
AB	28,7556	8	3,59444	6,74	0,0000
RESIDUOS	16,0	30	0,533333		
TOTAL (CORREGIDO)	98746,0	44			

Como se puede observar en las tablas ANOVA se obtuvieron valores-p muy bajos en los dos factores de estudio (Temperatura y Presión) para ambas líneas de flujo (50 y 75 μm). Por consiguiente, existe evidencia fuerte de que la caída de presión y la temperatura tienen efecto sobre la concentración de la MGC. Igualmente, se confirma para ambos capilares que existe un efecto de interacción entre temperatura y diferencial de presión sobre la concentración final.

3.6 MODELADO DE LA CONCENTRACIÓN FINAL COMO FUNCIÓN DE TEMPERATURA Y CAÍDA DE PRESIÓN PARA CADA CAPILAR

Con los datos obtenidos en la parte experimental se realizó un ajuste a un modelo de regresión lineal múltiple para cada uno de los dos capilares.

$$\text{ConcentraciónMGC} = \beta_0 + \beta_1 * T + \beta_2 * \Delta P + \beta_3 * T * \Delta P \quad (8)$$

El modelo obtenido para el capilar de 75 μm fue el siguiente:

$$\text{CMGC} = -40,243842 + 0,02588188 * T + 2,53822807 * \Delta P - 0,005281 * T * \Delta P \quad (9)$$

Para el capilar de 50 μm el resultado fue:

$$\text{CMGC} = -16,401708 + 0,02489938 * T + 0,92768273 * \Delta P - 0,002621 * T * \Delta P$$

(10)

Ambos modelos usan unidades de grados Celsius para la temperatura, psi para el diferencial de presión y $\mu\text{mol/mol}$ para la concentración. Para cada regresión se realizó una prueba de significancia (Anexo E) en donde los valores de valores R^2 obtenidos (0,99358 para el modelo de 75 μm y 0,99406 para el modelo de 50 μm) indican un buen ajuste del modelo y el ANOVA evidencia que la regresión es significativa.

3.7 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Como lo evidencia la Figura 6 los resultados de caudales en el modelo matemático realizado mediante los balances de continuidad y cantidad de movimiento, no difieren en gran magnitud a los datos obtenidos en COMSOL, puesto que el software plantea los cálculos mediante las ecuaciones de balance de Navier-Stokes para flujos compresibles, que son balances de cantidad de movimiento, continuidad y energía.

Adicionalmente también se observó que el modelo matemático predijo mejor el comportamiento del capilar de 75 μm que el de 50 μm . Posiblemente debido a que el capilar de 50 μm posee una longitud menor (50 mm) al de 75 μm y la relación de áreas transversales entre el *tubing* y el capilar es mayor.

Ante un incremento en la temperatura del sistema, los caudales de los microflujos de CO a través de los capilares de 50 y 75 μm mostraron una tendencia a disminuir en la simulación y el modelamiento matemático, dicho cambio se debe a

que las variaciones en la temperatura pueden causar cambios en la viscosidad del gas [17].

En el caso capilar de N_2 , se pudo apreciar mediante la simulación y el modelo matemático que el flujo está influenciado principalmente por las fuerzas inerciales, ya que el área de sección transversal no es tan pequeña como en los capilares de CO, por lo que las fuerzas viscosas no pueden mitigar las rápidas fluctuaciones del fluido, estableciendo así un comportamiento de flujo normal en el que el caudal se incrementa ante un aumento en la temperatura [18].

Como se observa en las Figuras 7 y 8 las variaciones de la concentración de las MGC con respecto a la temperatura presentan un comportamiento aproximadamente lineal, decreciendo progresivamente y a una razón de cambio casi constante. La concentración presenta una mayor disminución en el capilar de 75 μm tanto por los cambios en la caída de presión como por los cambios de temperatura mostrando así que las diluciones realizadas usando el capilar de 75 μm son más susceptibles a los cambios de éstos dos factores.

En el modelado de la concentración mediante regresión lineal múltiple el coeficiente de determinación obtenido para los dos modelos realizados es muy cercano a 1, indicando que la mayor cantidad de variación total de los datos es explicada por el modelo de regresión. Además, el análisis ANOVA para ambos modelos demostró que las regresiones son significativas.

4. CONCLUSIONES

El desarrollo del modelamiento matemático permitió calcular los caudales de los microflujos del sistema de capilares teniendo en cuenta los efectos del incremento de la temperatura sobre el mismo. Esto se logró tomando como parámetros la caída de presión del sistema y la temperatura, mediante los cuales se evaluaron los cambios en la viscosidad dinámica, utilizando los parámetros de la teoría molecular de la viscosidad de gases a baja densidad, específicamente los parámetros del potencial de Lennard-Jones.

La caracterización de los microflujos a temperatura constante en función del diferencial de presión permitió tener una base para estimar los caudales en condiciones de laboratorio, sin embargo, como el TGD 2000 es un equipo portable que fue diseñado para operar en campo, la estimación de caudales se debe hacer teniendo en cuenta el efecto de la temperatura del sistema de capilares cuando las condiciones ambientales sean distintas a los estándares.

La simulación en COMSOL Multiphysics permitió evaluar los caudales del sistema de capilares y se analizaron los efectos de la temperatura sobre los mismos, de manera rápida y con bajo esfuerzo computacional mediante el uso de análisis en 2D.

Mediante el análisis de varianza de los resultados del diseño de experimentos, se comprobó que cada uno de los factores estudiados (temperatura del sistema de capilares y la caída de presión a lo largo de la línea de flujo) tienen efectos sobre la concentración de MGC, así como también se evidenció que existen efectos producidos por la interacción de ambos factores.

Los modelos de regresión lineal obtenidos explican el 99,4% de la varianza de la concentración final de la mezcla, resultando muy apropiados para modelar el comportamiento de esta variable.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

[1] Environmental Protection Agency. Quantitative Risk and Exposure Assessment for Carbon Monoxide – Amended, 2010. Disponible en: <https://www3.epa.gov/ttn/naaqs/standards/co/data/CO-REA-Amended-July2010.pdf>

[2] TÉLLEZ, René; RODRIGUEZ, Alba; FAJARDO, Álvaro. Contaminación por Monóxido de Carbono: un Problema de Salud Ambiental. En Revista Salud Pública, Febrero de 2006 Vol 8, no. 1, p 108-117

[3] Instituto Nacional De Salud. Informe final intoxicaciones 2013, Bogotá, Sistema Nacional de Vigilancia en Salud Pública, 2013. FOR-R02.4000-001

[4] Occupational Safety & Health Administration. Carbon monoxide - Exposure Limits. Disponible en: https://www.osha.gov/dts/chemicalsampling/data/CH_225600.html

[5] COLOMBIA. MINISTERIO DE AMBIENTE, VIVIENDA Y DESARROLLO TERRITORIAL. Resolución 0909 de 2008 (05, junio, 2008). Por la cual se establecen las normas y estándares de emisión admisibles de contaminantes a la atmósfera por fuentes fijas y se dictan otras disposiciones. Diario oficial. Bogotá, 2008.

[6] COLOMBIA. MINISTERIO DE MINAS Y ENERGÍA. Resolución 90902 de 2013 (24, octubre, 2013). Por la cual se expide el Reglamento Técnico de Instalaciones Internas de Gas Combustible. Diario oficial. Bogotá, 2013.

[7] P. Konieczka; A. Switaj-Zawadka; J. Namie-snik, Standard gas mixtures – indispensable reference materials in the analysis of gaseous media. En Trends in Analytical Chemistry, Junio de 2004 Vol 23, no. 6, p 450-458

[8] BARRATT, R. S. The Preparation of Standard Gas Mixtures. A Review. En The Analyst, Agosto de 1991 Vol 106, no.1265, p 817-849

[9] International Organization for Standardization. 2001. Gas analysis — Comparison methods for determining and checking the composition of calibration gas mixtures, ISO 6143.

[10] PEDRAZA, Wilmer; GARCÍA, Luis, Generación De Microcaudales Másicos Para La Preparación De Materiales De Calibración Gaseosos. En Revista MET&FLU, Junio de 2015 Vol 11, no 2, p 26-35

[11] BABALOLA, Jeanne. Test Certificate - Peek /Norsok M-710 Rev. 2 In Respect of Sour Fluid Resistance. En Element Material Technology. Fluorocarbon Company Ltd [En línea], Septiembre 16 de 2013. Disponible en: http://www.fluorocarbon.co.uk/content/files/downloads/fl030%20issue%201_combined.pdf

[12] PARKER HANNIFIN GMBH & CO. Parker Hannifin GmbH & Co. PTFE and PEEK Compunds for Oil and Gas Applications. En EMG Report [En línea], Noviembre de 2014, p 11. Disponible en: http://www.parker.com/literature/Praedifa/EMG-Report/2014-11_EMG-Report_GB.pdf

[13] MONTES, R. Aplicación del programa COMSOL multiphysics en la ingeniería mecánica. Tesis de Pregrado, Universidad Tecnológica de Pereira, Pereira; 2015.

[14] BIRD, Robert; STEWART, Warren y LIGHTFOOT, Edwin. Fenómenos de Transporte, Segunda edición, México D.F: LIMUSA S.A, 2006. 1028 p.

[15] CENGEL, Yunus y CIMBALA, John. Mecánica de fluidos: Fundamentos y Aplicaciones, México D.F: McGraw-Hill Interamericana, 2006. 956 p

[16] CONDE, Carlos; SCHIAVI, Emmanuele. [En línea] Métodos numéricos de resolución de ecuaciones no lineales. Universidad Politécnica de Madrid. Disponible en: http://ocw.upm.es/matematica-aplicada/programacion-y-metodos-numericos/contenidos/TEMA_8/Apuntes/EcsNoLin.pdf

[17] International Organization for Standardization. 2009. Gas analysis-Preparation of calibration gas mixtures using dynamic volumetric methods-Part 5: Capillary calibration devices, ISO 6145-5.

[18] DIAZ, Jenny y QUIROGA, Jency. Modelamiento de flujo compresible por el método de volúmenes finitos en gasoductos. Tesis de pregrado, Universidad Industrial de Santander, Escuela de Ingeniería de Petróleos, Bucaramanga, 2010

BIBLIOGRAFÍA

BABALOLA, Jeanne. Test Certificate - Peek /Norsok M-710 Rev. 2 In Respect of Sour Fluid Resistance. En Element Material Technology. Fluorocarbon Company Ltd [En línea], Septiembre 16 de 2013. Disponible en: http://www.fluorocarbon.co.uk/content/files/downloads/fl030%20issue%201_combined.pdf

BARRATT, R. S. The Preparation of Standard Gas Mixtures. A Review. En The Analyst, Agosto de 1991 Vol 106, no.1265, p 817-849

BIRD, Robert; STEWART, Warren y LIGHTFOOT, Edwin. Fenómenos de Transporte, Segunda edición, México D.F: LIMUSA S.A, 2006. 1028 p.

CENGEL, Yunus y CIMBALA, John. Mecánica de fluidos: Fundamentos y Aplicaciones, México D.F: McGraw-Hill Interamericana, 2006. 956 p

COLOMBIA. MINISTERIO DE AMBIENTE, VIVIENDA Y DESARROLLO TERRITORIAL. Resolución 0909 de 2008 (05, junio, 2008). Por la cual se establecen las normas y estándares de emisión admisibles de contaminantes a la atmósfera por fuentes fijas y se dictan otras disposiciones. Diario oficial. Bogotá, 2008.

COLOMBIA. MINISTERIO DE MINAS Y ENERGÍA. Resolución 90902 de 2013 (24, octubre, 2013). Por la cual se expide el Reglamento Técnico de Instalaciones Internas de Gas Combustible. Diario oficial. Bogotá, 2013.

CONDE, Carlos; SCHIAVI, Emmanuele. [En línea] Métodos numéricos de resolución de ecuaciones no lineales. Universidad Politécnica de Madrid. Disponible en: http://ocw.upm.es/matematica-aplicada/programacion-y-metodos-numericos/contenidos/TEMA_8/Apuntes/EcsNoLin.pdf

DIAZ, Jenny y QUIROGA, Jency. Modelamiento de flujo compresible por el método de volúmenes finitos en gasoductos. Tesis de pregrado, Universidad Industrial de Santander, Escuela de Ingeniería de Petróleos, Bucaramanga, 2010

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Quantitative Risk and Exposure Assessment for Carbon Monoxide – Amended, 2010. Disponible en: <https://www3.epa.gov/ttn/naaqs/standards/co/data/CO-REA-Amended-July2010.pdf>

INSTITUTO NACIONAL DE SALUD. Informe final intoxicaciones 2013, Bogotá, Sistema Nacional de Vigilancia en Salud Pública, 2013. FOR-R02.4000-001

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION.. Gas analysis — Comparison methods for determining and checking the composition of calibration gas mixtures, ISO 6143. 2001

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. Gas analysis-Preparation of calibration gas mixtures using dynamic volumetric methods-Part 5: Capillary calibration devices, ISO 6145-5. 2009

MONTES, R. Aplicación del programa COMSOL multiphysics en la ingeniería mecánica. Tesis de Pregrado, Universidad Tecnológica de Pereira, Pereira; 2015.

OCCUPATIONAL SAFETY & HEALTH ADMINISTRATION. Carbon monoxide - Exposure Limits. Disponible en: https://www.osha.gov/dts/chemicalsampling/data/CH_225600.html

P. KONIECZKA; A. SWITAJ-ZAWADKA; J. NAMIE-SNIK, Standard gas mixtures – indispensable reference materials in the analysis of gaseous media. En Trends in Analytical Chemistry, Junio de 2004 Vol 23, no. 6, p 450-458

PARKER HANNIFIN GMBH & CO. Parker Hannifin GmbH & Co. PTFE and PEEK Compunds for Oil and Gas Applications. En EMG Report [En línea], Noviembre de 2014, p 11. Disponible en: http://www.parker.com/literature/Praedifa/EMG-Report/2014-11_EMG-Report_GB.pdf

PEDRAZA, Wilmer; GARCÍA, Luis, Generación De Microcaudales Másicos Para La Preparación De Materiales De Calibración Gaseosos. En Revista MET&FLU, Junio de 2015 Vol 11, no 2, p 26-35

TÉLLEZ, René; RODRIGUEZ, Alba; FAJARDO, Álvaro. Contaminación por Monóxido de Carbono: un Problema de Salud Ambiental. En Revista Salud Pública, Febrero de 2006 Vol 8, no. 1, p 108-117

ANEXOS

ANEXO A: METODOLOGÍA DE SIMULACIÓN COMSOL Y ESTUDIO DE TEMPERATURA

METODOLOGÍA DE SIMULACIÓN:

1. PRE-MODELAMIENTO

La etapa de pre-modelamiento es la etapa inicial de la simulación y consiste en definir el sistema que se va a trabajar, en ésta se establecen sus parámetros y su estructura en el espacio.

1.2. SELECCIÓN DE PARÁMETROS

Para ésta etapa se deben definir los parámetros que representan las condiciones del sistema, es decir las variables que serán objeto de estudio, en este caso las variables seleccionadas fueron: el radio del capilar, la temperatura y las presiones a la entrada y a la salida del sistema de capilares.

1.3 ELABORACIÓN DE LA GEOMETRÍA

La geometría es una representación virtual del sistema de capilares, para esta simulación se construyó una sola línea de tubería puesto que al parametrizar el radio del capilar el programa permite simular cualquiera de las dos líneas (50 y 75 μm) con una sola geometría, ésta se construyó con la aplicación de construcción de sólidos con la que cuenta el software que es *Model Wizard* para iniciar a

construir el modelo estructural primero se debe seleccionar si se desea trabajar en 1D, 2D o 3D, seleccionó 1D axisymmetric puesto que simular la geometría completa del sistema presenta gran dificultad especialmente por la capacidad de cómputo necesaria para que el programa realice los cálculos por ello fue necesario hacer esta simplificación, sin embargo es aceptable teniendo en cuenta que la geometría 3D del sistema consta de formas cilíndricas simétricas.

Para generar la geometría 1D del sistema se dibujó una línea que representa el microflujo de nitrógeno dentro del tubing y se seccionó en tres partes la primera representa la tubería de entrada de diámetro constante (2,159 [mm]), la segunda representa el capilar y la tercera la tubería de salida del sistema que tiene las mismas características de la tubería de entrada.

2. MODELAMIENTO

Esta etapa consiste en definir las propiedades físicas y químicas, las condiciones de frontera, los tipos de solución deseada y el mallado.

2.1. MATERIALES

Los materiales gaseosos a usar fueron nitrógeno y monóxido de carbono para el caso del Nitrógeno se seleccionó directamente de la biblioteca de materiales con la que cuenta el software, por lo que tiene todas las propiedades del gas precargadas. Para el monóxido de carbono, el cual no se encuentra totalmente definido en la biblioteca, se tuvo que ingresar información adicional como lo fueron la función de densidad dependiente de presión y temperatura y los parámetros de Lennard-Jones [14] para estimar la viscosidad cinemática.

En cuanto a los materiales del *tubing* de alimentación y los capilares, son Peek (Polieteretercetona) y PeekSil (combinación entre Polieteretercetona y una capa

interna de sílica). Estos componentes se agregaron de forma manual a la biblioteca de materiales de COMSOL. La Figura A1 muestra el capilar y las fases de los materiales que lo componen.

Figura A1 Capilar de PeekSil



2.2 DEFINICIÓN FÍSICA

En esta parte del modelamiento se define físicamente el sistema, especificando sus fronteras y componentes estructurales. Los componentes estructurales son el fluido y el *tubing* y las fronteras del sistema son la entrada y salida de la línea de flujo. Luego se deben definir las propiedades de los componentes de la línea de flujo, en este caso el fluido es nitrógeno o monóxido de carbono (dependiendo de la simulación) en estado gaseoso, el material de la tubería de alimentación es Peek en estado sólido, el capilar se define como sílice en estado sólido (capa del capilar que está en contacto directo con el fluido) con una rugosidad de $(1E-3 \mu\text{m})$, las fronteras son los extremos de la línea, la entrada con una presión parametrizada en la entrada y la salida con una presión constante de 13 psia.

2.3 MALLADO

El mallado es el conjunto de elementos finitos que se usan para resolver el sistema mediante ecuaciones diferenciales, para el sistema en estudio (capilares y

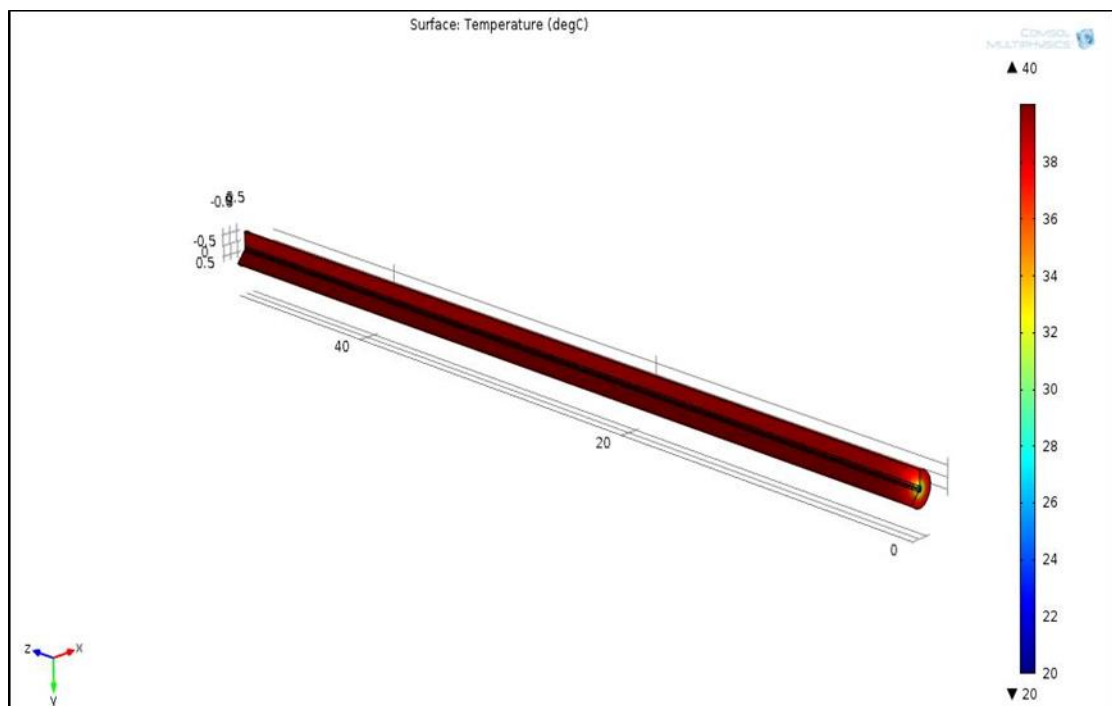
tubing), el mallado no presenta ninguna dificultad debido a que la geometría del sistema es 1D *axisymmetric* el mallado se genera automáticamente y solo se debe especificar que su precisión sea alta, siendo esta una de las facilidades del software.

3. RESULTADOS

En esta última etapa se muestra la solución del modelamiento ya sea en forma gráfica o tabulada, para este caso se usó la forma tabulada indicando que los parámetros a mostrar fueran temperatura del sistema, presiones (entrada y salida) y flujo másico a la salida de la línea para así poder exportar los datos a una hoja de cálculo y realizar el respectivo análisis.

ESTUDIO DE TEMPERATURA:

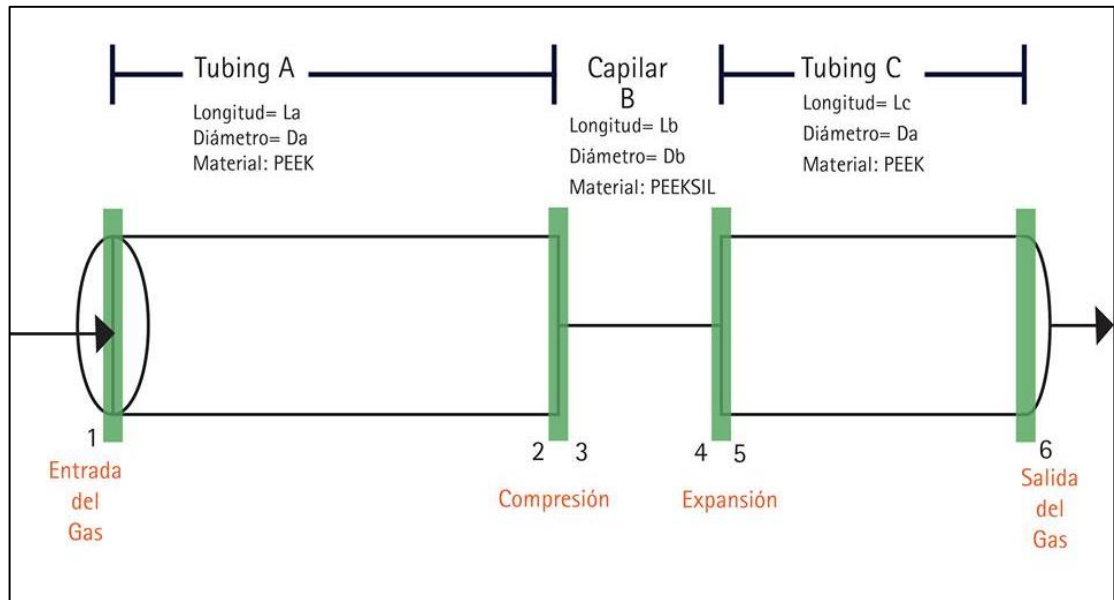
Figura A2. Distribución de temperatura a través de la línea de flujo



El estudio de temperatura permitió observar la distribución de temperaturas a lo largo de la línea de flujo. Como se puede apreciar en la gráfica las variaciones de temperatura a lo largo de la línea son prácticamente nulas lo que permitió asumir un sistema isotérmico.

ANEXO B: ECUACIONES DE BALANCE

Figura B1. Zonas de estudio de la línea de flujo.



Variables del sistema

$v_1, v_2, v_3, v_4, v_5, v_6$ (Velocidades)

P_2, P_3, P_4, P_5 (Presiones)

d_a = diametro del tubing

d_b = diametro del capilar

l_a = longitud del tubing

l_b = longitud del capilar

Sistema de ecuaciones obtenido al establecer los balances de masa y los balances de cantidad de movimiento

$$P_1 * v_1 = P_2 * v_2$$

$$P_2 * d_a^2 * v_2 = P_3 * d_b^2 * v_3$$

$$P_3 * v_3 = P_4 * v_4$$

$$P_4 * d_b^2 * v_4 = P_5 * d_a^2 * v_5$$

$$P_5 * v_5 = P_6 * v_6$$

$$P_1 * \left(1 + \frac{v_1^2}{R * T}\right) = P_2 * \left(1 + \frac{v_2^2}{R * T}\right) + \frac{16 * \mu * l_a}{d_a^2} (v_1 + v_2)$$

$$P_2 * \left(1 + \frac{v_2^2}{R * T}\right) = P_3 * \left(1 + \frac{v_3^2}{R * T}\right) + \frac{K_c * (v_2 + v_3)^2 * (P_2 + P_3)}{16 * R * T}$$

$$P_3 * \left(1 + \frac{v_3^2}{R * T}\right) = P_4 * \left(1 + \frac{v_4^2}{R * T}\right) + \frac{16 * \mu * l_b}{d_b^2} * (v_3 + v_4)$$

$$P_4 * \left(1 + \frac{v_4^2}{R * T}\right) = P_5 * \left(1 + \frac{v_5^2}{R * T}\right) + \frac{K_{ex} * (v_4 + v_5)^2 * (P_5 + P_4)}{16 * R * T}$$

$$P_5 * \left(1 + \frac{v_5^2}{R * T}\right) = P_6 * \left(1 + \frac{v_6^2}{R * T}\right) - \frac{16 * \mu * l_c}{d_a^2} * (v_5 + v_6)$$

Ecuaciones auxiliares

Coeficientes de expansión y compresión

$$K_{ex} = \left(1 - \left(\frac{d_b^2}{d_a^2}\right)^2\right)^2 \quad K_c = 0.5 * \left(1 - \left(\frac{d_b^2}{d_a^2}\right)^2\right)$$

Ecuación para la viscosidad

$$\mu = \frac{2.6693 * 10^{-5} * \sqrt{pm * T}}{\sigma^2 * \Omega_\mu} \quad \sigma = 2.44 * \left(\frac{T_c}{P_c}\right)^{\frac{1}{3}}$$

- Ω_μ es una función de variación lenta de la temperatura y se encuentra tabulado en la tabla E.2 del libro de fenómenos de transporte de Bird y se halla calculando el termino $\frac{\varepsilon}{k}$

$$\frac{\varepsilon}{k} = 0.77 * T_c$$

$\frac{\varepsilon}{k}$ y T están en Kelvin, σ en Angstroms y P_c en Atmósferas

CÓDIGO MATLAB PARA LA SOLUCIÓN DEL SISTEMA

```
%%%%%%%%%% VALORES DE ENTRADA %%%%%%%%%%%
```

```
function y=newtonr
```

```
clear
```

```
clc
```

```
%%%%%%%%%% Seleccion Capilar de uso
```

```
Gas=input('Gas de trabajo   CO----->1   N2----->2   ')
```

```
tv=0;
```

```

if Gas==1
    a=3.824944357;
    pm=28.013;
    T1=input('Temperatura [C]')

    Pin=input('Presión [psi]')
    Db=input('Capilar de trabajo? 75[um] o 50[um] ? ')
    if Db==75
        db=75*10^-6
        la=0.1
        lb=0.1
        lc=0.05
        da= 0.002159
        if Pin<=91 & Pin>67
            cap='c75p1';
        elseif Pin<=67 & Pin>43
            cap='c75p2';
        elseif Pin<=43
            cap='c75p3';
        end
    elseif Db==50
        db=50*10^-6
        la=0.15
        lb=0.05
        lc=0.05
        da= 0.002159
        if Pin<=91 & Pin>67
            cap='c50p1';
        elseif Pin<=67 & Pin>43

```

```

        cap='c50p2';
        elseif Pin<=43
            cap='c50p3';
        end
    end

elseif Gas==2
    a=3.796598533;
    pm=28.010;
    T1=19
    Pin=43
    la=0.1
    lb=0.05
    lc=0.1
    da= 0.002159
    db=0.00025
    cap='cN';
end

Pout=13;
p1=Pin*6894.76;
p6=Pout*6894.76;

t=T1+273;

o=-0.27*log(t)+2.5858
u=((2.6693*10-5)*sqrt(pm*t))/(a2*o)*0.1

c1=((16*u*la)/(da2));
c2=((16*u*lb)/(db2))

```

```

c3=((16*u*Ic)/(da^(2)));

r=296.945;
kc=(0.5*(1-(db^2/da^2)^2));
kex=((1-(db^2/da^2)^2)^2);
%%%%%%%%%% valores supuestos

v1=0.04 ;
v2=0.035;
v3=17;
v4=80 ;
v5=0.28;
v6=0.13439;
p2=613634;
p3=413686;
p4=399896;
p5=103421;
%%%%%%%%%% Metodo Newton Raphson Multivariable
xo =[v1;v2;v3;v4;v5;v6;p2;p3;p4;p5];

x0=vpa(xo,3);

syms x1 x2 x3 x4 x5 x6 x7 x8 x9 x10

fname=[p1*x1-p6*x6
; x7*da^(2)*x2-x8*db^(2)*x3
; x8*x3-x9*x4
; x9*db^(2)*x4-x10*da^(2)*x5
; x10*x5-p6*x6
; p1*(1+((x1^(2))/(r*t)))-x7*(1+((x2^(2))/(r*t)))-c1*(x1+x2)

```

```

;x7*(1+((x2^2))/(r*t))-x8*(1+((x3^2))/(r*t))-((kc*(x2+x3)^2*(x7+x8))/(16*r*t))
;x8*(1+((x3^2))/(r*t))-x9*(1+((x4^2))/(r*t))-c2*(x3+x4)
;x9*(1+((x4^2))/(r*t))-x10*(1+((x5^2))/(r*t))-
((kex*(x4+x5)^2*(x10+x9))/(16*r*t))
;x10*(1+((x5^2))/(r*t))-p6*(1+((x6^2))/(r*t))-c3*(x5+x6)];
fun=vpa(fname,3)

```

%%%%%%%%%% DERIVADA POR FUNCION MATLAB

```
rta=2;
```

```
if rta==1
```

```
fprima=jacobian(fname);
```

```
else
```

%%%%%%%%%%5%%%%%%%%% DERIVADA POR entrada

```
df1dv1= p1;
```

```
df1dv2= 0;
```

```
df1dv3= 0;
```

```
df1dv4= 0;
```

```
df1dv5= 0;
```

```
df1dv6= -p6;
```

```
df1dp2= 0;
```

```
df1dp3= 0;
```

```
df1dp4= 0;
```

```
df1dp5= 0;
```

```
df2dv1= 0;
```

```
df2dv2= da^(2)*x7;
```

```
df2dv3= -db^(2)*x8;
```

df2dv4= 0;
df2dv5= 0;
df2dv6= 0;
df2dp2= da^(2)*x2 ;
df2dp3= -db^(2)*x3;
df2dp4= 0;
df2dp5= 0;

df3dv1= 0;
df3dv2= 0;
df3dv3= x8;
df3dv4= -x9;
df3dv5= 0;
df3dv6= 0;
df3dp2= 0;
df3dp3= x3;
df3dp4= -x4;
df3dp5= 0;

df4dv1= 0;
df4dv2= 0;
df4dv3= 0;
df4dv4= x9*db^2;
df4dv5= -x10*da^2;
df4dv6= 0;
df4dp2= 0;
df4dp3= 0;
df4dp4= db^2*x4;
df4dp5= -da^2*x5;

$df5dv1 = 0;$
 $df5dv2 = 0;$
 $df5dv3 = 0;$
 $df5dv4 = 0;$
 $df5dv5 = x10;$
 $df5dv6 = -p6;$
 $df5dp2 = 0;$
 $df5dp3 = 0;$
 $df5dp4 = 0;$
 $df5dp5 = x5;$

$df6dv1 = ((-c1*r*t-2*p1*x1))/(r*t);$
 $df6dv2 = ((-c1*r*t+2*x7*x2))/(r*t);$
 $df6dv3 = 0;$
 $df6dv4 = 0;$
 $df6dv5 = 0;$
 $df6dv6 = 0;$
 $df6dp2 = ((-r*t+x2^2))/(r*t);$
 $df6dp3 = 0;$
 $df6dp4 = 0;$
 $df6dp5 = 0;$

$df7dv1 = 0;$
 $df7dv2 = ((-kc*(x7+x8)*(x2+x3)-16*x7*x2))/(8*r*t);$
 $df7dv3 = ((-kc*(x7+x8)*(x2+x3)+16*x8*x3))/(8*r*t);$
 $df7dv4 = 0;$
 $df7dv5 = 0;$
 $df7dv6 = 0;$
 $df7dp2 = ((16*r*t-kc*(x2+x3)^2+16*x2^2))/(16*r*t);$
 $df7dp3 = ((-16*r*t+kc*(x2+x3)^2+16*x3^2))/(16*r*t);$

$$df7dp4= 0;$$

$$df7dp5= 0;$$

$$df8dv1= 0;$$

$$df8dv2= 0;$$

$$df8dv3= ((-c2*r*t-2*x8*x3))/(r*t);$$

$$df8dv4= ((-c2*r*t+2*x9*x4))/(r*t);$$

$$df8dv5= 0;$$

$$df8dv6= 0;$$

$$df8dp2= 0;$$

$$df8dp3= ((r*t+x3^2))/(r*t);$$

$$df8dp4= ((-(r*t+x4^2)))/(r*t);$$

$$df8dp5= 0;$$

$$df9dv1= 0;$$

$$df9dv2= 0;$$

$$df9dv3= 0;$$

$$df9dv4= ((-(kex*(x9+x10)*(x4+x5)-16*x9*x4))/(8*r*t));$$

$$df9dv5= ((-(kex*(x9+x10)*(x4+x5)+16*x10*x5))/(8*r*t));$$

$$df9dv6= 0;$$

$$df9dp2= 0;$$

$$df9dp3= 0;$$

$$df9dp4= ((16*r*t-kex*(x4+x5)^2+16*x4^2))/(16*r*t);$$

$$df9dp5= ((-(16*r*t+kex*(x4+x5)^2+16*x5^2))/(16*r*t));$$

$$df10dv1= 0;$$

$$df10dv2= 0;$$

$$df10dv3= 0;$$

$$df10dv4= 0;$$

$$df10dv5= ((-c3*r*t-2*x10*x5))/(r*t);$$

```

df10dv6= ((-(c3*r*t+2*p6*x6))/(r*t));
df10dp2= 0;
df10dp3= 0;
df10dp4= 0;
df10dp5= ((r*t+x10^(2))/(r*t));

fprima = [df1dv1 df1dv2 df1dv3 df1dv4 df1dv5 df1dv6 df1dp2 df1dp3 df1dp4
df1dp5
;df2dv1 df2dv2 df2dv3 df2dv4 df2dv5 df2dv6 df2dp2 df2dp3 df2dp4 df2dp5
;df3dv1 df3dv2 df3dv3 df3dv4 df3dv5 df3dv6 df3dp2 df3dp3 df3dp4 df3dp5
;df4dv1 df4dv2 df4dv3 df4dv4 df4dv5 df4dv6 df4dp2 df4dp3 df4dp4 df4dp5
;df5dv1 df5dv2 df5dv3 df5dv4 df5dv5 df5dv6 df5dp2 df5dp3 df5dp4 df5dp5
;df6dv1 df6dv2 df6dv3 df6dv4 df6dv5 df6dv6 df6dp2 df6dp3 df6dp4 df6dp5
;df7dv1 df7dv2 df7dv3 df7dv4 df7dv5 df7dv6 df7dp2 df7dp3 df7dp4 df7dp5
;df8dv1 df8dv2 df8dv3 df8dv4 df8dv5 df8dv6 df8dp2 df8dp3 df8dp4 df8dp5
;df9dv1 df9dv2 df9dv3 df9dv4 df9dv5 df9dv6 df9dp2 df9dp3 df9dp4 df9dp5
;df10dv1 df10dv2 df10dv3 df10dv4 df10dv5 df10dv6 df10dp2 df10dp3
df10dp4 df10dp5];
deriv=vpa(fprima,3);

end

%%derivada=jacobian(fname);
fprima=deriv;
tolerancia=0.001;
maxiter = 10;
iter = 1;
f=inline(fname);

```

```

s=inline(df10dp5);

jf=inline(deriv);
error=norm(f(xo(1),xo(2),xo(3),xo(4),xo(5),xo(6),xo(7),xo(8),xo(9),xo(10)),2);

while error >= tolerancia
fxo=f(xo(1),xo(10),xo(2),xo(3),xo(4),xo(5),xo(6),xo(7),xo(8),xo(9));
fx1o=vpa(fxo,6);
ss=s(xo(5));
fpxo=jf(xo(1),xo(10),xo(2),xo(3),xo(4),xo(5),xo(6),xo(7),xo(8),xo(9));
fpxo(10,10)=ss;
fp1xo=vpa(fpxo,6);

dx=-inv(fpxo)*fxo;

X1=xo+dx;
dxj=vpa(dx,3);

%%%%%x1j=vpa(X1,3)
fx1=f(X1(1),X1(2),X1(3),X1(4),X1(5),X1(6),X1(7),X1(8),X1(9),X1(10));
error =norm((X1-xo));
%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%

fprintf(' Iter %2d raiz
x=(%14.9f,%14.9f,%14.9f,%14.9f,%14.9f,%14.9f,%14.9f,%14.9f,%14.9f,%14.9f)
f(x)=(%14.9f,%14.9f,%14.9f,%14.9f,%14.9f,%14.9f,%14.9f,%14.9f,%14.9f,%14.9f)\
n',iter,X1(1),X1(2),X1(3),X1(4),X1(5),X1(6),X1(7),X1(8),X1(9),X1(10),fx1(1),fx1(2),f
x1(3),fx1(4),fx1(5),fx1(6),fx1(7),fx1(8),fx1(9),fx1(10));
if iter > maxiter

```

```

    fprintf(' Numero maximo de iteraciones excedido \n');
return;
end
xo=X1;
iter=iter+1;

%%%%%%%%%%%% VALORES DE RESPUESTA CON
LOS VALORES AJUSTADOS
end
if cap=='c75p1'
    stop
    v6==X1(6)+(1.7447*X1(6)-0.1476);

elseif cap=='c75p2'
    v6=X1(6)+(0.486*X1(6)-0.0207);
    elseif cap=='c75p3'
        v6=X1(6)+(-0.0437*X1(6)-0.0005);
        elseif cap=='c50p1'

            v6=X1(6)+(1.2671*X1(6)-0.0072);
            elseif cap=='c50p2'
                v6=X1(6)+(0.6212*X1(6)+0.0011);
                elseif cap=='c50p3'

                    v6=X1(6)+((0.1807*X1(6))+0.0012);
                    elseif cap=='cN'
                        v6=X1(6)+(0.0035*(X1(6)^2)-3.3988*X1(6)+1030.7);
end
A=pi*(da^2)/4;
Q=v6*A*((100)^3)*60;

```

```
fprintf(' Iter %2d raiz v[m/s] =(%.14f) Q[cm^3/min] =(%.14f) \n',iter,v6,Q);  
  
end
```

ANEXO C: PROCEDIMIENTO DE EXPERIMENTACIÓN

El procedimiento para la realización de los experimentos fue el siguiente:

1. Purgar el sistema de capilares mediante un flujo constante de N_2 durante 10 minutos para eliminar trazas residuales de gas al interior del sistema.
2. Cerrar la válvula del capilar que no se va a usar en el experimento.
3. Encender el sistema de control de temperatura para calentar el baño a la temperatura deseada y seguidamente esperar 3 minutos hasta que se alcance estabilidad.
4. Conectar y encender el detector de CO a la salida del dilutor.
5. Abrir la válvula del tanque de almacenamiento de N_2 y ajustar la presión de la línea mediante el transductor de presión con una presión de 42 psi
6. Abrir la válvula del tanque de almacenamiento de CO y ajustar la presión de la línea mediante el transductor de presión con una presión de 43, 67 o 91 psi dependiendo del experimento
7. Revisar la medida del detector de CO y esperar hasta que se obtenga estabilidad en la medición.

ANEXO D: TABLAS DE CARACTERIZACIÓN

Capilar 50*50 PEEK		
Qcorregido	DP	Q/DP
0,0135	18,58	0,00072506
0,0132	18,58	0,00071191
0,0134	18,57	0,00072091
0,0133	18,59	0,00071417
0,0088	18,55	0,00047242
0,0087	18,55	0,00046719
0,0087	18,57	0,00047053
0,0047	18,61	0,0002551
0,0048	18,61	0,0002581
0,0048	18,61	0,00025623
0,0016	18,64	8,5193E-05
0,0016	18,64	8,7979E-05
0,0015	18,64	8,1352E-05

PROMEDIOS	DP	Q
1	80,148	0,0133
2	60,033	0,0087
3	40,009	0,0047
4	18,816	0,0015

Capilar 75*100 PEEK		
Qcorregido	DP	Q/DP
0,0514	79,67	0,00064569
0,0512	79,64	0,00064275
0,0512	79,64	0,00064339
0,0511	79,57	0,00064182
0,0329	60,08	0,00054683
0,0326	59,98	0,00054357
0,0329	60,13	0,0005473
0,0327	60,01	0,00054573
0,0175	40,23	0,00043469
0,0173	40,05	0,00043169
0,0174	40,16	0,00043435
0,0042	15,28	0,00027424
0,0042	15,37	0,00027562
0,0043	15,13	0,00028609

PROMEDIO	DP	Q
1	79,63	0,0512
2	60,05	0,0328
3	40,14	0,0174
4	15,26	0,0043

Capilar 250*100 ACERO

INOXIDABLE		
Qcorregido	DP	Q/DP
1,1735	66,86	0,01755298
1,1746	66,90	0,01755788
1,1736	66,88	0,01754672
0,9178	50,00	0,01835483
0,9181	49,98	0,01836778
0,9191	50,06	0,01836232
0,6357	30,03	0,02117008
0,6360	30,00	0,02120131
0,6360	30,01	0,02119235
0,3796	15,10	0,02514352
0,3790	15,05	0,02517791
0,3802	15,09	0,02519278
0,1470	5,09	0,02888281
0,1468	5,07	0,02897025
0,1472	5,07	0,02902405

PROMEDIO	DP	Q
1	66,88	1,1739
2	50,01	0,9183
3	30,01	0,6359
4	15,08	0,3796
5	5,08	0,1470

ANEXO E: ESTADÍSTICAS DE LAS REGRESIONES

Tabla 5. Estadísticas de la regresión para el capilar de 50 µm

Estadísticas de la regresión						
Coeficiente de correlación múltiple						0,996788599
Coeficiente de determinación R ²						0,993587512
R ² ajustado						0,993316561
Error típico						1,365940887
Observaciones						75
ANÁLISIS DE VARIANZA						
	<i>Grados de libertad</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Valor crítico de F</i>	
Regresión	3	20525,8752	6841,958419	3667,04	9,55432E-78	
Residuos	71	132,471409	1,865794506			
Total	74	20658,3466				

Tabla 6. Estadísticas de la regresión para el capilar de 75 µm

Estadísticas de la regresión						
Coeficiente de correlación múltiple						0,997029654
Coeficiente de determinación R ²						0,99406813
R ² ajustado						0,993817488
Error típico						3,70950808
Observaciones						75
ANÁLISIS DE VARIANZA						
	<i>Grados de libertad</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Valor crítico de F</i>	
Regresión	3	163725,1947	54575,0649	3966,08	6,01396E-79	
Residuos	71	976,9919638	13,7604501			
Total	74	164702,1867				

ANEXO F: DATOS PRUEBAS EXPERIMENTALES

Tabla 7 Datos experimentales capilar 50 μm

		CONCENTRACIÓN MGC [$\mu\text{mol/mol}$] CAPILAR 50 μm				
		TEMPERATURA [$^{\circ}\text{C}$]				
		20	25	30	35	40
DP [psi]	30	12	11	11	10	10
		11	11	11	10	11
		11	12	11	11	10
		12	11	11	11	10
		12	12	12	10	10
	54	30	29	29	28	29
		29	29	30	28	28
		30	29	29	28	28
		29	30	29	28	28
		30	29	29	29	28
	78	53	52	51	51	50
		53	53	51	50	49
		54	53	51	51	49
		54	53	52	51	49
		53	52	52	50	49

Tabla 8. Datos experimentales capilar 75 μm

CONCENTRACIÓN MGC [$\mu\text{mol/mol}$] CAPILAR 75 μm						
		TEMPERATURA [$^{\circ}\text{C}$]				
		20	25	30	35	40
DP [psi]	30	37	35	34	33	33
		36	35	35	34	34
		37	35	34	33	34
		36	35	34	34	33
		37	36	34	34	32
	54	87	87	85	82	81
		88	86	84	83	81
		87	86	85	82	81
		87	86	85	82	81
		86	88	85	82	81
	78	154	152	151	149	145
		153	152	148	145	146
		153	151	149	146	145
		152	151	148	145	146
		152	151	148	145	145