

# Cálculo del Factor de Efectividad Utilizando Colocación Ortogonal Sobre Elementos Finitos

Javier Fontalvo Alzate\*- Luis M. Carballo Suárez\*\*

## RESUMEN

En el presente documento se resuelve el problema del cálculo del factor de efectividad para la transferencia de masa y calor con reacción química en un pellet catalítico utilizando una técnica adecuada especialmente para números de Thiele elevados en donde la solución se restringe a una pequeña zona muy cercana a la superficie. La técnica aprovecha la rapidez de convergencia de la colocación ortogonal y la facilidad de ubicación de elementos en zonas en donde se presentan grandes gradientes del método para las diferencias finitas. La eficiencia del método está basada en la utilización del método LU para la descomposición de matrices. Se muestran comparaciones con otros métodos numéricos de solución del problema.

## INTRODUCCIÓN

Si se considera la difusión de calor y masa dentro de un pellet catalítico donde ocurre una reacción, la descripción matemática de la situación indica que corresponde a un problema de doble valor de frontera no lineal, el cual es de gran importancia para un ingeniero químico porque, por ejemplo, al describir el desempeño de un reactor químico es posible que tenga que resolver cientos o miles de veces este problema.

Por experiencia se sabe que pequeñas variaciones en los parámetros que describen el sistema afectan dramáticamente los resultados [3,4,9,12]. En un pellet en donde la difusión es muy rápida (pequeños módulos de Thiele), la concentración de cada especie es muy cercana a sus valores de frontera en todo el pellet. Como el módulo de Thiele se incrementa, los perfiles de concentración se desarrollan en una capa cercana a la superficie del pellet, y la concentración en el interior del pellet (hacia el centro del pellet desde la delgada capa superficial) se encuentra en equilibrio químico (por ejemplo es cero para una reacción irreversible).

Los métodos de colocación ortogonal son útiles para resolver

problemas del factor de efectividad [5,11]. Por ejemplo para pellets isotérmicos una solución con dos puntos de colocación ortogonal permite una precisión hasta el 1% en el cálculo del factor de efectividad. Es precisamente esta ventaja, de alta precisión, la que hace atractivo el método de colocación ortogonal. Finlayson [5] muestra como un incremento en el número de puntos de colocación de dos a cinco, causa un descenso en el error de 100.000 veces.

Sin embargo cuando se tienen, por ejemplo, grandes valores del módulo de Thiele el perfil de concentraciones a lo largo del pellet presenta una pequeña zona sobre la superficie en donde la concentración crece abruptamente, mientras que en el resto de la partícula la concentración es prácticamente constante. En este caso la colocación ortogonal es inadecuada pues se necesitaría una gran cantidad de puntos de colocación (una cifra alrededor de 80) para que algún punto de colocación se ubique en esta zona en donde la concentración crece abruptamente. Para este caso el método de las diferencias finitas es útil pues se puede tener una gran cantidad de elementos que detectarían los cambios de concentración muy cerca de la superficie. Es para problemas de este tipo en donde el método de colocación ortogonal sobre elementos finitos tiene importancia pues aprovecha las ventajas de exactitud que ofrece el método de colocación ortogonal y la habilidad de las diferencias finitas de ubicar una malla de puntos donde es necesario evaluar cambios, por ejemplo de concentración.

En colocación ortogonal sobre elementos finitos se divide el dominio en subintervalos de diferente o igual longitud los cuales se llaman "elementos finitos". Una primera visión de este método fue utilizada por Paterson y Cresswell [7], quienes dividieron la longitud característica adimensional del pellet en dos zonas, en donde una de ellas se encontraba muy cerca de la superficie del pellet presentando variaciones apreciables de concentración o temperatura.

\* Ingeniero Químico, M.Sc., Profesor Universidad Nacional de Colombia, Sede Manizales.

\*\* Ingeniero Químico, PhD. Universidad Nacional de Colombia Sede Santa Fe de Bogotá.

**I. DESCRIPCIÓN DEL MÉTODO**

Considerando la difusión y reacción de especies dentro de un pellet catalítico no-isotérmico, se llega a un sistema gobernado por el siguiente conjunto de ecuaciones (donde sí  $a=1$  el pellet es una placa plana, sí  $a=2$  es un cilindro y sí  $a=3$  es una esfera):

$$\frac{d^2c}{dx^2} + \frac{a-1}{x} \frac{dc}{dx} = \phi^2 f(c,T) \quad 0 < x < 1 \quad (1)$$

con condiciones de frontera

$$\frac{dc}{dx}(0) = 0, \quad -\frac{dc}{dx}(1) = Bim[c(1)-1] \quad (2)$$

$$T(x) = -\beta\delta[1-c(1)] - \beta c(x) + \beta c(1) + 1 \quad (3)$$

La última ecuación resulta de un acoplamiento de las ecuaciones de balance de masa (ec. 1) y de balance de energía para el pellet [1].

Para empezar a describir el método, se divide el dominio  $x$  ( $0 < x < 1$ ) de la forma en que se muestra en la figura 1. Dentro de cada elemento se aplica el procedimiento usual de colocación ortogonal [5,11] y se evalúa el residuo en los puntos de colocación interna. Si se tiene NE elementos y NCOL puntos de colocación interna entonces se tienen NE x NCOL condiciones residuales. Entre los elementos se tiene que el flujo de masa que sale de un elemento y entra a otro elemento es igual; es decir, que se pueden igualar las primeras derivadas de concentración de cada elemento en el punto de unión (frontera de los elementos).

Se define una variable adimensional  $u$  para el  $k$ -ésimo elemento:

$$u = \frac{x-x_k}{h_k} \quad \text{para } 0 < x < 1 \quad \text{y} \quad h_k = x_{k+1} - x_k \quad (4)$$

así que la variable  $u$  va desde cero hasta uno en el elemento  $k$ . Los puntos de colocación interiores en cada elemento son las raíces del polinomio de Legendre  $P_n(u)=0$  ( $0 \leq u \leq 1$ ).

La ecuación (1) se puede modificar para obtener en términos de la variable  $u$ :

$$\frac{1}{h_k^2} \frac{d^2c}{du^2} + \frac{a-1}{x_k + uh_k} \frac{1}{h_k} \frac{dc}{du} = \phi^2 f(c,T) \quad (5)$$

y las condiciones de frontera

$$\frac{1}{h_1} \frac{dc}{du}(0) = 0, \quad -\frac{1}{h_{NE}} \frac{dc}{du}(1) = Bim[c(1)-1] \quad (6)$$

La figura 1 ilustra el sistema de numeración global “i” y el sistema de numeración local “I” en un elemento. Se entiende así que  $c_i$  es la concentración en el  $i$ -ésimo punto de acuerdo a la numeración global y  $c_I$  es la concentración en el  $I$ -ésimo punto de acuerdo a la numeración local. Estos sistemas están relacionados por:

$$i = (k-1)(NCOL+1) + I \quad (7)$$

$$x_i = x_k + u_I h_k$$

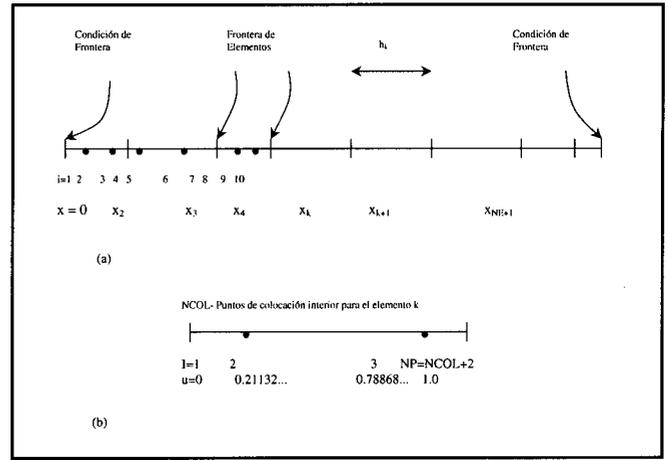


Figura 1. Puntos de colocación sobre elementos finitos. (a) Sistema de numeración global “i”. (b) Sistema de numeración Local “I”.

Aplicando colocación ortogonal a la ecuación (5) sobre el elemento  $k$ , se obtiene:

$$\frac{1}{h_k^2} \sum_{J=1}^{NP} B_{IJ} c_J + \frac{a-1}{x_i} \frac{1}{h_k} \sum_{J=1}^{NP} A_{IJ} c_J = \phi^2 f(c_I, T_I) \quad ; \quad I = 2, \dots, NP-1 \quad (8)$$

Donde las matrices **B** y **A** son las aproximaciones a la segunda y primera derivada y son dados en detalle en la tabla 4.4 de la referencia [5]. Los puntos  $I=2, \dots, NP-1$  representan los puntos de colocación interna. La continuidad de flujo entre los elementos requiere:

$$\left( \frac{1}{h_{k-1}} \sum_{J=1}^{NP} A_{NP,J} c_J \right)_{\text{elemento } k-1} = \left( \frac{1}{h_k} \sum_{J=1}^{NP} A_{1,J} c_J \right)_{\text{elemento } k} \quad (9)$$

En la ecuación anterior se supone que el material es homogéneo en sus características de tal forma que la difusividad efectiva en un elemento y otro es igual. Para lograr que se cumplan las condiciones de frontera la ecuación (2) se transforma en:

$$\left( \frac{1}{h_1} \sum_{J=1}^{NP} A_{1,J} c_J \right)_{\text{elemento } 1} = 0 \quad (10)$$

$$\left( -\frac{1}{h_{NE}} \sum_{J=1}^{NP} A_{NP,J} c_J \right)_{\text{elemento NE}} = \text{Bim}(c_{NP} - 1) \quad (11)$$

Las ecuaciones anteriores son ensambladas desde el punto de vista global de tal forma que cada cI del elemento k tiene su respectivo ci.

**A. SISTEMA DE FINAL DE ECUACIONES**

El conjunto de ecuaciones (8-11) crea un sistema matricial que puede ser escrito como:

$$MC=F(C) \quad (12)$$

Donde **C** es el vector que contiene los valores desconocidos de composición dentro del pellet en los puntos de colocación interior y en los puntos finales de los elementos.

La matriz **M** tiene una estructura de bloques diagonal como se muestra en la figura 2, con una superposición de un elemento entre los bloques adyacentes y el vector **F** con la distribución mostrada en la misma figura.

Para los cálculos, los elementos de los bloques sobre la diagonal de la matriz **M** se almacenan en un arreglo tridimensional **S(I,J,k)**.

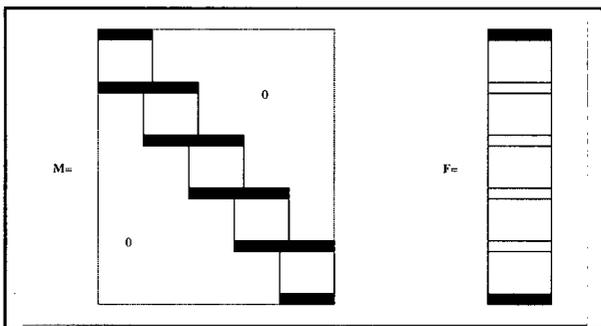


Figura 2. Estructura de la matriz para colocación ortogonal sobre elementos finitos. Las zonas más oscuras surgen de las condiciones de frontera (Ecs. 10 y 11), las zonas achuladas surgen de las ecuaciones de continuidad de flujo de masa entre los elementos (Ec. 9) y las zonas claras surgen de las ecuaciones de los puntos de colocación interior.

Con  $I, J=1, \dots, NCOL+2$ , y,  $k=1, \dots, NE$ . Los elementos de **S** y **F** están dados por las siguientes relaciones:

$$\begin{aligned}
 &k=1, I=1 \quad (\text{Condición de Frontera}) \\
 &S(1, J, 1) = A_{1,J} \quad ; J=1, \dots, NCOL+2 \\
 &F(1) = 0 \\
 &k=1 \rightarrow NE-1, I=NCOL+2 \quad (\text{Continuidad de la derivada}) \\
 &S(NCOL+2, J, k) = \begin{cases} A_{NCOL+2,J} & J=1, \dots, NCOL+1 \\ A_{NCOL+2,J} - \frac{h_k}{h_{k+1}} A_{1,J} & J=NCOL+2 \end{cases} \\
 &k=2 \rightarrow NE, J=1 \quad (\text{Continuidad de la derivada}) \\
 &S(1, J, k) = \begin{cases} S(NCOL+2, NCOL+2, k-1), & J=1 \\ -\frac{h_{k-1}}{h_k} A_{1,J} & J=2, \dots, NCOL+2 \end{cases}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &F((NCOL+1)(k-1)+1) = 0 \\
 &k=NE, I=NCOL+2 \quad (\text{Condición de frontera}) \\
 &S(NCOL+2, J, NE) = A_{NCOL+2,J} + \text{Bim } h_{NE} \delta_{NCOL+2,J} \quad ; J=1, \dots, NCOL+2 \\
 &F((NCOL+1)NE+1) = \text{Bim } h_{NE} \\
 &k=1 \rightarrow NE, I=2, \dots, NCOL+1 \quad (\text{residual}) \\
 &S(J, J, k) = B_{1,J} + \frac{a-1}{x_k + u_j h_k} h_k^2 A_{1,J} \quad J=1, \dots, NCOL+2 \\
 &F((NCOL+1)(k-1)+I) = h_k^2 \phi^2 f(c((NCOL+1)(k-1)+J), T)
 \end{aligned}$$

donde  $\delta_{ij}$  es el delta de Kronecker [12].

**B. SOLUCIÓN ITERATIVA DEL SISTEMA**

El sistema representado por la ecuación (12) se resuelve por un método iterativo por sustitución sucesiva (donde r es la r-ésima iteración).

$$MC^{r+1}=F(C^r) \quad (13)$$

La matriz **M** se invierte utilizando una descomposición LU (Lower-Upper) descrita en detalle en la referencia [5] y, puesto que la matriz **M** no depende de la solución en cada iteración, se realiza solo al comienzo del proceso de cálculo. La descomposición LU utiliza el patrón de ceros de la matriz como la mostrada en la figura 2. Estas matrices son llamadas dispersas. Por ejemplo un método de diferencias finitas puede producir una matriz de 1.000 x 1.000 con  $10^6$  elementos. Solamente cerca de 3.000 de estos elementos son diferentes a cero. Sin embargo, el trabajo para resolver este sistema sin utilizar la ventaja que prestan los ceros tomaría  $3 \times 10^8$  multiplicaciones. Si por ejemplo, con una computadora muy rápida una multiplicación implica  $10^6$  segundos entonces el total de la operación involucra un tiempo total de 5 minutos. Si el patrón de ceros es tomado en cuenta (descomposición LU) el sistema puede ser resuelto con 5.000 multiplicaciones, es decir, una reducción de 60.000 veces.

La teoría de iteración (11) establece que el método converge si se cumple que:

$$P = (h_{max})^2 \left\| M^{-1} \right\| \left| \frac{\partial f}{\partial c} \right|_{max} < 1 \quad (14)$$

Puesto que la norma de la matriz inversa de **M** es función de h, si  $\partial f/\partial c$  tiene un máximo, se puede hacer que  $P < 1$  escogiendo un valor lo suficientemente pequeño de h (ver ec. 4).

Existen casos en los cuales el valor de  $\partial f/\partial c$  es muy grande y es necesario tomar valores de h excesivamente pequeños, por lo tanto en estos casos es necesario aplicar un método de solución de Newton-Raphson, como se muestra a continuación:

$$J(C^{r+1}-C^r)=-G(C^r) \quad (15)$$

El bloque diagonal del sistema algebraico conduce a un bloque diagonal Jacobiano **J** que requiere una descomposición dentro de cada iteración.

## II. EXPERIENCIA NUMÉRICA

Se aplicó el método de colocación ortogonal a dos problemas, para una reacción de primer orden no isotérmica, sin contar con la resistencia a la transferencia externa de masa y calor, y para una reacción del tipo Langmuir-Hinshelwood no isotérmica considerando la resistencia externa a la transferencia de masa y calor.

### A. PRIMER CASO

Se resolvió el problema para una reacción de primer orden en un pellet esférico, cuando el  $Bim \rightarrow \infty$  así que en la frontera  $c(1)=1$ , la reacción es:

$$\begin{aligned} f(c, T) &= c \exp[\gamma(1-1/T)] \\ T &= 1 + \beta - \beta c \end{aligned} \quad (16)$$

La ecuación (16) corresponde a una reacción de primer orden irreversible, no-isotérmica en un pellet esférico. Los valores de los parámetros utilizados son  $\phi=0,5$   $\gamma=18$   $\beta=0,3$  (se usan estos datos porque a partir de ellos se pueden encontrar resultados comparativos con otros métodos como el de diferencias finitas, con el fin de mostrar la veracidad del método de colocación ortogonal sobre elementos finitos), estos valores conducen a un valor único del factor de efectividad de  $\eta=1,08644287348887$ , lo cual está completamente de acuerdo con la referencia [4]. Los perfiles de concentración y temperatura se muestra en la figura 3. El valor inicial utilizado en todas las iteraciones es de  $c(x)=1$  y el número de puntos de colocación internos utilizado es de 4 (NCOL=4).

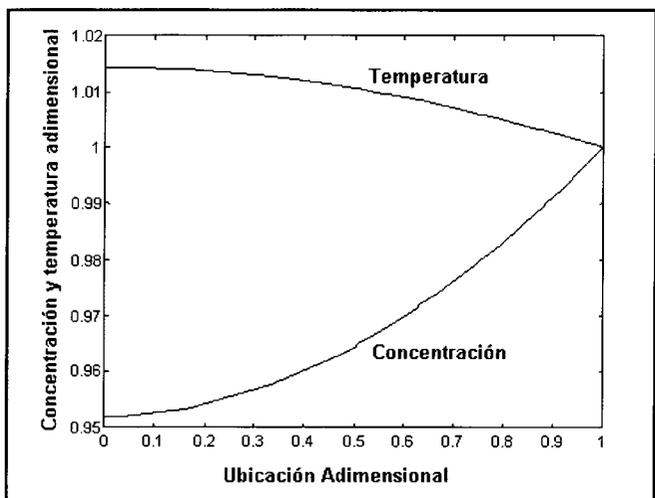


Figura 3. Perfiles de Concentración (línea inferior) y temperatura (línea superior) para el caso de estudio 1.

En la figura 4 se indica como deben ubicarse los elementos finitos para que la precisión en el cálculo del factor de efectividad aumente desde  $10^{-3}$  hasta un valor de  $10^{-8}$ .

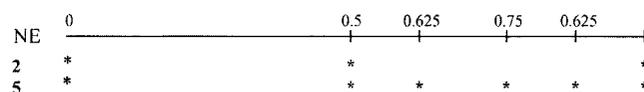


Figura 4. Localización de los elementos para el primer caso de estudio, los asteriscos indican los puntos finales de los elementos.

En la figura 5 se muestra como el número de puntos de colocación interior afecta la precisión en el cálculo del factor de efectividad para diferentes procedimientos de solución [5]. Se puede ver como en el método de colocación ortogonal corriente [11], solo con un punto de colocación se tiene un error menor que el obtenido por 10 diferencias finitas. Con la diferencia que para la colocación ortogonal se puede utilizar una calculadora manual, mientras que para las diferencias finitas es necesario un equipo programable.

La colocación ortogonal es más adecuada, para el primer caso de estudio, que la colocación ortogonal sobre elementos finitos. Esto se debe a que el perfil de concentraciones no presenta un cambio brusco con la distancia adimensional (ver fig.3). En la figura se muestra el tiempo de computo consumido por diferentes métodos de cálculo vs el error en el flux encontrado para la superficie ( $dc/dx$  en  $x=1$ ) por diferentes métodos numéricos.

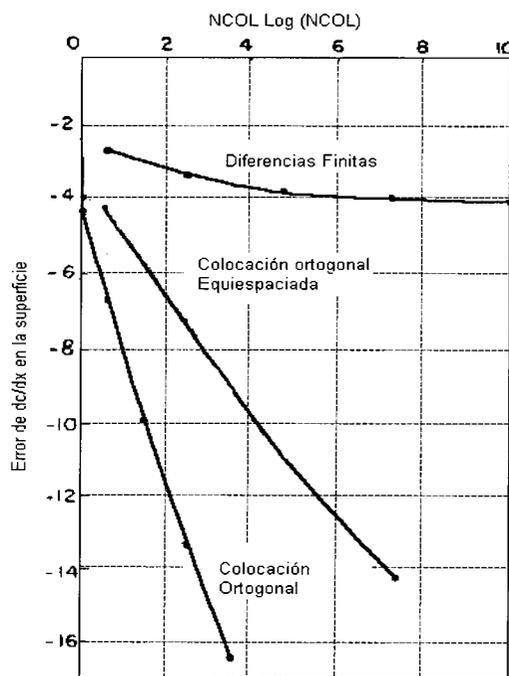


Figura 5. Error en el cálculo del flux en la superficie del pellet por tres diferentes métodos de cálculo del factor de efectividad. Para el caso de estudio 1.

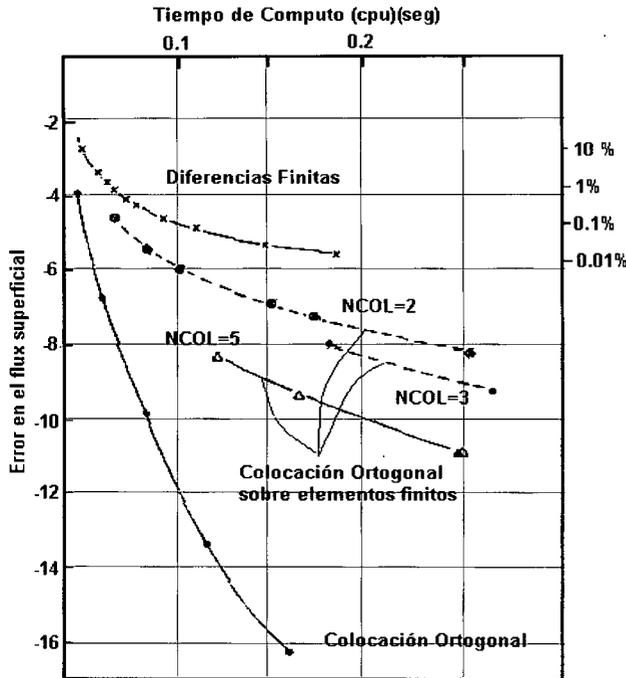


Figura 6. Error en el flux en la superficie del pellet como una función del tiempo de computo (Ref. [5]).

**B. SEGUNDO CASO**

Se considera un problema con una reacción del tipo Langmuir-Hinshelwood, considerando el cambio con la temperatura de la constante de adsorción  $\gamma_{ad}$ . La reacción considerada es:

$$f(c, T) = \frac{c \exp[\gamma(1-1/T)](1+\sigma)^2}{(1+\sigma c \exp[\gamma_{ad}(1-1/T)])^2} \quad (17)$$

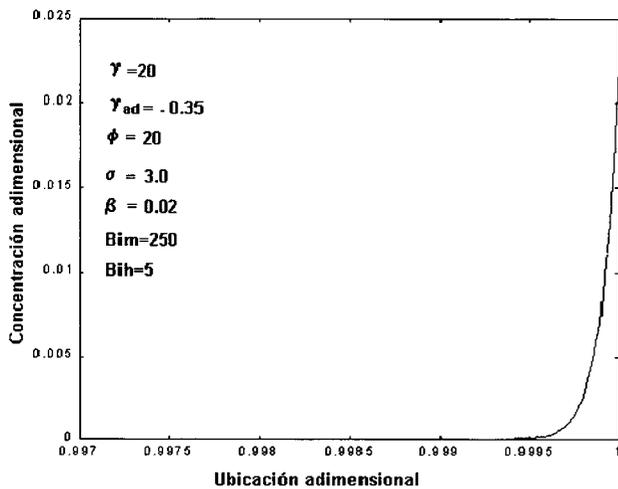


Figura 7. Perfil de concentración para una reacción del tipo descrito por la ecuación 17.

Este caso es interesante desde el punto de vista numérico dadas las dificultades que presenta. En este sistema el esquema de iteración dado por la ecuación 13 no converge, debido a los grandes valores de la derivada de la expresión cinética (ver ec. 17 y Criterio de la ec. 14). El esquema de iteración utilizó como valores iniciales de concentración  $c(x)=0$  y  $c(x)=1$ . Se encontró una solución exacta con un error en el factor de efectividad de  $10^{-8}$ , correspondiente a cuatro puntos de colocación interna (NCOL) y 29 elementos finitos (NE). El valor obtenido es de  $\eta=1,8326118921074$  para un módulo de Thiele de 20 y los parámetros indicados en la figura 7.

El método como respuesta a una matriz de tipo no lineal tiene múltiples soluciones dependiendo de la forma en la que se encuentran éstas, se puede hacer que la matriz diverja para las soluciones ya encontradas ó si la matriz se resuelve por Newton-Raphson depende de los valores iniciales. El método implementado se autocontrola para que el error sea más bajo, es decir, que él escoge la mejor solución para disminuir el error (malla adaptiva).

La figura 7 muestra que el perfil de concentraciones en todo el pellet es prácticamente cero desde el centro hasta muy cerca de la superficie en un intervalo  $0 < x < 0,9994$ . Es decir que la concentración aumenta repentinamente en un intervalo de 0,0006. Estos cambios bruscos de concentración hacen que métodos como las diferencias finitas no logren el nivel de exactitud que se encuentra con la colocación ortogonal sobre elementos finitos y procedimientos como la colocación ortogonal requiere un número muy grande de puntos de colocación (mayor a 120) para alcanzar un nivel de error bajo.

En las figuras 8 y 9 se presenta adicionalmente el perfil de temperatura y la gráfica del factor de efectividad vs el módulo de Thiele para la reacción descrita por la ec. 17.

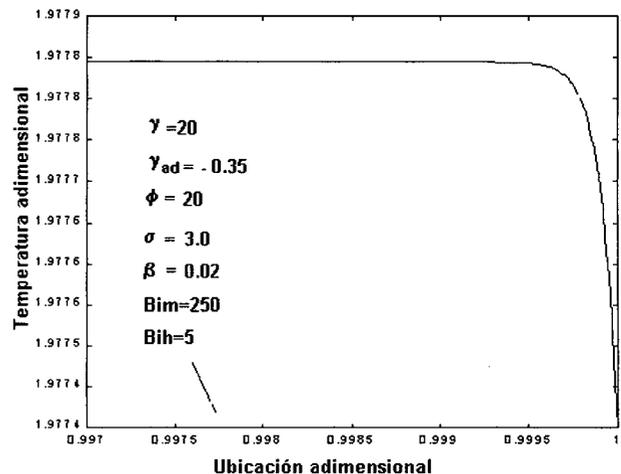


Figura 8. Perfil de temperatura para una reacción del tipo descrito por la ecuación 17.

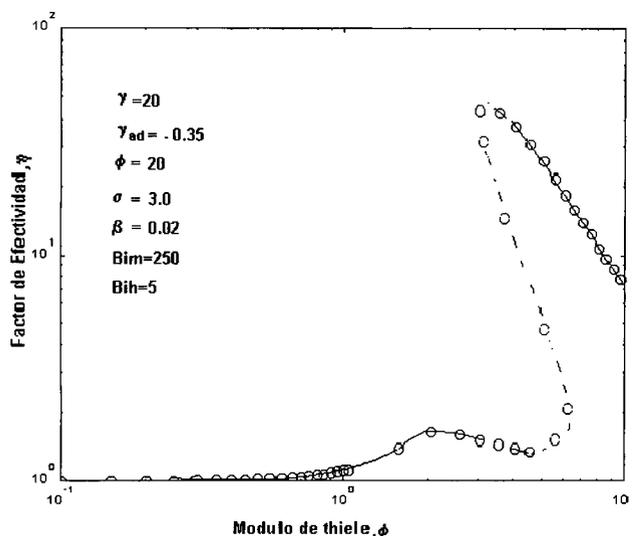


Figura 9. Factor de Efectividad vs módulo de Thiele para una reacción del tipo descrito por la ecuación 17. Con  $\gamma=20$ ,  $\gamma_{ad}=-0,35$ ,  $\phi=20$ ,  $\sigma=3, 0$ ,  $\beta=0,02$ ,  $Bim=250$ ,  $Bih=5$ .

### CONCLUSIONES

Se desarrollo la descripción del método de colocación ortogonal sobre elementos finitos. La descomposición LU es un método eficiente de solución de matrices, con bloques en la diagonal (fig 2). Cuando el método de sustitución sucesiva no converge puede ser reemplazado por el algoritmo de Newton-Raphson exitosamente. El método genera una solución de gran exactitud en cortos tiempos de cómputo. Para problemas con módulos de Thiele pequeños el método de colocación ortogonal sobre elementos finitos es más eficiente que el método de diferencias finitas y menos eficiente que la colocación ortogonal. Para problemas de factor de efectividad donde existen marcados gradientes de concentración dentro del pellet el método de colocación ortogonal es inadecuado, mientras que la colocación ortogonal sobre elementos finitos se desempeña muy bien y mejor que las diferencias finitas.

### NOMENCLATURA

- c: Concentración adimensional  
 x: Ubicación adimensional  
 a: Parámetro de forma  
 $\phi$ : Módulo de Thiele  
 $\beta$ : Calor de reacción adimensional  
 $\delta$ : Bim/Bih  
 $\gamma$ : Número de Arrhenius  
 $\eta$ : Factor de efectividad  
 $\gamma_{ad}$ : Calor de Absorción adimensional  
 $\sigma$ : (constante de Adsorción)x (Concentración exterior del pellet)  
 $f(c,T)$ : Velocidad de reacción adimensional  
 Bim: Número de Biot de masa  
 Bih: Número de Biot de calor  
 NE: Numero de elementos finitos  
 NCOL: Número de puntos de colocación interna  
 NP: NCOL+2  
 A: Matriz para la primera derivada para la colocación ortogonal  
 B: Matriz para la segunda derivada para la colocación ortogonal

### BIBLIOGRAFÍA.

1. ARIS, R., "The mathematical Theory of Diffusion and reaction in permeable catalysts", Vol. 1, *Oxford University Press*, 1975.
2. BIRD, R.B., STEWART, W.E. y LIGHTFOOT, E.N., *Fenómenos de Transporte*, 4 edición, Reverté, 1997.
3. BOSCH, B.V. y PADMANABHAN, L., *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 29, 1974, pp. 805-810.
4. CAREY, G.F. y FINLAYSON, B.A., *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 30, 1975, pp. 587-596.
5. FINLAYSON, BRUCE A., *Nonlinear Analysis in Chemical Engineering*, McGraw-Hill International, 1980.
6. MORBIDELLI, M., SERVIDA, A. y VARMA, A., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, Vol. 21, 1982, pp. 278-284.
7. PATERSON, W.R. Y CRESSWELL, D., *CHem. Eng. Sci.*, Vol. 26, 1971, pp. 605-616.
8. PAVLOU, S. Y VAYENAS, C., *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 45, No. 3, 1990, pp. 695-703.
9. TINKLER, J. D. Y METZNER, A. B., *Ind. Eng. Chem.*, Vol. 53, No. 8, 1961, p. 663.
10. TRAUB, J.F., *Iteractive Methods for the solution of ecuations*, Prentice hall, 1964
11. VILLADSEN, J.V. Y STEWART, W., *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 22, 1967, pp. 1483-1501.
12. WONG, S.H. y Szépe, S., *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 17, 1982, pp. 1629-1633.