
**Simulación de Sistemas Reacción-Transporte mediante
Formulaciones de Ecuaciones Integrales**

Tesis para obtener el grado de:
Doctor en Ciencias (Ingeniería Química)

Presenta:
M. en C. Eliseo Hernández Martínez



División de Ciencias Básicas e Ingeniería
Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica
Posgrado en Ingeniería Química

**Simulación de Sistemas Reacción-Transporte mediante
Formulaciones de Ecuaciones Integrales**

Tesis para obtener el grado de:
Doctor en Ciencias (Ingeniería Química)

Presenta:
M. en C. Eliseo Hernández Martínez

Asesores:
Dr. José Alvarez Ramirez
Dr. Francisco J. Valdés Parada

Septiembre 2011



SIMULACION DE SISTEMAS
REACCION-DIFUSION MEDIANTE
FORMULACIONES DE ECUACIONES
INTEGRALES

En México, D.F., se presentaron a las 15:00 horas del día 6 del mes de octubre del año 2011 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

- DR. ALEJANDRO RICARDO FEMAT FLORES
- DR. LORENZO HECTOR JUAREZ VALENCIA
- DRA. MARIA LUISA SANDOVAL SOLIS
- DR. FRANCISCO JOSE VALDES PARADA
- DR. EDUARDO SALVADOR PEREZ CISNEROS

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron a la presentación de la Disertación Pública cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

DOCTOR EN CIENCIAS (INGENIERIA QUIMICA)

DE: ELISEO HERNANDEZ MARTINEZ

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

Aprobar

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



ELISEO HERNANDEZ MARTINEZ
ALUMNO

REVISOR

LIC. JULIO CESAR DE LARA ISASSI
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISION DE CBI

DR. JOSE ANTONIO DE LOS REYES HEREDIA

PRESIDENTE

DR. ALEJANDRO RICARDO FEMAT FLORES

VOCALE

DR. LORENZO HECTOR JUAREZ VALENCIA

VOCAL

DRA. MARIA LUISA SANDOVAL SOLIS

VOCAL

DR. FRANCISCO JOSE VALDES PARADA

SECRETARIO

DR. EDUARDO SALVADOR PEREZ CISNEROS

Agradecimientos

Primero que nada quiero agradecer a Dios por brindarme la capacidad para concluir este gran proyecto de vida, el posgrado.

A mis asesores: el Dr. José Álvarez-Ramírez que con su peculiar forma de ser, siempre tuvo la paciencia necesaria para compartirme sus experiencias y al Dr. Francisco Valdés-Parada por sus tan acertadas sugerencias que permitieron mejorar notablemente la calidad de este trabajo. Solo quisiera resaltar que para mí ha sido un gran honor el haber trabajado con tan prestigiosos investigadores. De la misma forma quiero agradecer a los doctores que fungieron como revisores de este trabajo: la Dra. María Luisa Sandoval (UAM-I), el Dr. Héctor Juárez (UAM-I), el Dr. Eduardo Pérez (UAM-I) y al Dr. Ricardo Femat (IPICYT) por su tiempo y valiosos comentarios que ayudaron sustancialmente a la mejora de esta tesis. Quisiera hacer un especial agradecimiento al Dr. Héctor Puebla (UAM-A) por su apoyo y confianza al invitarme a participar como colega en diversos proyectos. Los cuales me han permitido ampliar mis horizontes.

No existen palabras para expresar mi gratitud hacia las personas más importantes en mi vida, las cuales han estado a mi lado en cada una de las tan difíciles etapas de esta gran aventura, me refiero a mi tan amada esposa Jazmín y a mis dos pequeños Stefany y Ángel. Deseo expresar mis más sinceros agradecimientos a mi querida familia que siempre ha estado conmigo, que me ha provisto de aliento y apoyo en los momentos más difíciles. A mis padres Pedro Hernández y Angélica Martínez que a pesar de la escases de recursos siempre me condujeron con cariño y con un gran ejemplo de dedicación y perseverancia. A mis hermanos Ricardo y Gabriel que además de ser una gran fuente de inspiración, les agradezco por escucharme y compartir experiencias que me han fortalecido como persona.

A todos mis amigos, compañeros y profesores de licenciatura y posgrado que de alguna manera, directa o indirectamente, han influenciado en la culminación de este trabajo. En especial a Vicky, Luis, Alex, Rocha, Agustín y Carlos del posgrado de la UAM-I y a Manuel, Alex, Erick, Yanelly, Abril y Jesús de la licenciatura en la UAM-A. Por cuestión de espacio me es complicado mencionarlos a todos, sin embargo, no quisiera dejar pasar la oportunidad de expresar mi gratitud al Dr. Ricardo Aguilar por ayudarme en la tan acertada decisión de hacer el posgrado.

Finalmente quiero agradecer a la UAM-I por todas la facilidades que me proporcionaron y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por haberme brindado apoyo económico durante estos 5 años, con registro 205866/205252.

Resumen

Este trabajo se centra en el uso de las formulaciones de ecuaciones integrales (FEI) para el desarrollo de esquemas numéricos para sistemas reacción-transporte. Las FEI consisten en transformar los operadores diferenciales a operadores integrales, permitiendo la incorporación exacta de las condiciones a la frontera y la reducción en la propagación del error ocasionada por la discretización de derivadas numéricas. Además, los esquemas integrales se caracterizan por su metodología sistemática y su estructura matemática que permite la fácil interpretación física de los procesos involucrados en los sistemas reacción-transporte.

Por otro lado, es bien sabido que los esquemas basados en la discretización de los operadores diferenciales como son las diferencias finitas no estándar (DFNE), proveen mejores aproximación que los esquemas clásicos de diferencias finitas. Sin embargo, dichos esquemas se obtienen a partir de expansiones de Taylor truncadas y de reglas Heurísticas. Con el objeto de sistematizar la metodología de obtención de los esquemas de DFNE, en trabajos recientes se ha demostrado que dichos esquemas pueden ser obtenidos como un caso particular de las FEI. En el desarrollo de los esquemas de diferencias finitas basadas en formulaciones integrales (DFFI) no es necesario el uso de expansiones de series de Taylor o reglas Heurísticas; únicamente se emplean reglas de cuadratura para las integrales. Además, el esquema DFFI incorpora factores de ponderación en la discretización de los nodos en la frontera que mejoran la aproximación numérica del esquema tradicional diferencias finitas.

En este trabajo se extienden los resultados de DFFI a problemas dinámicos tipo reacción-transporte con condiciones a la frontera generales, bajo ciertas condiciones reproducen los resultados reportados en la literatura. Más aún, se suponen diferentes esquemas de discretización de las integrales en las FEI, lo que conduce a esquemas DFFI con estructura no local (i.e., que consideran nodos adyacentes al punto evaluado en el término fuente). Debido a que los esquemas de DFFI se basan en metodologías sistemáticas no es difícil extenderlos a procesos reacción-difusión-convección y/o a procesos de mayor dimensionalidad (e.g., 2 dimensiones). Finalmente, se muestra la generalidad de los esquemas integrales extendiendo los resultados encontrados a problemas reacción-transporte descritos por derivadas de orden arbitrario. Particularmente, se desarrollan los esquemas numéricos para la solución sistemas reacción-difusión fraccionales.

Índice general

1. Introducción	1
1.1. Motivación	1
1.2. Antecedentes	2
1.3. Objetivo	6
1.3.1. Objetivo general	6
1.3.2. Objetivos particulares	6
1.4. Estructura de la tesis	6
1.5. Artículos derivados de la tesis	7
2. Formulaciones de Ecuaciones Integrales	9
2.1. Formulaciones integrales para sistemas reacción-transporte	9
2.1.1. Formulación Integral	10
2.1.2. Esquemas numéricos	12
2.2. Sistemas reacción-difusión	15
2.2.1. Formulaciones integrales para sistemas reacción-difusión	15
2.2.2. Función de Green para sistemas reacción-difusión	16
2.2.3. Resultados numéricos	18
2.3. Sistemas reacción-difusión-convección	29
2.3.1. FEI para sistemas reacción-difusión-convección	29
2.3.2. Función de Green	30
2.3.3. Resultados numéricos	31
2.4. Sistemas reacción-difusión bidimensionales	42
2.4.1. FEI para sistemas reacción-difusión bidimensionales	42
2.4.2. Función de Green bidimensional	44
2.4.3. Resultados numéricos	47
2.5. Comentarios finales	53

3. Diferencias Finitas a partir de Formulaciones Integrales	54
3.1. Diferencias finitas no estándar	54
3.2. Esquemas de DFFI para sistemas reacción-difusión	57
3.2.1. Esquema local de diferencias finitas	59
3.2.2. Esquema no local de diferencias finitas	60
3.2.3. Resultados numéricos	63
3.3. Esquemas de DFFI para sistemas reacción-difusión-convección	70
3.3.1. Esquema local de diferencias finitas	71
3.3.2. Esquema no local de diferencias finitas	71
3.3.3. Resultados numéricos	72
3.4. Esquemas de DFFI para sistemas reacción-difusión en 2D	76
3.4.1. Resultados numéricos	78
3.5. Comentarios finales	81
4. Formulaciones de Ecuaciones Integrales para Sistemas Reacción-Difusión con Derivadas Fraccionales	82
4.1. Cálculo fraccional	82
4.2. Sistemas reacción-difusión con derivadas espaciales de orden fraccional	83
4.2.1. Definiciones básicas	85
4.2.2. Formulación integral	86
4.2.3. Esquemas numéricos	89
4.2.4. Resultados numéricos	91
4.3. Factor de efectividad de pastillas catalíticas con difusión anómala	97
4.3.1. Introducción	97
4.3.2. Formulación integral	99
4.3.3. Simulaciones numéricas	100
4.4. Comentarios finales	104
5. Conclusiones Generales y Perspectivas	105
Bibliografía	107
A. Desarrollos de los esquemas de DFFI locales y no locales	120
A.1. Sistemas reacción-difusión	120
A.1.1. Esquema local de diferencias finitas	122
A.1.2. Esquema no local de diferencias finitas	123

A.2. Sistemas reacción-difusión-convección	125
A.2.1. Esquema local de diferencias finitas	127
A.2.2. Esquema no local de diferencias finitas	129
A.3. Sistemas RD en 2 dimensiones	132

Índice de figuras

2.1. Función de Green con pulso concentrado en $x = 0.5$, para coordenadas rectangulares ($m = 0$), cilíndricas ($m = 1$) y esféricas ($m = 2$), a) condiciones de frontera tipo Neumann ($x = 0$) más Dirichlet ($x = 1$) y b) Dirichlet ($x = 0$) más Robin ($x = 1$).	19
2.2. Error relativo vs. h para una reacción química de primer orden, $R(u(x)) = \phi^2 u(x)$ y $Bi = 1.0$, a) coordenadas rectangulares y b) esféricas.	21
2.3. Error relativo de sistemas RD en coordenadas irregulares con $\phi = 5.0$	22
2.4. E_r para un sistema RD con $D(x) = D_0(1+\delta x)$, $R(u(x)) = \phi u(x) \exp\left(\frac{\gamma \xi(1-u(x))}{1+\gamma(1-u(x))}\right)$, $\phi = 5.0$ y $m = 0$, a) error relativo vs. h y b) número de iteraciones requeridas.	23
2.5. Dinámica del error relativo con cinética tipo Langmuir-Hinshelwood para $m = 1.5$ y dos valores ϕ , a) error relativo a cada paso de integración y b) número de iteraciones	25
2.6. Dinámica del error relativo para el sistema RD con coeficiente de difusión no lineal usando $m = 0$, $D_0 = 1.0$, $\kappa = 3.4008$ y $c_0 = 15.0$ (Maini y col., 1992) y $\phi = 1.0$, a) error relativo y b) número de iteraciones.	26
2.7. Patrones espacio-temporal del modelo de densidad de poblaciones dado por las ecuaciones (2.49) y (2.50), a) predador y b) presa.	27
2.8. Aportes individuales en la FEI dada por la Ec. (2.49), a) interacciones predador-presa y b) acumulación.	28
2.9. Función de Green con pulso concentrado en $x = 0.5$ para sistemas reacción-difusión-convección con condiciones de frontera tipo Dirichlet.	31
2.10. Solución numérica de las Ecs. (2.60)-(2.66), a) concentración de sustrato y b) concentración de biomasa.	33
2.11. Modelo del bioreactor tubular en estado estacionario. Errores relativos vs. h a diferentes valores de los parámetros, a) $k = 1.0$ y b) $D = 1.0$	34
2.12. Desempeño numérico del bioreactor tubular.	35
2.13. Perfiles de temperatura ($T(\xi, t)$) correspondientes a los valores de la Tabla 2.2, a) perfil de temperatura con <i>hot spot</i> , b) oscilaciones periódicas y c) perfil cuasi-lineal	37

2.14. Errores relativos para el modelo de reactor tubular no isotérmico a diferentes valores de los parámetros del sistemas. a) $Da = 0.875$ y b) $Pe = 5.0$	38
2.15. (a) Suma acumulada del error relativo y (b) perfiles oscilatorios de concentración en $\xi = 0.5$	40
2.16. Componentes de la formulación integral para el cálculo de la temperatura del reactor tubular con dispersión axial, a) aporte de la reacción química, b) aporte de la acumulación y c) distribución de todos los aportes en $\xi=0.8$	41
2.17. Función de Green bidimensional con pulso concentrado en $y = 0.5$ y $x = 0.5$, (a) condiciones de frontera Dirichlet y (b) condiciones de frontera mixtas (Dirichlet, Neumann y Robin) con $Bi = 10.0$	48
2.18. Error relativo vs. h , a) condiciones de frontera tipo Dirichlet y b) mixtas.	50
2.19. Errores relativos para la ecuación de calor con fuente constante.	51
2.20. Errores relativos para la pastilla catalítica para dos valores de ϕ , a) cinética de primer y b) segundo orden.	52
3.1. Descomposición del dominio del sistema (3.1).	59
3.2. Factor de efectividad y error de aproximación para un sistema RD con condiciones de frontera tipo Dirichlet, a) $\phi = 1.0$ y b) $\phi = 20.0$	64
3.3. Factor de efectividad vs. número de nodos para el sistema RD con condiciones de frontera tipo Mixtas (Neumann más Dirichlet), $\frac{du(0)}{dx} = 0$ y $u(1) = 1$, a) $\phi = 1.0$ y b) $\phi = 20.0$	65
3.4. E_r con condiciones de frontera Neumann y Robin, $\frac{du(x_a)}{dx} = 0$ y $\frac{du(x_b)}{dx} = -Bi(u(x_b) - u_{bulk})$, a) $\phi = 1.0$ y b) $Bi = 1.0$	66
3.5. Perfiles de concentración del modelo dado por las Ecs. (3.25)-(3.27), a) $u_1(x, t)$, b) $u_2(x, t)$ y c) $u_3(x, t)$	68
3.6. Error relativo dinámico para el modelo reacción-difusión con reacción cúbica autocatalítica.	69
3.7. Errores de aproximación en sistemas RDC con cinética lineal de primer orden, a) $Pe = 1.0$ y b) $\phi = 1.0$	73
3.8. Errores de aproximación en sistemas RDC con cinética no isotérmica, $R(u(x)) = \phi \frac{\delta\theta(1-u(x))}{1+\theta(1-u(x))} u(x)$, con $\delta = 15$ y $\theta = 0.2$, a) $\phi = 1.0$ y b) $Pe = 5.0$	74
3.9. Sistema RDC, a) perfiles $u(x, t)$ a diferentes tiempos y b) errores relativos	75
3.10. Error relativo vs. tamaño de malla para en la ecuación de Laplace.	79
3.11. Perfil $u(x, y)$ para la ecuación de Laplace a dos valores de Bi	79
3.12. Error relativos para la Ec. (A.3.1) con $R(u(x, y)) = \phi$	80
4.1. Distribución de la función de Green fraccional, para $x = 0.5$ en el dominio $[0,1]$. Función de Green para condiciones de frontera tipo a) Dirichlet y b) mixtas.	88

4.2.	Soluciones exacta y numérica para la Ec. (4.31) con $\alpha = 1.8$ y condiciones de frontera tipo Dirichlet a) perfiles $u(x)$ y b) errores de aproximación.	93
4.3.	Soluciones exacta y numérica para la Ec. (4.31) con $\alpha = 1.8$ y condiciones de frontera tipo mixtas a) perfiles $u(x)$ y b) errores de aproximación.	94
4.4.	Máximo error absoluto para sistemas RDF con $\alpha = 1.5$ y condiciones de frontera tipo a) Dirichlet homogéneas y b) mixtas no homogéneas.	94
4.5.	a) Soluciones numérica y aproximadas de la Ec. (4.31) con $\alpha = 1.2$ y b) errores de aproximación.	95
4.6.	Perfiles dinámicos del sistema RDF dado por la Ec. (4.1) con a) $\alpha = 1.5$ y b) $\alpha = 1.8$. . .	96
4.7.	Perfil de concentraciones, $c(x)$, en estado estacionario.	101
4.8.	Factor de efectividad isotérmico vs. módulo de Thiele para diferentes valores de α , para (a) velocidad de reacción de primer orden, $R(x, c) = c(x)$ y (b) velocidad de reacción tipo Langmuir-Hinshelwood, $R(x, c) = c(x) \frac{(1+c(x))^2}{(1+\theta c(x))^2}$, $\theta = 0.5$	101
4.9.	Factor de efectividad con velocidad de reacción no isotérmica con cuatro valores de β . . .	102
4.10.	η en condiciones no isotérmicas con $\beta = 0.4$. Nótese que, el factor de efectividad exhibe múltiples estados estacionarios cuando $\delta > 20$ y tienden a desaparecer cuando $\alpha \rightarrow 1$	103

Índice de tablas

2.1. Tiempo de cómputo para la solución numérica de sistemas reacción-difusión. . . .	24
2.2. Conjuntos de parámetros del modelo de reactor tubular dadas las Ecs. (2.67)-(2.71)	36
2.3. Tiempo de cómputo para la solución numérica de modelos de reactores tubulares. .	39
2.4. Tiempo de cómputo para la solución numérica de la ecuación de calor.	51
4.1. Orden de aproximación para diferentes valores de α en estado estacionario.	95

Capítulo 1

Introducción

1.1. Motivación

Los procesos reacción-transporte (RT) son caracterizados por el acoplamiento de reacciones químicas o bioquímicas con fenómenos de transporte (e.g., difusión, convección, dispersión) y son ampliamente estudiados en diversos campos de la ciencia y de la ingeniería para describir fenómenos no lineales, tales como excitabilidad, biestabilidad, periodicidad, caos o formación de patrones espacio-temporales (Walleczek, 2000). Particularmente en ingeniería química los fenómenos RT describen una gran gama de procesos de gran importancia industrial. Por ejemplo, reactores químicos/bioquímicos de lecho empacado (Froment y Bishoff, 1990; Sheintuch y Nekhamkina, 2001), columnas de destilación y absorción reactiva (Noeres y col., 2003), el transporte en partículas catalíticas (Aris, 1975; Sheintuch, 1996), diseño de operaciones unitarias (Geankoplis, 2003), entre otros.

Los modelos matemáticos que describen el comportamiento dinámico de los procesos RT son descritos mediante ecuaciones diferenciales parciales (EDP). Los métodos de solución de las EDP se pueden dividir en métodos analíticos y métodos numéricos. Los métodos analíticos están restringidos a la solución de problemas lineales y a la solución de problemas no lineales específicos. Sin embargo, la gran mayoría de los problemas físicos de interés que se abordan en ingeniería son modelados con ecuaciones no lineales, donde el uso de los métodos analíticos está limitado. En ingeniería química, el estudio detallado de los procesos RT es de gran importancia en la toma de decisiones práctico-industrial. Una alternativa para la mejora de los procesos industriales es el diseño de estrategias de control y optimización, sin embargo, la aplicación directa de estas técnicas en los procesos reales puede llegar a ser muy costosa (Morari y Zafriou, 1989; Luyben, 1990). En ese sentido, la simulación numérica juega un papel importante reduciendo los costos de implementación, por lo que es fundamental el desarrollo de técnicas numéricas que fortalezcan la

credibilidad de las simulaciones frente a los procesos reales.

Debido a la simplicidad y a los extensos resultados en el análisis de estabilidad, convergencia y técnicas de implementación computacional; el método de diferencias finitas (DF) es ampliamente usado para resolver problemas RT. Además, en las últimas décadas se han reportado considerables esfuerzos en la mejora del esquema clásico de DF. Sin embargo, dichos esquemas están basados, por lo regular, en soluciones analíticas de problemas lineales y en reglas Heurísticas.

Por otro lado, recientemente se ha demostrado que las formulaciones de ecuaciones integrales (FEI) proveen esquemas numéricos estables, con mejor orden de aproximación, menor tiempo de computo que los esquemas clásicos de DF (Valdés-Parada y col., 2008). Aun más, las FEI proveen una buena interpretación física de los fenómenos involucrados, siendo la función de Green la encargada de describir los fenómenos de transporte. Además se ha demostrado que a partir de formulaciones integrales basadas en funciones de Green es posible obtener de manera sistemática esquemas no estándar de diferencias finitas (Alvarez-Ramirez y col., 2007). Los esquemas de diferencias finitas basados en formulaciones integrales (DFFI) proveen ventajas de aproximación numérica como la incorporación exacta de las condiciones a la frontera y la reducción del error de propagación ocasionada por la diferenciación numérica.

Este trabajo está orientado al uso de las FEI para el desarrollo de esquemas de discretización numérica en problemas reacción-transporte con el propósito de: i) proporcionar información acerca del sistema que ayude a comprender mejor los fenómenos físicos que se llevan a cabo en las interacciones reacción-transporte, ii) disminuir los errores de aproximación numérica ocasionados por la discretización directa de los operadores diferenciales y iii) analizar las ventajas numéricas de incorporar exactamente las condiciones de frontera en los esquemas de DFFI.

1.2. Antecedentes

El estudio de los fenómenos reacción-transporte mediante modelos matemáticos puede traer beneficios en todas las fases de la ingeniería química (i.e., en las etapas de investigación y desarrollo, diseño de equipo, condiciones de operación, control y optimización). Por tal motivo, es imprescindible contar con modelos matemáticos confiables que describan de manera precisa el comportamiento físico de los sistemas y al mismo tiempo contar con metodologías de solución numéricas estables que no incrementen las incertidumbre de los modelos.

En la literatura se han reportado diversas metodologías numéricas para la solución de EDP, entre las más populares se encuentran los métodos de elemento finito (Melenk y Babuska, 1996; Thomée, 2001; Bermejo y Carpio, 2008), colocación ortogonal (Villadsen y Stewart 1967; Carey y Finlayson, 1974; Alhumaizi, 2006), volumen finito (Eymard y col., 1996; Fatehi y col., 2009),

metodos espectrales (Bayliss, 1989; Gottlieb y Hesthaven, 2001) entre otros. Sin embargo, debido a los extensos resultados reportados en cuestión de análisis de estabilidad, convergencia y técnicas de implementación computacional (Hoff, 1978; Smith, 1985; Ames, 1993; Li y col., 1994; Ascher y col., 1995; Pao, 2002, Ataie-Ashtiani y Hosseini, 2005) el método de diferencias finitas (DF) (Hildebrand, 1968; Smith, 1985) es el más usado para resolver problemas modelados con EDP. El esquema de DF consiste en representar adecuadamente los operadores diferenciales en expansiones en series de Taylor. Para obtener una aproximación adecuada, el dominio de la ecuación diferencial debe dividirse en un número de nodos suficientemente grande. En muchos casos, a medida que se incrementa el número de nodos, la precisión de la solución obtenida será mayor, pero en la mayoría de los casos, la convergencia es más lenta (Jiménez-Islas, 1999). Particularmente en procesos en ingeniería química el esquema de DF ha sido ampliamente usado para obtener soluciones aproximadas de los modelos matemáticos (Rice, 1995).

En la actualidad, los esquemas de diferencias finitas juegan un papel muy importante en la aproximación numérica de las ecuaciones diferenciales, sin embargo, no todas las soluciones obtenidas por este método cuentan con las mismas propiedades que el sistema original, a estas variaciones se les conoce como inestabilidades numéricas. Estas inestabilidades pueden generarse por factores como la introducción de parámetros extras en la discretización de sistemas continuos (e.g., tamaño de la malla, paso de integración). Motivado por la aparición de inestabilidades numéricas en los esquemas estándar de DF, Mickens (1989) desarrolló un esquema de diferencias finitas empleando la solución analítica del problema original y reglas *ad hoc*; esta nueva variante del esquema tradicional de DF es llamada diferencias finitas no estándar (DFNE). Este esquema a partir de diferencias finitas exactas obtenidas de la solución analítica de la ecuación diferencial. Adicionalmente, mediante el uso de reglas Heurísticas se descompone el término fuente para extraer información de los nodos adyacentes al punto evaluado (i.e., información no local) (Anguelov y Lubama, 2001; Anguelov y col., 2003,2005; Mickens, 1994,1999). Por lo anterior el esquema de DFNE es una herramienta numérica que preserva propiedades de la solución exacta de las EDP, tales como: positividad, propiedades de estabilidad, existencia de diversas soluciones complejas (e.g., ciclos límites, caos). Aunque algunos resultados analíticos y numéricos han mostrado que este tipo de esquemas pueden significar mejoras sobre el esquema tradicional de DF, los esquemas de DFNE están basados en series de Taylor trucadas, soluciones analíticas y reglas Heurísticas. También existen esquemas de diferencias finitas no locales que están basados en aproximaciones de Padé, este tipo de esquemas son llamados esquemas compactos de diferencias finitas (CDF). Los esquemas CDF están caracterizados por exhibir ordenes de aproximación numérica mayores de 2; dependiendo del orden que se desee obtener es necesario usar más puntos en la malla computacional

(Lele, 1992).

Un método alternativo para la solución numérica de EDP apuntando a la eliminación de las inestabilidades numéricas que pueden presentarse en las interacciones reacción-transporte es el uso de las FEI. La idea general de FEI es la inversión analítica de los operadores diferenciales a operadores integrales, permitiendo una directa incorporación de las condiciones de frontera y la reducción en la propagación del error ocasionada por las derivadas numéricas. Esta metodología ha sido aplicada en la solución numérica en diferentes campos de la ingeniería, tales como, en la física y mecánica cuántica, ciencia de los materiales (Pan, 1997), electromagnetismo (Duffin y Mcwhirter, 1974), electrónica (Janicki, 2002), entre otros. Sin embargo, a diferencia de los métodos clásicos de discretización, la literatura reportada sobre el uso de las FEI aplicadas a problemas donde intervienen interacciones reacción-transporte, es escasa. Algunos de los trabajos más importantes son descritos a continuación.

Los primeros trabajos que aplican esta técnica a sistemas reacción-transporte son reportados por Kesten (1969), que mediante FEI estimó los perfiles de concentración y temperatura internas en un catalizador poroso. Estos resultados se compararon con un esquema clásico de diferencias finitas, determinando que con FEI los tiempos de cómputo son menores. Posteriormente Dixit y Tavlarides (1982) realizaron el análisis de la reacción de síntesis Fisher-Tropsch mediante el cálculo del factor de efectividad (η) a diferentes condiciones externas, para ello emplearon balances de masa y calor en forma diferencial que transforman a ecuaciones integrales. Poco después, Mukkavilli y col., (1987) realizaron el análisis de la reacción química no isotérmica de un catalizador poroso con forma cilíndrica considerando un modelo en dos dimensiones (coordenadas radial y axial), para diferentes condiciones de frontera (con y sin resistencia externa). Emplearon un esquema de Newton-Kantorovich para la solución de la ecuación integral no lineal resultante de la FEI. Otros estudios demostraron que los métodos integrales son eficientes para la solución de ecuaciones diferenciales parabólicas en dos y tres dimensiones (Taigbenu y Liggett, 1985; Dargush y Banerjee, 1991). Para el caso dinámico, Taigbenu y Onyejekwe (1998; 1999) derivaron la formulación integral de un modelo reacción-difusión, para el cálculo del kernel de la FEI proponen dos metodologías, la primera se basa en considerar el problema en cuasi-estado estacionario, es decir, la formulación integral se plantea únicamente para el operador de transporte. Mientras que para la segunda formulación se considera el problema completo, el operador difusivo y la derivada temporal. Sus resultados computacionales muestran que el esquema discreto resultante de la primera formulación es la más conveniente. En problemas de transporte de calor bidimensionales, Cole y Ken (2001) calcularon la función de Green bidimensional a partir de series en términos de exponenciales las cuales muestran mejores propiedades numéricas que las funciones hiperbólicas. Posteriormente,

Onyejekwe (1996, 2002) mediante el uso de FEI resuelve numéricamente un sistema reacción-difusión en diferentes geometrías (e.g., rectangular, cilíndrica y esférica). Además utilizó un modelo de reacción-difusión de un proceso donde se lleva a cabo una reacción de combustión en un reactor tubular. Recientemente, Valdés-Parada y col., (2008a,b) en base a extensas simulaciones demuestran que en procesos estacionarios tanto de reacción-difusión como en reacción-difusión-convección las FEI tienen considerables ventajas frente a los esquemas clásicos de DF, que se reflejan en la reducción del tamaño de malla y en el tiempo de computo. Hernandez-Martinez (2008) emplea las FEI mediante el método de variación de parámetros para resolver numéricamente el modelo de un reactor tubular no isotérmico. El análisis se realizó en estado estacionario y dinámico. Las simulaciones numéricas se emplearon para el diseño de esquemas de control en cascada para reactores tubulares. Los resultados obtenidos reafirman la capacidad numérica de FEI contra DF en modelos reacción-transporte.

Por otro lado, Alvarez-Ramirez y col., (2007, 2009a,b) demostraron que el esquema de diferencias finitas es un caso particular de las FEI. De hecho, mostraron que el esquema de diferencias finitas basadas en formulaciones integrales (DFFI) surge de manera natural sin el uso de reglas Heurísticas, además de la incorporación exacta de las condiciones de frontera. El esquema de DFFI modifica la discretización de los nodos en la frontera del esquema clásico de DF mejorando el orden global de la aproximación numérica. Dicho estudio se enfocó a sistemas reacción-difusión en coordenadas rectangulares, curvilíneas y de alto orden con condiciones a la frontera tipo mixtas (i.e., Dirichlet más Neumann). Sin embargo, existe una gran cantidad de casos particulares que no han sido estudiados con este enfoque, tales como: condiciones a la frontera tipo Robin, coeficiente de difusión no homogéneo, sistemas reacción-difusión-convección, entre otros. Es más, debido las propiedades que exhiben las formulaciones integrales, es posible extender los resultados reportados en la literatura a sistemas reacción-transporte fraccionarias, es decir, en sistemas que son modelados con ecuaciones diferenciales de orden fraccionarios (Podlubny, 1999; Paradisi y col., 2001; Metzler y Klafter, 2004).

Dados los resultados reportados por Alvarez-Ramirez y col., (2007) y explotando las propiedades de las FEI, puede ser posible el desarrollo de metodologías sistemáticas que permitan la construcción de esquemas de DFFI generales. Esto es, esquemas de DFNE que emplean información local y no local, es decir, que emplean información de los nodos adyacentes al punto evaluado en los términos reactivos y de acumulación.

1.3. Objetivo

1.3.1. Objetivo general

Desarrollar esquemas robustos de discretización numérica a partir de formulaciones de ecuaciones integrales que proporcionen información detallada de las interacciones reacción-transporte y que disminuyan los errores de aproximación numérico que surgen en los esquemas clásicos de discretización.

1.3.2. Objetivos particulares

- Estudiar los métodos de FEI para la solución de sistemas reacción-transporte, considerando diferentes geometrías y condiciones a la frontera.
- Extender los resultados sobre métodos de diferencias finitas no estándar basados en funciones de Green a problemas reacción-difusión-convección.
- Desarrollar esquemas diferencias finitas basado en formulaciones integrales que considere información no local.
- Evaluar los esquemas de DFFI con información del término reactivo local y no local en diferentes sistemas dinámicos no lineales y verificar la eficacia numérica comparando con los métodos clásicos de discretización.
- Extender los resultados obtenidos a sistemas en 2 dimensiones.
- Explorar la aplicación de las formulaciones integrales a sistemas reacción-difusión fraccionarios.

1.4. Estructura de la tesis

En el Capítulo 2 se presenta la metodología para la solución de sistemas reacción-transporte mediante formulaciones de ecuaciones integrales. Se abordan distintos casos típicos que surgen en ingeniería química tales como: sistemas reacción-difusión con coeficientes de difusión constante y variable, para sistemas ortogonales típicos: coordenadas rectangulares, cilíndricas y esféricas. También se abordan sistemas reacción-difusión-convección. En todos los casos se consideran condiciones de frontera generales de las cuales se pueden recuperar condiciones tipo Dirichlet, Neumann y Robin. En la última parte de este Capítulo se presenta la aplicación de las FEI a problemas bidimensionales.

En el Capítulo 3 se describe el desarrollo para la obtención de esquemas de DFNE a partir de formulaciones integrales. En la primera parte del desarrollo se obtienen esquemas de DFNE con estructura local y posteriormente se presenta el desarrollo para obtener la estructura no locales. Para ilustrar el desempeño numérico de los esquemas obtenidos se presentan las simulaciones numéricas para los sistemas reacción-difusión, reacción-difusión-convección y reacción-difusión bidimensionales. Los esquemas propuestos son comparados frente a DF y soluciones analíticas.

En el Capítulo 4 se describe el uso de las formulaciones integrales para la solución de sistemas reacción-difusión en derivadas fraccionales. Particularmente, se abordan sistemas donde el transporte difusivo es descrito por una versión fraccionaria de ley de Fick. Como un caso particular se calcula el factor de efectividad fraccional isotérmico y no isotérmico. Así como en los Capítulos anteriores para evaluar la eficiencia numérica de los esquemas propuestos, los resultados se comparan con los obtenidos mediante esquemas de DF.

Finalmente en el Capítulo 5 se presentan las conclusiones generales del presente trabajo y se plantean algunas perspectivas a seguir.

1.5. Artículos derivados de la tesis

Cada una de las partes de resultados se basa en versiones modificadas de artículos publicados, aceptados o enviados para su revisión en revistas y congresos especializados. La organización de los artículos es como sigue:

Capítulo 2

- Hernandez-Martinez, E., Alvarez-Ramirez, J., Valdés-Parada F.J. & Puebla H. (2011) An Integral formulation approach for numerical solution of tubular reactors models. International Journal of Chemical Reactor Engineering, Aceptado.
- Hernandez-Martinez E., Valdés-Parada F.J. y Alvarez-Ramirez J. (2011). Formulaciones Integrales para Sistemas Reacción-Difusión Generalizadas. Revista Mexicana de Ingeniería Química, Aceptado.
- Hernandez-Martinez E., Puebla H., Alvarez-Ramirez J. y Valdes-Parada F. (2011). Numerical Solution of Predator-Prey Models. Integral Formulation Approach. A presentarse en el International Symposium on Mathematical and Computational Biology, Santiago, Chile.
- Hernandez-Martinez E., Valdés-Parada F.J., Alvarez-Ramirez J. y Puebla H. (2011). Interpretación Física de las Formulaciones Integrales para Sistemas Reacción-Transporte.

Presentado en el XXXII encuentro del AMIDIQ, Rivera Maya, Quintana Roo.

Capítulo 3

- Hernandez-Martinez, E., Valdés-Parada, F.J. & Alvarez-Ramirez, J. (2011). A Green's Function Formulation of Nonlocal Finite-Differences Schemes for Reaction-Diffusion Equations, *Journal of Computational and Applied Mathematics*, Vol. 235, 3096-3103.
- Hernandez-Martinez E., Alvarez-Ramirez J. & Valdés-Parada F.J. (2010). Esquema de diferencias finitas no estándar para sistemas reacción-difusión. Presentado en el XXXI encuentro del AMIDIQ, Huatulco, Oaxaca.
- Hernandez-Martinez, E., Valdés-Parada, F.J. & Alvarez-Ramirez, J. (2011). Nonstandard Finite Differences Schemes for Reaction-Diffusion-Convection Equations, en preparación.

Capítulo 4

- Hernandez-Martinez E., Valdés-Parada F.J. y Alvarez-Ramirez J. (2011). Factor de Efectividad para Pastillas Catalíticas con Difusión No Fickiana. Presentado en el XXXII encuentro del AMIDIQ, Rivera Maya, Quintana Roo.
- Hernandez-Martinez E., Alvarez-Ramirez J. y Valdés-Parada F.J. (2011). Numerical Solution of a Class of Fractional Reaction-Diffusion Equations. A Integral Formulation Approach, en preparación.

Capítulo 2

Formulaciones de Ecuaciones Integrales

2.1. Formulaciones integrales para sistemas reacción-transporte

A pesar de que se han reportado diversos trabajos donde se emplean las formulaciones integrales para la solución de problemas RT, persiste la creencia de que el uso de las FEI en la solución de EDP tiene un alto grado de complejidad, lo que ha limitado la aplicación de esta técnica en muchos campos de la ciencia y de la ingeniería (Greenberg, 1971), entre ellas la ingeniería química. El propósito de este Capítulo es demostrar que las formulaciones integrales están basadas en metodologías sistemáticas y que se pueden extender fácilmente a una gran cantidad de procesos en ingeniería química. Para ello, es necesaria la aplicación de la fórmula de Green que permite transformar la ecuación diferencial en una ecuación integro-diferencial, donde la solución de la ecuación integro-diferencial requiere el cálculo de su función de Green correspondiente. Las ecuaciones resultantes pueden ser consideradas como soluciones exactas de las ecuaciones diferenciales. Sin embargo, no es posible resolver analíticamente las integrales resultantes debido a su naturaleza no lineal. Ante esta situación es necesario recurrir a las metodologías numéricas, tales como la integración numérica y la solución numérica de sistemas de ecuaciones algebraicos no lineales. Para ilustrar la habilidad sistemática del método se abordaron diferentes problemas de reacción transporte, tales como, reacción-difusión y reacción-difusión-convección. Los resultados obtenidos son comparados frente a esquemas de DF.

Además de las ventajas numéricas que exhiben las FEI, la estructura matemática de los esquemas integrales permite visualizar los diferentes aportes que componen a los sistemas RT. La identificación de dichos fenómenos puede ayudar en la explicación de los diversos comportamientos

que surgen en las interacciones RT, tales como oscilaciones periódicas, caos, formación de patrones espacio-temporal, entre otros (Walleczek, 2000). Para explorar dichas propiedades se analiza un modelo de interacciones predador-presa y un modelo de un reactor tubular con dispersión axial donde surgen patrones espacio-temporales. Mediante simulaciones numéricas se muestran la distribución espacial y temporal de los diferentes fenómenos que conducen a los diferentes comportamientos físicos en sistemas reacción-transporte.

2.1.1. Formulación Integral

Para iniciar con el desarrollo se considera siguiente ecuación unidimensional tipo reacción-transporte general

$$\frac{\partial u(x, t)}{\partial t} = \frac{1}{g(x)} \frac{\partial}{\partial x} \left[P(x) \frac{\partial u(x, t)}{\partial x} \right] - R(u(x, t)) \quad x \in [a, b] \quad (2.1)$$

con condiciones iniciales y de frontera generales

$$u(0, x) = u_{in}(x) \quad (2.2)$$

$$\alpha_a \frac{\partial u(a, t)}{\partial x} + \beta_a u(a, t) + \gamma_a = 0 \quad (2.3)$$

$$\alpha_b \frac{\partial u(b, t)}{\partial x} + \beta_b u(b, t) + \gamma_b = 0 \quad (2.4)$$

donde $\alpha_i, \beta_i, \gamma_i, i = a, b$ son constantes. Con la adecuada selección de los parámetros y funciones $g(x)$ y $P(x)$, la Ec. (2.1) puede describir fenómenos reacción-difusión ó reacción-difusión-convección. Si definimos a $Lu(x, t) = \frac{\partial}{\partial x} \left[P(x) \frac{\partial u(x, t)}{\partial x} \right]$ como el operador diferencial espacial. $Lu(x, t)$ describe los procesos de transporte, $R(u(x, t))$ describe los fenómenos reactivos, $g(x)$ toma en cuenta la geometría del sistema y/o el factor integrante que agrupa el operador diferencial difusivo con el operador diferencial convectivo. Una condición importante para el desarrollo exitoso de la formulación integral es que el operador diferencial L sea un operador auto adjunto (Greenberg, 1971). En el caso que el operador no sea auto adjunto, existen metodologías para transformar dichos operadores en auto adjuntos (Greenberg, 1971). El operador diferencial descrito en la Ec. (2.1) tiene la forma auto adjunta, así que no es necesario hacer ningún tratamiento previo. Por conveniencia en el desarrollo, re-escribimos a la Ec. (2.1) como

$$Lu(x, t) = \Psi(x, t) \quad x \in [a, b] \quad (2.5)$$

donde

$$\Psi(x, t) = g(x) \left[\frac{\partial u(x, t)}{\partial t} + R(u(x, t)) \right]$$

Ahora, se multiplica a (2.5) por una función $G(z, x)$ e integrando por partes se obtiene la siguiente expresión

$$\int_a^b G(z, x) Lu(z, t) dz = P(z) \left[G(z, x) \frac{\partial u(z, t)}{\partial z} - \frac{\partial G(z, x)}{\partial z} u(z, t) \right]_a^b + \int_a^b u(z, t) L^* G(z, x) dz \quad (2.6)$$

La Ec. (2.6) es conocida como la forma integral de la identidad de Lagrange o la fórmula de Green, donde L^* es el operador diferencial adjunto asociado con L . Si $L^* = L$ uno dice que L es auto adjunto. De acuerdo a (2.5), la Ec. (2.6) se puede escribir como

$$\int_a^b u(z, t) L^* G(z, x) dz = \int_a^b G(z, x) \Psi(z, t) dz - P(z) \left[G(z, x) \frac{\partial u(z, t)}{\partial z} - \frac{\partial G(z, x)}{\partial z} u(z, t) \right]_a^b \quad (2.7)$$

Nótese que la Ec. (2.7) ahora sólo depende de $G(z, x)$. La función $G(z, x)$ es el kernel de la formulación integral y es llamada la función de Green que satisface el problema de valor a la frontera original en su forma homogénea, tal que

$$L^* G(z, x) = \delta(z - x) \quad z \in (a, b) \quad (2.8)$$

con condiciones de frontera homogéneas

$$\alpha_a \frac{\partial G(a, x)}{\partial z} + \beta_a G(a, x) = 0 \quad (2.9)$$

$$\alpha_b \frac{\partial G(b, x)}{\partial z} + \beta_b G(b, x) = 0 \quad (2.10)$$

donde $\delta(z - x)$ es la función delta de Dirac. La función de Green describe la solución del problema de valor a la frontera a través una fuente localizada en $x = z$. En ese sentido, la solución del problema original con fuente $\Psi(x, t)$ está dada por la respuesta impulso $G(z, x)$. Sustituyendo la Ec. (2.8) en (2.7), obtenemos

$$\int_a^b u(z, t) \delta(z - x) dz = \int_a^b G(z, x) \Psi(z, t) dz - P(z) \left[G(z, x) \frac{\partial u(z, t)}{\partial z} - \frac{\partial G(z, x)}{\partial z} u(z, t) \right]_a^b \quad (2.11)$$

Haciendo uso de la propiedad de filtración de la función delta de Dirac (Greenberg, 1971; Haberman, 2004),

$$\int_a^b u(z, t) \delta(z - x) dz = u(x, t) \quad (2.12)$$

tenemos que la Ec. (2.11) se reduce a

$$u(x, t) = \int_a^b G(z, x) \Psi(z, t) dz - P(z) \left[G(z, x) \frac{\partial u(z, t)}{\partial z} - \frac{\partial G(z, x)}{\partial z} u(z, t) \right]_a^b \quad (2.13)$$

Finalmente evaluando las condiciones de frontera dadas en las Ecs. (2.3)-(2.4) y (2.9)-(2.10) en la Ec. (2.13), se obtiene la siguiente expresión

$$u(x, t) = P(a) \frac{\gamma_a}{\beta_a} \frac{\partial G(a, x)}{\partial z} - P(b) \frac{\gamma_b}{\beta_b} \frac{\partial G(b, x)}{\partial z} + \int_a^b G(z, x) \Psi(z, t) dz$$

o bien

$$u(x, t) = P(a) \frac{\gamma_a}{\beta_a} \frac{\partial G(a, x)}{\partial z} - P(b) \frac{\gamma_b}{\beta_b} \frac{\partial G(b, x)}{\partial z} + \int_a^b G(z, x) g(z) \frac{\partial u(z, t)}{\partial t} dz + \int_a^b G(z, x) g(z) R(u(z, t)) dz \quad (2.14)$$

A diferencia de los métodos tradicionales para la solución numérica de problemas de valor a la frontera (e.g. diferencias finitas, colocación ortogonal), las formulaciones integrales basadas en funciones de Green proveen una interpretación acerca de cómo se llevan a cabo los procesos de transporte y reacción. Siguiendo el desarrollo presentado arriba, podemos identificar lo siguiente:

- i) En el problema de valor a la frontera original, el transporte es descrito por el operador diferencial. Mientras que en las FEI los fenómenos de transporte son descritos a través de la función de Green.
- ii) La formulación integral permite identificar que el perfil $u(x, t)$ se compone de la interacción de los fenómenos involucrados (acumulación, reacción y condiciones de frontera) y cómo son distribuidos mediante la función de Green.
- iii) Los primeros dos términos del lado derecho de la Ec. (2.14) describen la influencia de las no homogeneidades de las condiciones de frontera.
- iv) La primera integral es la memoria del sistema e indica cómo cambia el perfil de concentración a través del tiempo, los cambios temporales son distribuidos en el espacio mediante la función de Green.
- v) La segunda integral denota cómo la función de Green (fenómenos de transporte) distribuye el término fuente (reacción) a través de todo el dominio.
- vi) Si $\frac{\partial u(x, t)}{\partial t} = 0$, el perfil de $u(x, t)$ no depende del tiempo, es decir, que la Ec. (2.14) describe el perfil en estado estacionario de la Ec. (2.1).

2.1.2. Esquemas numéricos

Hasta este punto del desarrollo no se han hecho aproximaciones por lo que la Ec. (2.14) puede ser considerada como una solución analítica de la ecuación diferencial original. Para determinar el perfil de $u(x, t)$ es necesario obtener la expresión de la función de Green, la cual puede ser una expresión analítica o puede quedar expresada como una función de $P(x)$. Dado que $R(u(x, t))$ es una función de $u(x, t)$, no es posible obtener una solución analítica explícita de la integral en la Ec. (2.14). Lo que hace necesario el uso de metodologías numéricas iterativas. En la siguiente sección

se describen dos alternativas para la discretización de las ecuaciones integrales y se presenta el esquema en DF.

Ecuaciones Integrales

Si consideramos un tamaño de malla equidistante, $h = (b - a)/(N + 1)$, con $x_i = a + ih$, $\Psi_i(t) = \Psi(x_i, t)$ y $u_i(t) = u(x_i, t)$ para $i = 1, 2, \dots, N$ en el dominio $\Omega = [a, b]$. Entonces, podemos reescribir la Ec. (2.14) como

$$u_i(t) = \int_a^b G(z, x_i) \Psi_i(t) dz + P(a) \frac{\gamma_a}{\beta_a} \frac{\partial G(a, x)}{\partial z} - P(b) \frac{\gamma_b}{\beta_b} \frac{\partial G(b, x)}{\partial z} \quad (2.15)$$

Nótese que, los nodos de la frontera x_0 y x_{N+1} no son considerados en la Ec. (2.15), esto es porque la metodología incorpora exactamente las condiciones de frontera. La discretización de la ecuación integral puede ser estimada mediante cuadraturas numéricas. Por ejemplo, usando la regla del trapecio para aproximar la integral, se obtiene el siguiente sistema de ecuaciones

$$u_i(t) = B_i(t) + h \sum_{j=1}^N G(z_j, x_i) \Psi_j(t) \quad (2.16)$$

donde

$$B_i(t) = P(a) \frac{\gamma_a}{\beta_a} \frac{\partial G(a, x)}{\partial z} - P(b) \frac{\gamma_b}{\beta_b} \frac{\partial G(b, x)}{\partial z} + \frac{h}{2} [G(a, x_i) \Psi_a(t) + G(b, x_i) \Psi_b(t)]$$

Ahora si $\mathbf{u}(t) = [u_1(t), \dots, u_N(t)]^T$, $\mathbf{B}(t) = [B_1(t), \dots, B_N(t)]^T$ y $\mathbf{\Psi}(t) = [\Psi_1(t), \dots, \Psi_N(t)]^T$. Entonces, la Ec. (2.16) se puede escribir como

$$\mathbf{u}(t) = \mathbf{B}(t) + h \mathbf{G}^* \mathbf{\Psi}(t)$$

o bien

$$\mathbf{u}(t) = \mathbf{B}(t) + h \mathbf{G}^* \left[\frac{d\mathbf{u}}{dt} + \mathbf{R}(t) \right] \quad (2.17)$$

donde \mathbf{G}^* es una matriz de $N \times N$ con componentes $\rho_{i,j} = g(x_j) G(x_j, x_i)$, $i, j = 1, \dots, N$. Por lo tanto, el conjunto de N ecuaciones de valor a la frontera está dado por

$$\frac{d\mathbf{u}(t)}{dt} = \mathbf{G}^{*-1} \frac{\mathbf{u}(t) - \mathbf{B}(t)}{h} - \mathbf{R}(\mathbf{u}(t)) \quad (2.18)$$

La solución del sistema de ecuaciones diferenciales (EDO) puede llevarse a cabo mediante métodos numéricos, tales como los métodos de Runge-Kutta. Una alternativa es hacer una discretización total que incluya la derivada temporal. En ese sentido, definimos $\delta = \Delta t$ como el paso de integración, $t_k = t_0 + k\delta$ y $u_i^k = u_i(t_k)$. Para la derivada temporal en (2.18) se propone un esquema de Euler implícito, esto es, $\frac{du(t_k)}{dt} \approx \frac{u^k - u^{k-1}}{\delta}$. Esto conduce a la siguiente ecuación

$$\mathbf{u}^k = \mathbf{B}^k + \left(\frac{h}{\delta} \right) \mathbf{G}^* \left[\mathbf{u}^k - \mathbf{u}^{k-1} + \delta \mathbf{R}(\mathbf{u}^k) \right], \quad k = 1, 2, \dots \quad (2.19)$$

La Ec. (2.19) es un sistema de ecuaciones algebraicas no lineales (EAN), el cual para cada tiempo t^k puede ser resuelto usando métodos iterativos (e.g., Newton Raphson, punto fijo). La ventaja del esquema (2.19) sobre el esquema (2.18) es que no se requiere la inversión de la matriz \mathbf{G}^* .

Diferencias Finitas

Considerando una malla regular $X_{N+2} = x_0, x_1, x_2, \dots, x_N, x_{N+1}$ de tamaño N en el dominio $\Omega = [a, b]$, donde $x_i = ih$, $i = 0, \dots, N + 1$, y $h = (b - a)/(N + 1)$. Por conveniencia, definimos $y(x, t) = P(x) \frac{\partial u(x, t)}{\partial x}$ y $u_i = u(x_i, t)$. Entonces, la Ec. (2.5) es

$$\frac{\partial y(x, t)}{\partial x} = \Psi(x, t) \quad (2.20)$$

si en la derivada espacial usamos un esquema de diferencias finitas centrales en los puntos $i \pm 1/2$, obtenemos para el nodo x_i

$$\frac{y_{i+1/2}(t) - y_{i-1/2}(t)}{h} = \Psi_i(t) \quad (2.21)$$

donde $\Psi_i(t) = \Psi(x_i, t)$ y $y(x_i, t) = y_i(t)$. Si $P_i = P(x_i)$ y sustituimos a $y_i(t)$ en la Ec. (2.21), tenemos

$$\frac{1}{h} \left[P_{i+1/2} \frac{\partial u_{i+1/2}(t)}{\partial x} - P_{i-1/2} \frac{\partial u_{i-1/2}(t)}{\partial x} \right] = \Psi_i(t) \quad (2.22)$$

Ahora usando nuevamente un esquema de diferencias finitas centrales en las derivadas, tenemos

$$P_{i+1/2} \left[\frac{u_{i+1} - u_i}{h^2} \right] - P_{i-1/2} \left[\frac{u_i - u_{i-1}}{h^2} \right] = \Psi_i(t) \quad (2.23)$$

ó bien

$$\frac{du_i}{dt} = \frac{P_{i+1/2}}{g_i} \left[\frac{u_{i+1} - u_i}{h^2} \right] - \frac{P_{i-1/2}}{g_i} \left[\frac{u_i - u_{i-1}}{h^2} \right] - R(u_i(t)) \quad (2.24)$$

Como las Ecs. (2.18), las Ecs. (2.24) constituyen un conjunto de N EDO que puede ser resuelto numéricamente mediante métodos estándar de Runge-Kutta o bien se puede hacer la discretización de la derivada temporal y resolver un conjunto de EAN. Por ejemplo, si empleamos un esquema implícito en $\frac{du_i}{dt}$, tenemos

$$\frac{u_i^k - u_i^{k-1}}{h_t} = \frac{P_{i+1/2}}{g_i} \left[\frac{u_{i+1}^k - u_i^k}{h^2} \right] - \frac{P_{i-1/2}}{g_i} \left[\frac{u_i^k - u_{i-1}^k}{h^2} \right] - R(u_i^k) \quad (2.25)$$

donde h_t es el tamaño del paso de integración, $t^k = t_0 + kh_t$ y $u_i^k = u_i(t_k)$. Para incorporar las condiciones de frontera (2.3) y (2.4) es necesario aproximarlas. Tradicionalmente la aproximación de las condiciones de frontera se hace mediante diferencias finitas hacia atrás o hacia adelante, ya que las diferencias finitas centradas introducen un nodo ficticio a una distancia h antes y/o después del dominio en cuestión (en este caso en $a - h$ ó $b + h$) y en muchos casos los nodos artificiales pueden no ajustarse a las situaciones físicas del problema.

2.2. Sistemas reacción-difusión

Los sistemas reacción-difusión son campo de estudio en diferentes áreas de la ciencia e ingeniería. Típicamente para el estudio de las interacciones del transporte difusivo con las reacciones químicas, los parámetros del sistema son considerados constantes. Sin embargo, estudios teóricos y experimentales muestran que el coeficiente de difusión puede ser una función de la concentración, temperatura y/o posición. Por ejemplo, Barrer (1945) presentó una metodología para el cálculo del coeficiente de difusión (másico y térmico) como una función de la concentración y de la posición. Sus resultados mostraron que cuando el coeficiente no es homogéneo es posible reproducir con mayor precisión los resultados experimentales. Así mismo, en las interacciones reacción-difusión pueden surgir formación de patrones espacio-temporal, los cuales se presentan particularmente en ambientes espacialmente heterogéneos (Page y col., 2005). Algunos estudios han demostrado que los coeficientes de difusión variables son un importante regulador de patrones tanto biológicos (Schnackenberg, 1979; Othmer y Pate, 1980; Maini y col., 1992) como en interacciones ecológicas (Segel y Jackson, 1972; Benson y col., 1992). Por otro lado, en procesos químicos, tales como en sistemas fluidos en medios porosos los coeficientes de difusión variable son empleados para describir los fenómenos de transporte en las zonas de cambios abruptos (Valdés-Parada y col., 2007).

Empleando los resultados de la sección anterior desarrollamos las FEI para sistemas reacción-difusión abordando diferentes situaciones, tales como, sistemas reacción-difusión involucrando el coeficiente de difusión variable, condiciones de frontera generales y diferentes geometrías. Además, se calcularon los perfiles de densidad de población en un modelo predador-presa con formación de patrones espacio-temporal, identificando los aportes individuales de los fenómenos involucrados. Los resultados obtenidos se compararon con esquemas de DF tradicionales.

2.2.1. Formulaciones integrales para sistemas reacción-difusión

Considerando la Ec. (2.1) con $g(x) = x^m$ y $P(x) = x^m D(x)$, se obtiene el siguiente sistema reacción-difusión generalizado a una dimensión espacial

$$\frac{\partial u(x, t)}{\partial t} = \frac{1}{x^m} \frac{\partial}{\partial x} \left[x^m D(x) \frac{\partial u(x, t)}{\partial x} \right] - R(u(x, t)) \quad x \in [a, b] \quad (2.26)$$

con condición inicial y condiciones de frontera no homogéneas generales dadas por las Ecs. (2.2)-(2.4). En la Ec. (2.26), $D(x)$ es el coeficiente de difusión que es función de la posición, el parámetro m indica la geometría, ($m = 0$ coordenadas rectangulares, $m = 1$ cilíndricas y $m = 2$ esféricas). La Ec. (2.26) puede representar las interacciones reacción-transporte en una pastilla catalítica. Para el estudio de pastillas catalíticas el parámetro m no está restringido a valores enteros. Valores

fraccionales de m pueden modelar el comportamiento de pastillas catalíticas con formas irregulares (Burghardt y Kubaczka, 1996; Papadias y col., 2000). Por otro lado, las condiciones de frontera (2.3)-(2.4) pueden simplificarse para describir los fenómenos físicos que se llevan a cabo en la frontera de las pastillas catalíticas. Por ejemplo, en $x = a$ condición de simetría y en $x = b$ resistencia al transporte externo.

El operador diferencial en la Ec. (2.26) es un operador auto adjunto por lo que es posible seguir directamente la metodología presentada en la sección anterior. Por lo tanto, si definimos a $L = \frac{\partial}{\partial x} [x^m D(x) \frac{\partial}{\partial x}]$, tenemos que la formulación integral para la Ec. (2.26) se puede escribir como

$$u(x, t) = a^m D(a) \frac{\gamma_a}{\beta_a} \frac{\partial G(a, x)}{\partial z} - b^m D(b) \frac{\gamma_b}{\beta_b} \frac{\partial G(b, x)}{\partial z} + \int_a^b G(z, x) z^m \frac{\partial u(z, t)}{\partial t} dz + \int_a^b G(z, x) z^m R(u(z, t)) dz \quad (2.27)$$

Como se enfatizó en la sección anterior, el cálculo de la función de Green es la operación central de la metodología propuesta.

2.2.2. Función de Green para sistemas reacción-difusión

Algunos métodos han sido reportados para calcular la función de Green $G(z, x)$, tales como variación de parámetros y expansión en funciones propias (Greenberg, 1971; Haberman, 2004). En este trabajo, se usa el método de la función delta de Dirac para calcular la función de Green $G(z, x)$. De las Ecs. (2.8)-(2.10), tenemos que

$$\frac{\partial}{\partial z} \left[z^m D(z) \frac{\partial G(z, x)}{\partial z} \right] = \delta(z - x) \quad z \in [a, b] \quad (2.28)$$

con sus correspondientes condiciones de frontera homogéneas. Teniendo en cuenta que

$$\delta(z - x) = \begin{cases} 0 & \text{si } z \neq x \\ \infty & \text{si } z = x \end{cases} \quad (2.29)$$

Se propone dividir el problema en dos tramos cuando $z < x$ y cuando $z > x$, entonces obtenemos que la ecuación diferencial (2.28) queda como

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial z} \left[z^m D(z) \frac{\partial G(z, x)}{\partial z} \right] &= 0 & z < x \\ \frac{\partial}{\partial z} \left[z^m D(z) \frac{\partial G(z, x)}{\partial z} \right] &= 0 & z > x \end{aligned} \quad (2.30)$$

Ahora si integramos dos veces a las Ecs. (2.30), tenemos a $G(z, x)$ como

$$G(z, x) = \begin{cases} C_1 \int_a^z \frac{1}{\xi^m D(\xi)} d\xi + C_2 & \text{si } z < x \\ C_3 \int_b^z \frac{1}{\xi^m D(\xi)} d\xi + C_4 & \text{si } z \geq x \end{cases} \quad (2.31)$$

Evaluando las condiciones de frontera (2.9) y (2.10) en (2.31) obtenemos

$$G(z, x) = \begin{cases} C_1 \left[\int_a^z \frac{1}{\xi^m D(\xi)} d\xi - \frac{\alpha_a a^{-m}}{\beta_a D(a)} \right] & \text{si } z < x \\ C_3 \left[\int_b^z \frac{1}{\xi^m D(\xi)} d\xi - \frac{\alpha_b b^{-m}}{\beta_b D(b)} \right] & \text{si } z \geq x \end{cases} \quad (2.32)$$

Para obtener los parámetros C_1 y C_3 , necesitamos imponer dos condiciones adicionales. La primera condición surge del hecho que el campo de concentraciones es continuo en $z = x$, entonces

$$G(x^+, x) = G(x^-, x) \quad (2.33)$$

La segunda condición resulta de integrar la Ec. (2.28) en los límites $z = x^-$ y $z = x^+$ para dar

$$\frac{\partial G(z, x)}{\partial z} \Big|_{z=x^+} - \frac{\partial G(z, x)}{\partial z} \Big|_{z=x^-} = \frac{1}{x^m D(x)} \quad (2.34)$$

Después de evaluar la Ec. (2.32) en las Ecs. (2.33) y (2.34) se obtiene

$$G(z, x) = \frac{1}{A_G} \begin{cases} \left(\int_a^z \frac{1}{\xi^m D(\xi)} d\xi - \frac{\alpha_a a^{-m}}{\beta_a D(a)} \right) \left(\int_b^x \frac{1}{\xi^m D(\xi)} d\xi - \frac{\alpha_b b^{-m}}{\beta_b D(b)} \right) & \text{si } z < x \\ \left(\int_a^x \frac{1}{\xi^m D(\xi)} d\xi - \frac{\alpha_a a^{-m}}{\beta_a D(a)} \right) \left(\int_b^z \frac{1}{\xi^m D(\xi)} d\xi - \frac{\alpha_b b^{-m}}{\beta_b D(b)} \right) & \text{si } z \geq x \end{cases} \quad (2.35)$$

donde

$$A_G = \int_a^b \frac{1}{\xi^m D(\xi)} d\xi + \frac{\alpha_b b^{-m}}{\beta_b D(b)} - \frac{\alpha_a a^{-m}}{\beta_a D(a)}$$

La Ec. (2.35) es la función de Green correspondiente a problemas reacción-difusión dados por la Ec. (2.26) con condiciones de frontera generales. La expresión analítica completa de la función de Green depende directamente de la función para el coeficiente de difusión. Si $D(x)$ es una función compleja y no es posible obtener la solución exacta de las integrales en la Ec. (2.35), podemos aproximar la función de Green mediante métodos de cuadratura. Por otro lado, en procesos en ingeniería química donde es válido considerar un coeficiente de difusión constante, no es difícil demostrar que la función de Green es:

para $m \neq 1$

$$G(z, x) = \frac{1}{A_G} \begin{cases} \left(\frac{z^{1-m}}{1-m} - \frac{a^{1-m}}{1-m} - \frac{\alpha_a a^{-m}}{\beta_a} \right) \left(\frac{x^{1-m}}{1-m} - \frac{b^{1-m}}{1-m} - \frac{\alpha_b b^{-m}}{\beta_b} \right) & \text{si } z < x \\ \left(\frac{x^{1-m}}{1-m} - \frac{a^{1-m}}{1-m} - \frac{\alpha_a a^{-m}}{\beta_a} \right) \left(\frac{z^{1-m}}{1-m} - \frac{b^{1-m}}{1-m} - \frac{\alpha_b b^{-m}}{\beta_b} \right) & \text{si } z \geq x \end{cases} \quad (2.36)$$

con

$$A_G = \frac{b^{1-m}}{1-m} - \frac{a^{1-m}}{1-m} + \frac{\alpha_b b^{-m}}{\beta_b} - \frac{\alpha_a a^{-m}}{\beta_a}$$

y para $m = 1$

$$G(z, x) = \frac{1}{A_G} \begin{cases} \left(\ln(z) - \ln(a) - \frac{\alpha_a a^{-1}}{\beta_a} \right) \left(\ln(x) - \ln(b) - \frac{\alpha_b b^{-1}}{\beta_b} \right) & \text{si } z < x \\ \left(\ln(x) - \ln(a) - \frac{\alpha_a a^{-1}}{\beta_a} \right) \left(\ln(z) - \ln(b) - \frac{\alpha_b b^{-1}}{\beta_b} \right) & \text{si } z \geq x \end{cases} \quad (2.37)$$

donde

$$A_G = \ln(b) - \ln(a) + \frac{\alpha_b}{\beta_b} b^{-1} - \frac{\alpha_a}{\beta_a} a^{-1}$$

La formulación integral de la ecuación diferencial (2.26) se compone de las Ecs. (2.27)-(2.35). Entonces, el perfil $u(x, t)$ puede ser obtenido mediante los esquemas numéricos discutidos en la sección 2.1.2. La Figura 2.1 muestra los efectos tanto de la geometría como de las condiciones de frontera sobre la distribución de la función de Green. Nótese que la distribución de la función de Green exhibe una curvatura propias del sistema coordenado evaluado (i.e., coordenadas cilíndricas y esféricas). Para condiciones de frontera tipo Dirichlet ($\alpha_a = \alpha_b = 0$ y $\beta_a = \beta_b = 1$), el valor de la función de Green se hace cero en las fronteras, esto es debido a que para condiciones de frontera Dirichlet los valores en las fronteras están fijos. Mientras que para condiciones de frontera Neumann y Robin ($\alpha_a = \alpha_b = 1$ y $\beta_a = 0$) la función de Green no desaparece en las fronteras, ya que los perfiles de $u(x, t)$ dependen de los parámetros del modelo. Particularmente, en el caso de condiciones de frontera tipo Robin la distribución de la función de Green va a depender del parámetro β_b . Si $\beta_b \rightarrow 0$, la condición de frontera tiende a ser de tipo Neumann y si $\beta_b \rightarrow \infty$ tiende a ser de tipo Dirichlet.

2.2.3. Resultados numéricos

En esta sección se presentan los resultados numéricos obtenidos a partir de las FEI en la solución de los sistemas reacción-difusión, para ello se resolvieron diversos problemas típicos que surgen en el análisis de pastillas catalíticas. Además, se muestran los beneficios de trabajar con ecuaciones integrales sobre la interpretación física de los fenómenos que componen a los sistemas reacción-difusión. Para ese fin, se estudió un modelo RD de interacciones depredador-presa con formación de patrones espacio-temporal. Los resultados numéricos son comparados con DF y con las soluciones analíticas. En los casos donde no se dispone de la solución analítica, los resultados se compararon con los obtenidos mediante Comsol Multiphysics 3.5a usando 2000 nodos en la malla computacional. Como un índice del error de aproximación numérica se consideró el error relativo, el cual es calculado empleando la norma del máximo que está definido como

$$E_r = \max(|u_e(x_i) - u_{ap}(x_i)|) \quad (2.38)$$

donde N es el número de nodos, $u_{ap}(x_i)$ es la aproximación del perfil de concentración y $u_e(x_i)$ es el perfil de concentración exacto o calculado mediante Comsol Multiphysics. Para la solución numérica de los modelos propuestos se utilizó el método iterativo de punto fijo sobre relajado. Como criterio de paro del método iterativo se emplea una tolerancia de 1E-10.

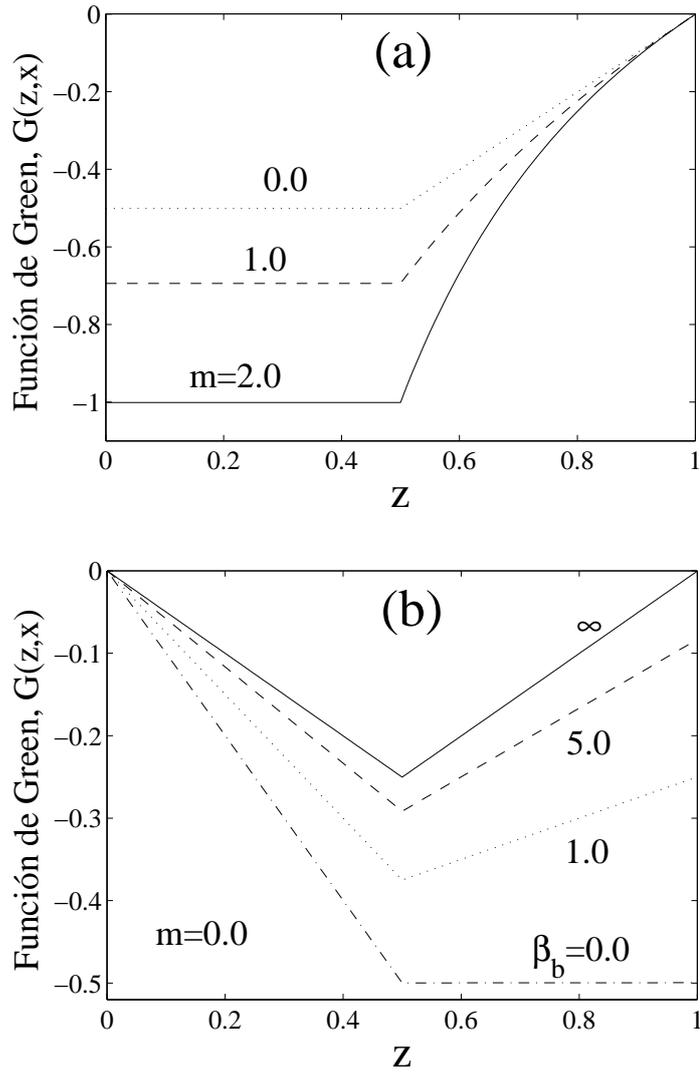


Figura 2.1: Función de Green con pulso concentrado en $x = 0.5$, para coordenadas rectangulares ($m = 0$), cilíndricas ($m = 1$) y esféricas ($m = 2$), a) condiciones de frontera tipo Neumann ($x = 0$) mas Dirichlet ($x = 1$) y b) Dirichlet ($x = 0$) más Robin ($x = 1$).

Modelo de pastilla catalítica

Considerando el modelo (2.26) normalizado en $x \in [0, 1]$ y con las siguientes condiciones de frontera (Aris, 1975)

$$\frac{\partial u(0, t)}{\partial x} = 0 \quad y \quad \frac{\partial u(1, t)}{\partial x} = -Bi(u(1) - u_{bulk}) \quad (2.39)$$

En $x = 0$ la condición de frontera indica simetría, mientras que en $x = 1$ indica que existe resistencia al transporte de masa en la superficie de la pastilla catalítica. Bi es el número de Biot

y relaciona el transporte externo entre el transporte interno y $u_{bulk} = 1.0$ es la concentración normalizada en la fase fluida externa. Bajo las condiciones de frontera (2.39), la formulación integral resulta como

$$u(x, t) = u_{bulk} + \int_a^b G(z, x) z^m \frac{\partial u(z, t)}{\partial t} dz + \int_a^b G(z, x) z^m R(u(z, t)) dz \quad (2.40)$$

y la función de Green es

$$G(z, x) = \begin{cases} - \int_x^1 \frac{1}{\xi^m D(\xi)} d\xi - \frac{1}{BiD(1)} & \text{si } z < x \\ - \int_z^1 \frac{1}{\xi^m D(\xi)} d\xi - \frac{1}{BiD(1)} & \text{si } z \geq x \end{cases} \quad (2.41)$$

Para la aproximación numérica de la ecuación integral (2.40) se utilizó el esquema dado por la Ec. (2.19). Mientras que DF se usó el esquema propuesto en la Ec. (2.25) con un esquema de diferencias hacia adelante y hacia atrás para aproximar las condiciones de frontera en $x = a$ y $x = b$ respectivamente. Para iniciar el análisis se considera la Ec. (2.40) en estado estacionario, es decir con $\frac{\partial u(x, t)}{\partial t} = 0$ y con una velocidad de reacción de primer orden, $R(u(x)) = \phi^2 u(x)$, donde ϕ es el módulo de Thiele y relaciona la reacción química y la difusión interna. Para $m = 0$, $m = 2$ y $Bi = 1.0$, la Figura 2.2 muestra la comparación del error relativo E_r , obtenido mediante el esquema de DF tradicional y la FEI para dos valores del módulo de Thiele ($\phi = 0.5$ y $\phi = 5.0$). Donde se observa que, en general, la formulación de funciones de Green exhibe mejor desempeño numérico que DF. Particularmente, en coordenadas rectangulares para $\phi = 0.5$ y $N = 10$, FEI exhibe errores relativos hasta en 3 órdenes de magnitud menores que DF, mientras que para $N = 100$ la diferencia crece hasta 4 órdenes de magnitud. Esto es debido a que el orden de aproximación de FEI es $O(h^2)$ mientras que para DF es $O(h)$. Para coordenadas esféricas las diferencias entre los errores relativos son menores, pero se conservan los mismos órdenes de aproximación para cada método. Los ordenes globales de aproximación numérica del método de DF son $O(h)$ a pesar de que la discretización de los operadores diferenciales espaciales es de $O(h^2)$, esto es debido a que las condiciones de frontera son aproximados con $O(h)$. La disminución en el orden global en el método de DF muestra que dichos esquemas son propagadores de errores.

Es importante resaltar que los errores relativos obtenidos mediante las FEI incrementan cuando el proceso es controlado por la transferencia de masa, es decir cuando $\phi \gg 1$. Debido a que la formulación integral se basa en la inversión analítica del operador diferencial, el desempeño numérico de FEI es mayor cuando el transporte difusivo domina sobre los mecanismos de reacción (Valdés-Parada y col., 2008a). Para evaluar el desempeño del esquema propuesto para valores fraccionales de m , se considera una velocidad de reacción tipo Langmuir-Hinshelwood,

$$R(u(x)) = \phi^2 \frac{(1 + \mu)^2 u(x)}{(1 + \mu u(x))^2} \quad (2.42)$$

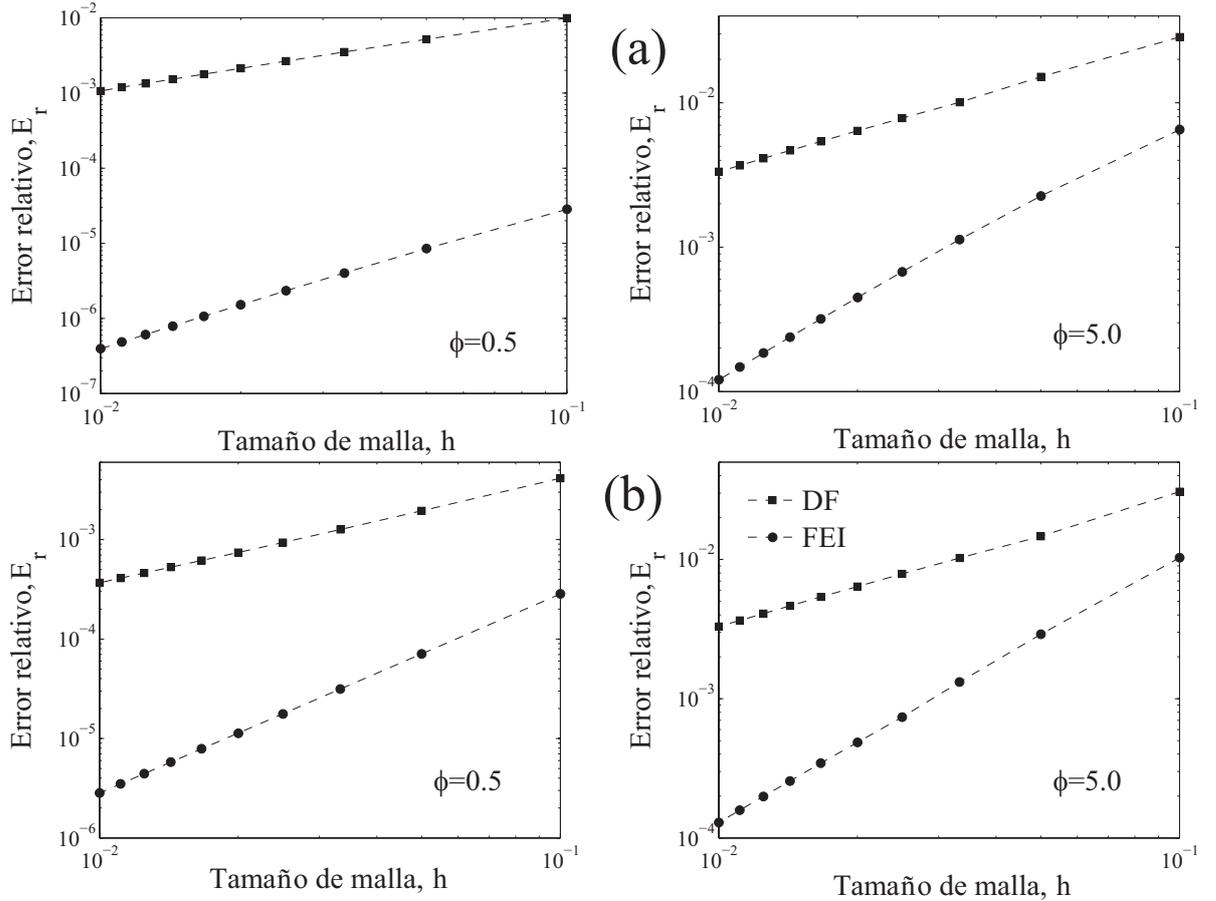


Figura 2.2: Error relativo vs. h para una reacción química de primer orden, $R(u(x)) = \phi^2 u(x)$ y $Bi = 1.0$, a) coordenadas rectangulares y b) esféricas.

Para $\mu = 0.5$ y $\phi = 5.0$, la Figura 2.3a muestra los errores relativos a diferentes valores de m , donde se observa que para cualquier valor de m el método integral preserva ordenes de aproximación de $O(h^2)$ mientras que DF se mantiene con ordenes de aproximación de $O(h)$.

Por otro lado, si se considera un coeficiente de difusión que depende de la posición espacial, tal que, $D(x) = D_0(1 + \delta x)$ con $D_0 = 0.3$ y $\delta = 5/6$ (Barrer, 1945) y con la siguiente velocidad de reacción no isotérmica (Aris, 1975),

$$R(u(x)) = \phi^2 u(x) \exp\left(\frac{\gamma \xi (1 - u(x))}{1 + \gamma (1 - u(x))}\right) \quad (2.43)$$

Para $\xi = 20.0$ y $\gamma = 0.2$, la Figura 2.4a muestra el efecto de la resistencia al transporte externo sobre el desempeño de los esquemas numéricos. Considerando $m = 0$, el esquema integral exhibe menores errores relativos que DF y con ordenes de aproximación de $O(h^2)$. Es importante resaltar que el orden de aproximación para DF incrementa cuando $Bi \gg 1$. El esquema de DF incorpora las condiciones de frontera tipo Neumann y Robin mediante la aproximación de

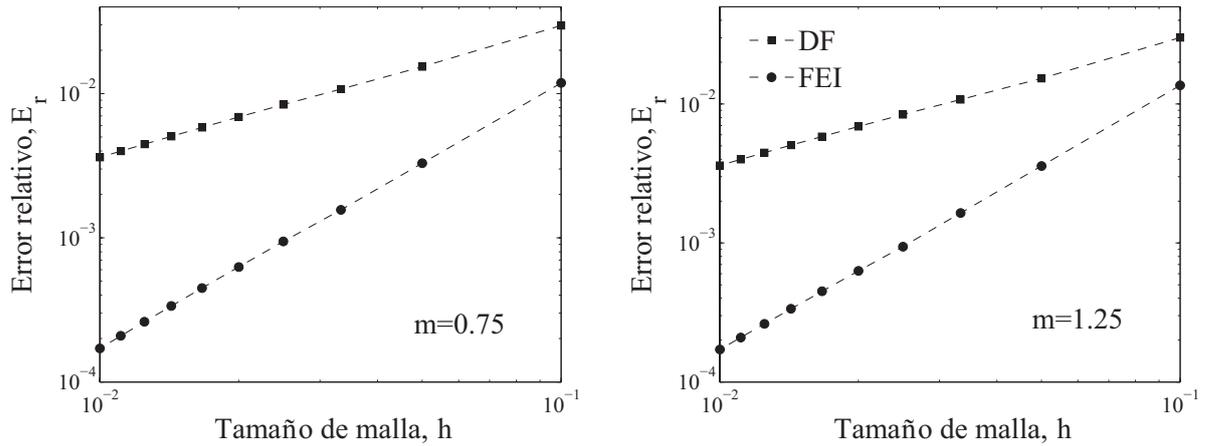


Figura 2.3: Error relativo de sistemas RD en coordenadas irregulares con $\phi = 5.0$.

la derivada, mientras que las condiciones tipo Dirichlet se incorporan directamente. Uno de los aspectos más importantes para cuantificar el desempeño numérico es el tiempo de cómputo, que depende básicamente de la cantidad de iteraciones que requiere el método numérico para converger al valor aproximado deseado. En la Figura 2.4b se muestra el número de iteraciones que requiere cada método para converger a la solución aproximada contra el tamaño de la malla computacional. Se puede observar que para DF se requiere un número mayor de iteraciones a medida que el número de nodos incrementa, mientras que para FEI el número de iteraciones se mantiene constante a pesar del incremento del número de nodos. Esto se ve reflejado en los tiempos de cómputo, como se puede ver en la Tabla 2.1.

Los tiempos de cómputo son obtenidos mediante el cálculo de los perfiles de concentración $u(x)$ en estado estacionario para las siguientes velocidades de reacción y coeficientes de difusión.

- Caso 1: $D=\text{cte.}$ y cinética de primer orden
- Caso 2: $D=\text{cte.}$ y cinética tipo Langmuir-Hinshelwood
- Caso 3: $D(x) = D_0(1 + \delta x)$ y cinética no isotérmica.

La Tabla 2.1 reporta el tiempo promedio necesario para obtener el perfil $u(x)$ 10 veces (de 10 a 100 nodos en intervalos de 10 nodos). La Tabla 2.1 muestra cómo varía el tiempo de cómputo con respecto a ϕ , de donde se puede afirmar que las FEI requieren de menores tiempos de cómputo que los esquemas de DF. Particularmente, las FEI tienen mejor desempeño cuando $\phi < 2$, esto es, cuando los fenómenos difusivos tienen mayor peso en el proceso. Como ya se mencionó con anterioridad es debido a que la formulación integral está basada en la inversión del operador difusivo.

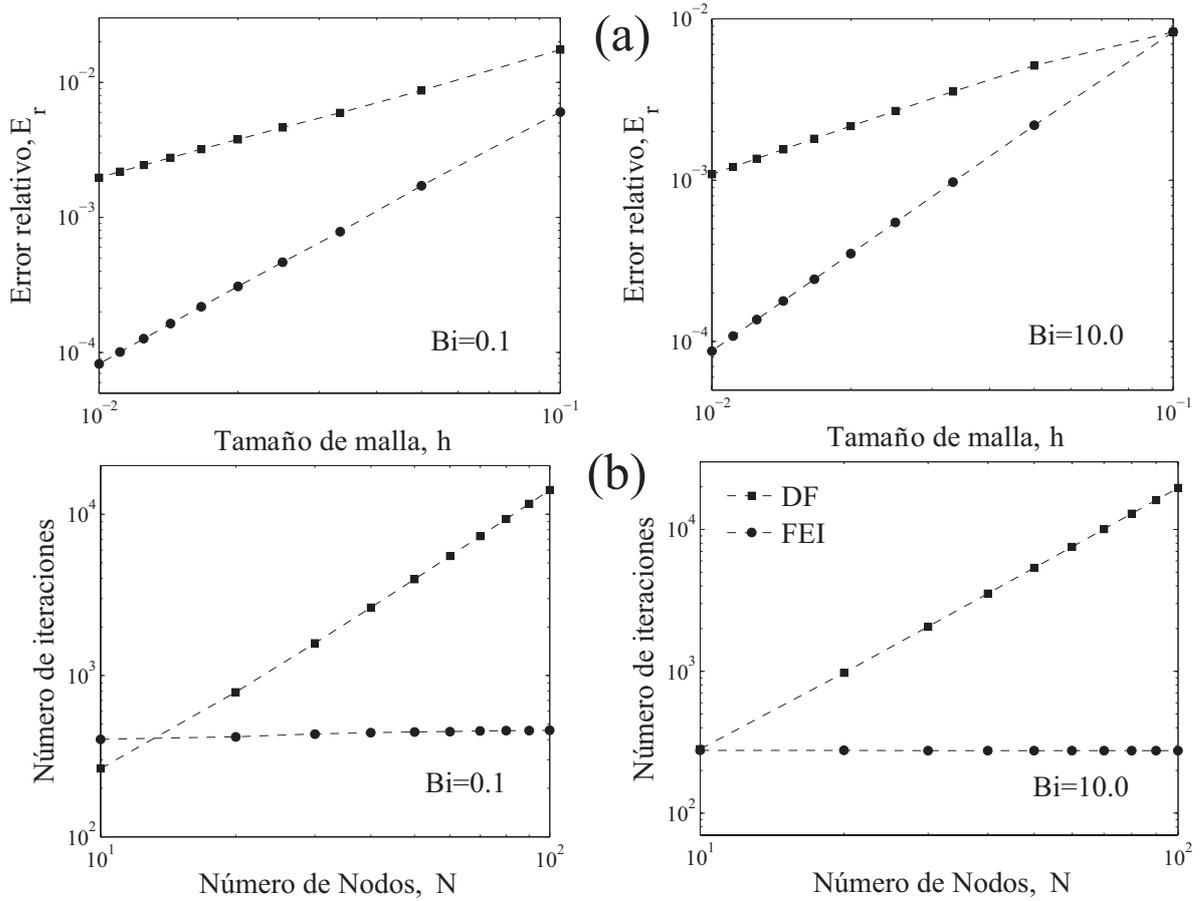


Figura 2.4: E_r para un sistema RD con $D(x) = D_0(1 + \delta x)$, $R(u(x)) = \phi u(x) \exp\left(\frac{\gamma \xi(1-u(x))}{1+\gamma(1-u(x))}\right)$, $\phi = 5.0$ y $m = 0$, a) error relativo vs. h y b) número de iteraciones requeridas.

El caso dinámico se analiza mediante las Ecs. (2.40) y (2.41) considerando dos casos: (a) $m = 1.5$ y con cinética dada por la Ec. (2.42) y (b) $m = 0$ con coeficiente de difusión reportado en Maini y col., (1992) ($D(x) = D_0 c_0 \text{sech}(\kappa) \cosh(\kappa x)$) y con velocidad de reacción dada por la Ec. (2.43). El error relativo se calcula con la Ec. (2.38) en intervalos de tiempo de $\Delta t = 0.01$. La solución aproximada se obtiene empleando 50 nodos en los esquemas (2.19) y (2.25) para FEI y DF, respectivamente. Las Figuras 2.5 y 2.6 muestran la dinámica del error relativo, donde se observa lo siguiente: (i) el error relativo muestra una dinámica que corresponde al estado transitorio de la pastilla catalítica en estudio. Cuando $\phi = 10.0$ el proceso llega súbitamente al estado estacionario mientras que cuando $\phi = 0.1$ el proceso llega al estado estacionario a $t > 5$ (Figura 2.5). (ii) Las dinámicas del error no muestran grandes cambios con la variación del número de Biot (Figura 2.6), sin embargo es posible observar que las mejores aproximaciones numéricas para las FEI son cuando $Bi \rightarrow 0$. (iii) Como era de esperarse, los errores relativos obtenidos con FEI son más

Modulo de Thiele ϕ	Tiempo (seg.)					
	Caso 1		Caso 2		Caso 3	
	FEI	DF	FEI	DF	FEI	DF
0.1	0.0156	21.184	0.0312	23.259	0.0936	27.440
0.5	0.0468	19.890	0.0462	22.198	0.3432	10.998
1.0	0.9560	15.194	0.1552	16.832	0.4368	9.0320
5.0	0.2340	1.6848	0.4680	1.0296	4.8516	2.3868
10.0	0.5928	0.5616	1.2792	0.4368	12.386	2.4804

Tabla 2.1: Tiempo de cómputo para la solución numérica de sistemas reacción-difusión.

pequeños cuando $\phi > 1$ a cualquier tiempo. (iv) Ambos métodos requieren un mayor número de iteraciones cuando el proceso está en la fase dinámica. Sin embargo, cuando el proceso se acerca al estado estacionario el número de iteraciones disminuye considerablemente (Figuras 2.5b). En la fase dinámica las FEI requieren de un menor número de iteraciones por cada paso de integración y por ende un menor tiempo de cómputo. En general, los resultados numéricos muestran que las formulaciones integrales son una buena alternativa para la solución numérica de modelos reacción-difusión generales a diferentes condiciones (i.e., condiciones de frontera, geometrías irregulares, coeficiente de difusión anisotrópico, estado transitorio, etc.).

Modelo predador-presa

Considerando un modelo reacción-difusión para interacciones predador-presa de la forma (Sherrat y col., 1995)

$$\frac{\partial u(x, t)}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 u(x, t)}{\partial x^2} + \beta u(x, t) \left(1 - \frac{u(x, t)}{v(x, t)} \right) \quad (2.44)$$

$$\frac{\partial v(x, t)}{\partial t} = D_2 \frac{\partial^2 v(x, t)}{\partial x^2} + v(x, t)(1 - v(x, t)) - \alpha \frac{u(x, t)v(x, t)}{v(x, t) + \gamma} \quad (2.45)$$

con las siguientes condiciones inicial y de frontera

$$u(x, 0) = u_0 \quad y \quad v(x, 0) = v_0 \quad (2.46)$$

$$\frac{\partial u(0, t)}{\partial x} = 0 \quad y \quad \frac{\partial v(0, t)}{\partial x} = 0 \quad (2.47)$$

$$u(L, t) = 0 \quad y \quad v(L, t) = 0 \quad (2.48)$$

donde $u(x, t)$ y $v(x, t)$ son la densidad de población de los depredadores y presas respectivamente; D_1 y D_2 son los coeficientes de difusión para los depredadores y presas respectivamente; α , β y γ

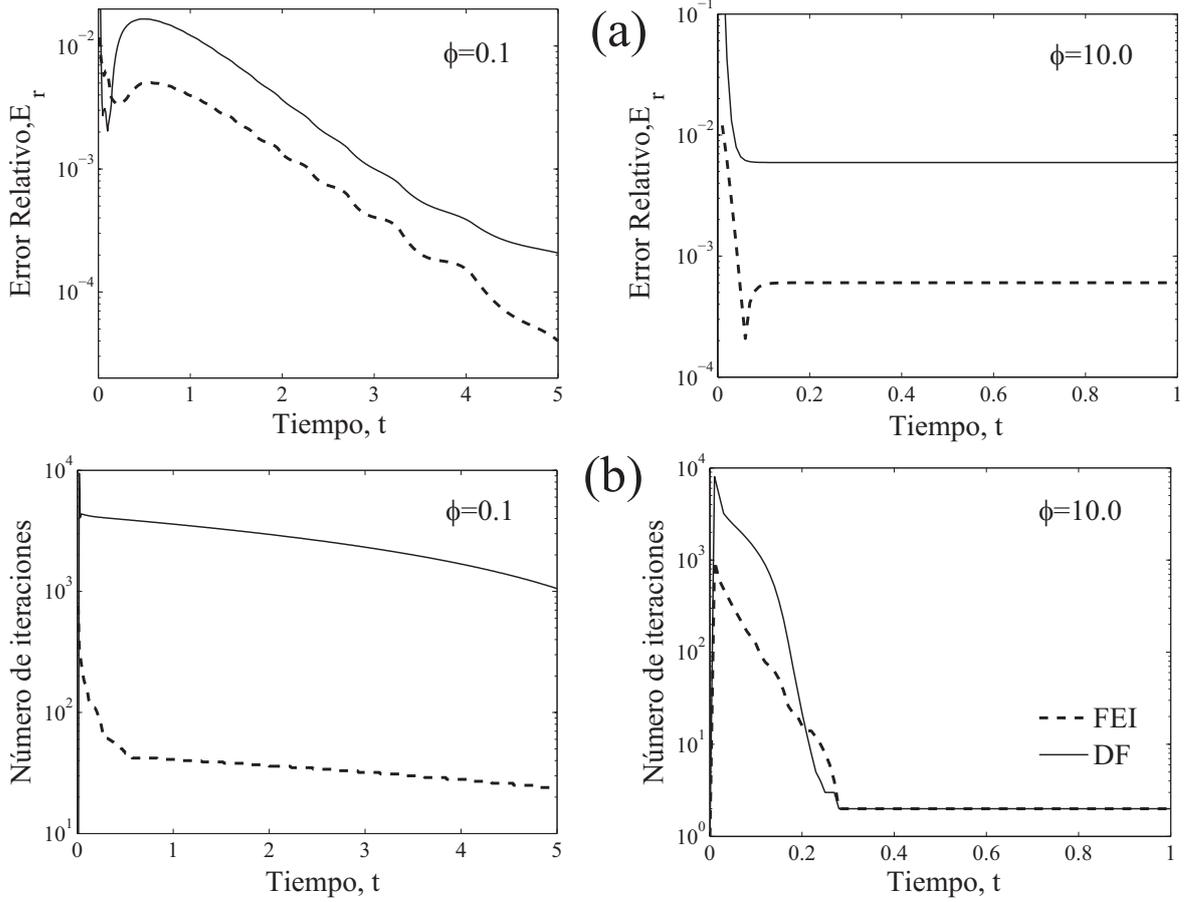


Figura 2.5: Dinámica del error relativo con cinética tipo Langmuir-Hinshelwood para $m = 1.5$ y dos valores ϕ , a) error relativo a cada paso de integración y b) número de iteraciones

son parámetros positivos constantes. Dadas las condiciones de frontera homogéneas (2.47)-(2.48), las ecuaciones integrales resultan como

$$u(x, t) = \int_0^L G_u(z, x) \frac{\partial u(x, t)}{\partial t} dz - \int_0^L G_u(z, x) \beta u(x, t) \left(1 - \frac{u(x, t)}{v(x, t)} \right) dz \quad (2.49)$$

$$v(x, t) = \int_0^L G_v(z, x) \frac{\partial v(x, t)}{\partial t} dz - \int_0^L G_v(z, x) \left[v(x, t)(1 - v(x, t)) + \alpha \frac{u(x, t)v(x, t)}{v(x, t) + \gamma} \right] dz \quad (2.50)$$

y las funciones de Green son

$$G_u(z, x) = G_v(z, x) = \begin{cases} x - L & \text{si } z < x \\ z - L & \text{si } z \geq x \end{cases} \quad (2.51)$$

Para las simulaciones numéricas, los parámetros son $\alpha = 3.0$, $\beta = 0.1$, $\gamma = 0.3$, $D_1 = 1.0$, $D_2 = 0.1$, $u_0 = v_0 = 0.1$ y $L = 10$. Usando el esquema implícito dado por la Ec. (2.19) con $N = 50$ y $\delta = 0.01$, los perfiles $u(x, t)$ y $v(x, t)$ se muestran en la Figura 2.7 La formulación integral

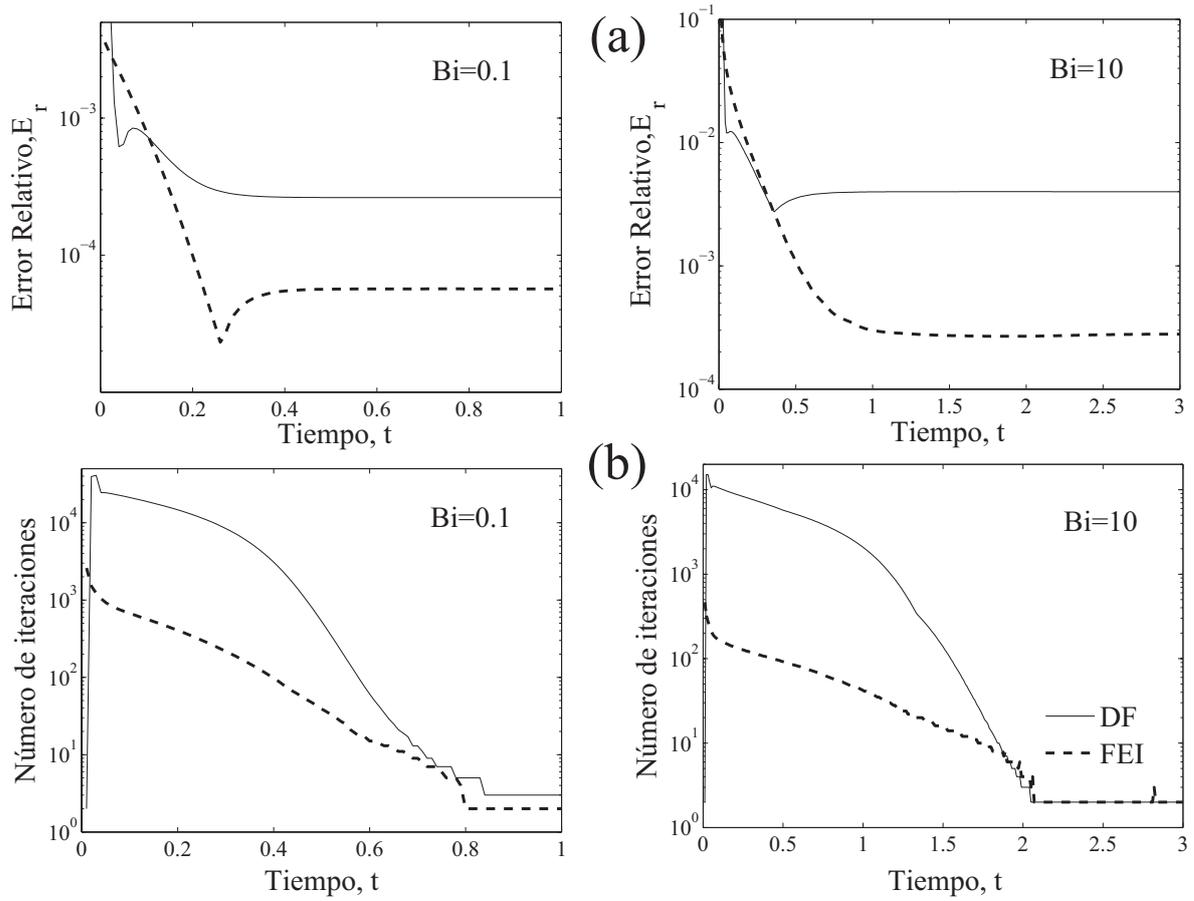


Figura 2.6: Dinámica del error relativo para el sistema RD con coeficiente de difusión no lineal usando $m = 0$, $D_0 = 1.0$, $\kappa = 3.4008$ y $c_0 = 15.0$ (Maini y col., 1992) y $\phi = 1.0$, a) error relativo y b) número de iteraciones.

permite identificar los diferentes aportes que conforman las interacciones reacción-transporte. Por ejemplo, se observa que la Ec. (2.49) se compone de dos integrales, la primera integral describe como cambia la distribución de densidad de población tanto en el tiempo como en el espacio, donde la distribución espacial es guiada por la función de Green. La Figura 2.8a muestra las distribuciones espacio-temporal del término de acumulación, donde se identifican patrones periódicos que corresponden a la densidad de poblaciones (Figura 2.7a) y son una consecuencia de la dinámica entre las poblaciones de las diferentes especies interactuando. La segunda integral indica cómo se lleva a cabo el proceso de predación-nacimiento-muerte en los depredadores y cómo la función de Green distribuye la densidad de población en el espacio. La población de predadores se llevan a cabo dentro de un ciclo periódico, el cual depende de la cantidad de presas disponibles, esto es, si existe una gran cantidad de presas la población de predadores aumenta y viceversa

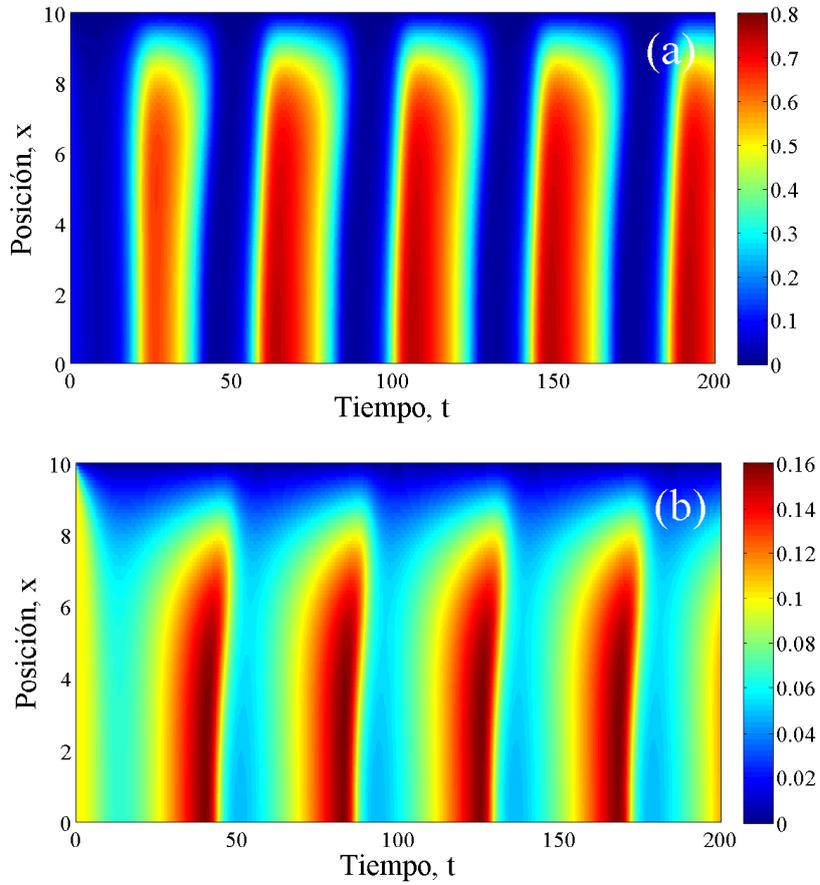


Figura 2.7: Patrones espacio-temporal del modelo de densidad de poblaciones dado por las ecuaciones (2.49) y (2.50), a) predador y b) presa.

(Figura 2.8b).

De acuerdo a los resultados descritos arriba, se hacen los siguientes comentarios:

- Para sistemas reacción-difusión la formulación integral exhibe un $O(h^2)$ para cualquier valor de m , esto debido a la propiedad de incorporación exacta de las condiciones de frontera. Por otro lado, en los esquemas de DF, el operador de difusión es aproximado mediante diferencias centrales con $O(h^2)$. Sin embargo, si las condiciones de frontera son incorporadas mediante diferencias de $O(h)$, entonces el orden global del método disminuye. Los errores relativos para DF se aproximan a los calculados por FEI cuando $\phi \gg 1$. Esto es, porque los mecanismos de reacción tienen mayor importancia en el proceso y la aproximación de la condición de frontera es incorporada en el operador de difusión discreto.

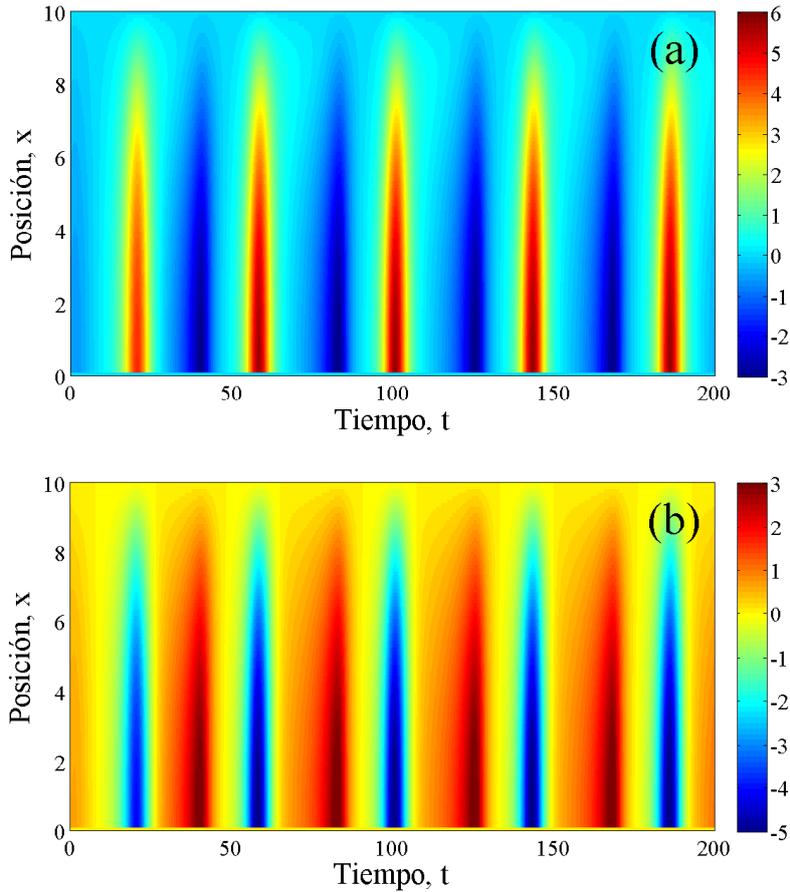


Figura 2.8: Aportes individuales en la FEI dada por la Ec. (2.49), a) interacciones predador-presa y b) acumulación.

- Los esquemas basados en funciones de Green presentan mejor aproximación numérica cuando en los procesos, los fenómenos de transporte tienen mayor importancia ($\phi \ll 1$). Esto es debido a que la formulación integral se basa en la inversión analítica del operador diferencial, siendo la función de Green la encargada de representar la distribución de los fenómenos de transporte en todo el dominio.
- Los fenómenos de transporte externos afectan directamente al transporte difusivo interno, por lo tanto el desempeño numérico de las FEI también se ve afectado. A medida que la resistencia al transporte externo incrementa los errores relativos calculados también incrementan. Es decir, cuando el proceso es controlado por los fenómenos difusivos internos, las FEI exhiben mejor desempeño numérico.
- Los esquemas de FEI para solución numérica de problemas reacción-difusión requieren

menores tiempos de cómputo que los esquemas clásicos de DF. Particularmente, los tiempos de cómputo son menores cuando en los procesos los fenómenos difusivos son más importantes.

- A diferencia de los esquemas tradicionales de DF, las formulaciones integrales poseen una estructura matemática que permite identificar cómo evolucionan individualmente los diferentes fenómenos que componen las interacciones reacción-difusión.

2.3. Sistemas reacción-difusión-convección

Existen una gran cantidad de procesos que pueden ser descritos por sistemas reacción-difusión-convección, tales como el estudio de patrones en la morfogénesis (Perumpanani y col., 1995), formación de ondas espacio-temporal de procesos biológicos (Mannsour, 2008), patrones en interacciones ecológicas (Malchow, 2008), reacciones químicas (Matthiessen y Müller, 1996; Fernández-García, 2008), operaciones unitarias (Epstein y Pojman, 1998; Alhumaizi, 2003; Henda y Alhumaiz 2002;) entre otros. En muchos procesos industriales los reactores y bioreactores tubulares son la operación central, por lo que es de gran interés su estudio. Los reactores tubulares son sistemas RDC de parámetros distribuidos no lineales, debido a que son descritos por ecuaciones diferenciales parciales (EDP) derivadas de la aplicación de principios de conservación y la presencia de términos no lineales. Es bien sabido que en muchos modelos matemáticos no lineales no se cuentan con soluciones analíticas. Por lo que la solución numérica de EDP no lineales es necesaria en el estudio de modelos que describen sistemas RDC. Para evaluar el método propuesto en ecuaciones RDC se estudian modelos de reactores y bioreactores tubulares con dinámicas complejas.

2.3.1. FEI para sistemas reacción-difusión-convección

Siguiendo la metodología presentada en la sección anterior, se desarrollan esquemas de FEI para modelos RDC. Para ello se considera el siguiente modelo RDC adimensional,

$$\frac{\partial u(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial^2 u(x, t)}{\partial x^2} - Pe \frac{\partial u(x, t)}{\partial x} - R(u(x, t)) \quad x \in [a, b] \quad (2.52)$$

con condición inicial y condiciones de frontera dadas por las Ecs. (2.2)-(2.4). Pe es el número de Péclet, que nos da la relación del transporte convectivo entre el transporte difusivo. A fin de desarrollar la formulación integral para la Ec. (2.52) se requiere que el operador difusión-convección, $L = \frac{\partial^2}{\partial x^2} - Pe \frac{\partial}{\partial x}$ sea auto adjunto. De acuerdo con Greenberg, (1971) para el operador diferencial $L = a(\xi) \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} - b(\xi) \frac{\partial}{\partial \xi} + c(\xi)$ uno puede usar el factor integrante

$$\sigma = \exp \left(\int \frac{b(\xi) - a'(\xi)}{a(\xi)} d\xi \right)$$

para obtener un operador auto-adjunto, i.e., $L = L^*$. Para la Ec. (2.52) $a(\xi) = 1$, $b(\xi) = -Pe$ y $c(\xi) = 0$. Por lo tanto, el factor integrante esta dado por $\sigma = \exp(-Pex)$. Entonces, la ecuación que usaremos para la derivación de FEI es

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[\exp(-Pex) \frac{\partial u(x, t)}{\partial x} \right] = \exp(-Pex) \left[\frac{\partial u(x, t)}{\partial t} + R(u(x, t)) \right] \quad (2.53)$$

Nótese, que la Ec. (2.53) tiene la misma estructura que la Ec. (2.1), donde $g(x) = \exp(-Pex)$ y $P(x) = \exp(-Pex)$. Si definimos el operador diferencial en la Ec. (2.53) como $Lu(x, t) = \frac{\partial}{\partial x} \left[\exp(-Pex) \frac{\partial u(x, t)}{\partial x} \right]$, tenemos que la formulación integral está dada por

$$u(x, t) = \exp(-Pea) \frac{\gamma_a}{\beta_a} \frac{\partial G(a, x)}{\partial z} - \exp(-Peb) \frac{\gamma_b}{\beta_b} \frac{\partial G(b, x)}{\partial z} + \int_a^b G(z, x) \exp(-Pex) \frac{\partial u(z, t)}{\partial t} dz + \int_a^b G(z, x) \exp(-Pex) R(u(z, t)) dz \quad (2.54)$$

La formulación integral se completa con el cálculo de la función de Green, el cual es presentado a continuación.

2.3.2. Función de Green

Para el cálculo de la función de Green partimos del problema original homogéneo

$$\frac{\partial}{\partial z} \left[\exp(-Pez) \frac{\partial G(z, x)}{\partial z} \right] = \delta(z - x) \quad z \in [a, b] \quad (2.55)$$

con sus correspondientes condiciones homogéneas

$$\begin{aligned} \alpha_a \frac{\partial G(a, x)}{\partial z} + \beta_a G(a, x) &= 0 \\ \alpha_b \frac{\partial G(b, x)}{\partial z} + \beta_b G(b, x) &= 0 \end{aligned} \quad (2.56)$$

Integrando dos veces a (2.55) y evaluando las dos condiciones de frontera y las dos impuestas (continuidad e integración de (2.55) en $z = x^-$ a $z = x^+$), tenemos que la función de Green es

$$G(z, x) = \frac{1}{A_G} \begin{cases} (\exp(Pez) - \exp(Peb)k_b) (\exp(Pex) - \exp(Pea)k_a) & \text{si } z < x \\ (\exp(Pex) - \exp(Peb)k_b) (\exp(Pez) - \exp(Pea)k_a) & \text{si } z \geq x \end{cases} \quad (2.57)$$

donde $k_a = Pe \frac{\alpha_b}{\beta_b} + 1$, $k_b = Pe \frac{\alpha_a}{\beta_a} + 1$ y $A_G = Pe (\exp(Peb)k_b - \exp(Pea)k_a)$. Las Ecs. (2.54) y (2.57) son la versión integral del sistema (2.52) con condiciones de frontera generales. Para condiciones de frontera tipo Dirichlet (i.e. $\alpha_a = \alpha_b = 1$ y $\beta_a = \beta_b = 0$), la Figura 2.9 muestra el efecto del número de Péclet sobre la distribución de la función de Green. Se observa que a medida Pe incrementa, la función de Green se propaga hacia la frontera $x = b$, esto es debido a que el flujo convectivo va de la frontera $x = a$ a $x = b$ y a medida que el Pe crece, la velocidad del

fluido también incrementa. Para $Pe \ll 1$ la propagación es simétrica debido a que la velocidad del fluido tiende a cero y la función de Green sólo describe los fenómenos difusivos. La función de Green tiende a cero en las fronteras debido a que está calculada en base a condiciones de frontera impuestas.

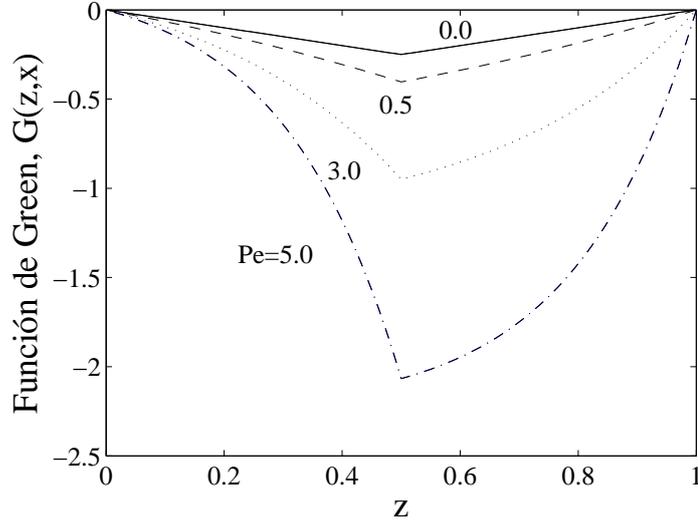


Figura 2.9: Función de Green con pulso concentrado en $x = 0.5$ para sistemas reacción-difusión-convección con condiciones de frontera tipo Dirichlet.

Por otro lado, si tomamos el límite cuando $Pe \rightarrow 0$, es decir, cuando no hay transporte convectivo, tenemos que la función de Green toma la forma de

$$G(z, x) = \frac{1}{b - a + \frac{\alpha_b}{\beta_b} - \frac{\alpha_a}{\beta_a}} \begin{cases} \left(z - a - \frac{\alpha_a}{\beta_a} \right) \left(x - b - \frac{\alpha_b}{\beta_b} \right) & \text{si } z < x \\ \left(x - a - \frac{\alpha_a}{\beta_a} \right) \left(z - b - \frac{\alpha_b}{\beta_b} \right) & \text{si } z \geq x \end{cases} \quad (2.58)$$

La Ec. (2.58) corresponde a la función de Green de un sistema reacción-difusión en coordenadas rectangulares (Ec. (2.36) con $m = 0$) y condiciones de frontera generales, esto indica que la Ec. (2.57) es la función de Green general para sistemas RT unidimensionales en coordenadas cartesianas.

2.3.3. Resultados numéricos

Para evaluar la exactitud numérica del método se estudiaron dos casos: (i) un bioreactor tubular isotérmico y (ii) un reactor tubular no isotérmico con dispersión axial, ambos bajo condiciones dinámicas y en estado estacionario. Los resultados numéricos son comparados frente a DF y las soluciones obtenidas mediante Comsol Multiphysics. Como índice de aproximación del error, se calculó el error relativo mediante la Ec. (2.38).

Bioreactor tubular

Considerando un bioreactor tubular isotérmico con dos variables de estado, la concentración del substrato, $S(\xi, t)$ y la concentración de la biomasa, $X(\xi, t)$. El modelo matemático está descrito por el siguiente sistema de ecuaciones diferenciales parciales no lineales (Dramé, 2008),

$$\frac{\partial S(\xi, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 S(\xi, t)}{\partial \xi^2} - v \frac{\partial S(\xi, t)}{\partial \xi} - k\mu(S, X)X(\xi, t) \quad (2.59)$$

$$\frac{\partial X(\xi, t)}{\partial t} = -k_d X(\xi, t) + \mu(S, X)X(\xi, t) \quad (2.60)$$

donde

$$\mu(S, X) = \mu_0 \frac{S(\xi, t)}{K_S X(\xi, t) + S(\xi, t) + K_i^{-1} S(\xi, t)^2} \quad (2.61)$$

con las siguientes condiciones iniciales y de frontera

$$S(\xi, 0) = S_0(\xi) \quad y \quad X(\xi, 0) = X_0(\xi) \quad (2.62)$$

$$\frac{\partial S(0, t)}{\partial \xi} = v(S(0, t) - S_{in}) \quad (2.63)$$

$$\frac{\partial S(L, t)}{\partial \xi} = 0 \quad (2.64)$$

En la Ecs. (2.59)-(2.60), D , k , k_d , K_S , K_i , S_{in} , v y μ_0 son parámetros positivos definidos. En particular, D , v y k_d denotan el coeficiente de dispersión axial, la velocidad superficial del fluido y la constante cinética, respectivamente. Finalmente $\xi \in [0, L]$ y $t > 0$ denotan la variable espacial y temporal, respectivamente, donde L es la longitud del bioreactor. Reareglando la Ec. (2.59) como

$$\frac{\partial}{\partial \xi} \left[\exp\left(-\frac{v}{D}\xi\right) \frac{\partial S(\xi, t)}{\partial \xi} \right] = \frac{\exp\left(-\frac{v}{D}\xi\right)}{D} \left[\frac{\partial S(\xi, t)}{\partial t} + k\mu(S, X)X(\xi, t) \right] \quad (2.65)$$

tenemos que la formulación integral para predecir la concentración del sustrato en el bioreactor tubular es

$$S(\xi, t) = S_{in} + \int_0^L G(z, \xi) \frac{\exp\left(-\frac{v}{D}z\right)}{D} \left[\frac{\partial S(z, t)}{\partial t} + k\mu(S, X)X(z, t) \right] dz \quad (2.66)$$

Para las simulaciones numéricas se consideran los siguientes parámetros: $D = 0.13$, $K_i = 5.0$, $\mu_0 = 0.65$, $k_d = 0.26$, $L = 1.0$, $k = 7.0$, $K_S = 3.0$, $v = 0.03$ y $S_{in} = 10.0$ (Dramé, 2008). En la Figura 2.10 se muestran los perfiles dinámicos de la concentración del sustrato y biomasa. La solución del sistema integro-diferencial se obtuvo a partir del esquema implícito para la derivada temporal, dado por el esquema (2.19). El sistema EAN resultante es resuelto mediante métodos de punto fijo sobrerelajado para cada tiempo (t^k) con un $\Delta t = 0.01$.

La Figura 2.11 muestra la comparación de los errores relativos E_r , obtenidos con el esquema de DF y FEI para dos valores del coeficiente de difusión ($D = 0.05$, $D = 5.0$) y dos valores de

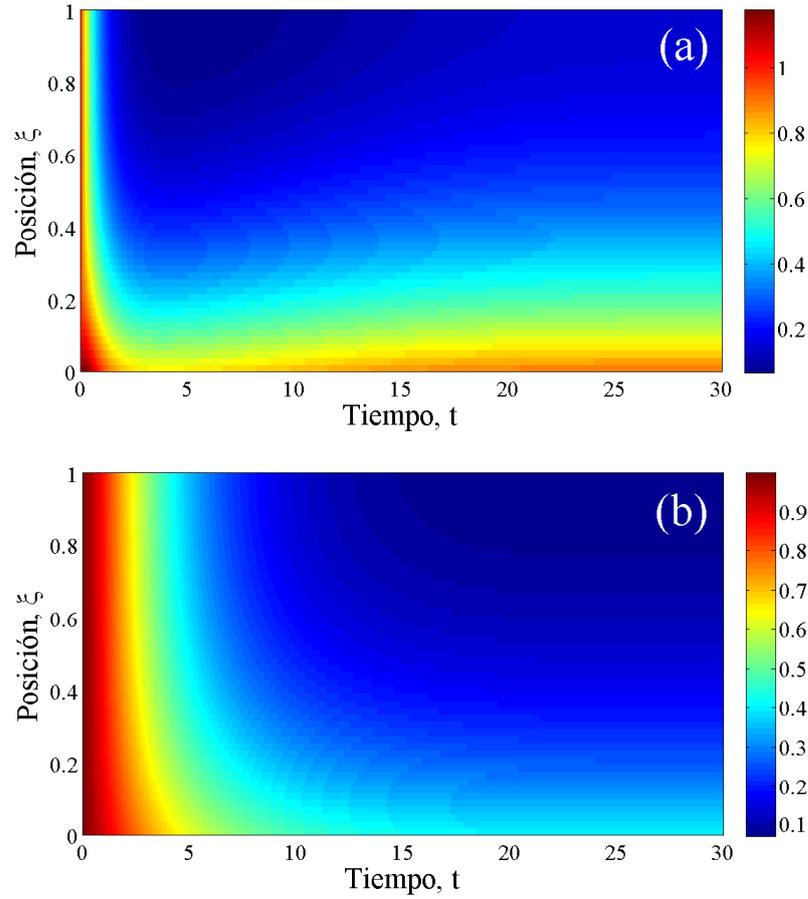


Figura 2.10: Solución numérica de las Ecs. (2.60)-(2.66), a) concentración de sustrato y b) concentración de biomasa.

la constante de la velocidad de reacción ($k = 1.0, k = 10$) en estado estacionario. Se observa que las formulaciones integrales exhiben mayor exactitud numérica que DF, sin embargo cuando los fenómenos difusivos dominan el proceso $k \gg 1$ los errores relativos de DF tienden a los obtenidos por FEI. Por otro lado, cuando la reacción química domina el proceso ($D \rightarrow \infty$) las FEI muestran mejor aproximación numérica.

Para el caso dinámico se consideran las Ecs. (2.66) y (2.60) con $S_0 = 1.0$ y $X_0 = 1.0$, con $N = 50$ y $v = 0.30$. La Figura 2.12 muestra los perfiles $S(\xi)$ y $X(\xi)$ a cinco diferentes tiempos. Las FEI muestran menor error de aproximación numérica que DF (esta observación es más evidente cerca de $\xi = 1.0$). El error relativo a $t = 0$ es cero dadas las condiciones iniciales, a medida que la concentración evoluciona con el tiempo los errores relativos crecen y se mantienen constantes cuando se llega al estado estacionario. La Figura 2.12b muestra la dinámica del error relativo, donde se observa a tiempos cortos ($t < 1$) los errores relativos para ambos métodos son similares y

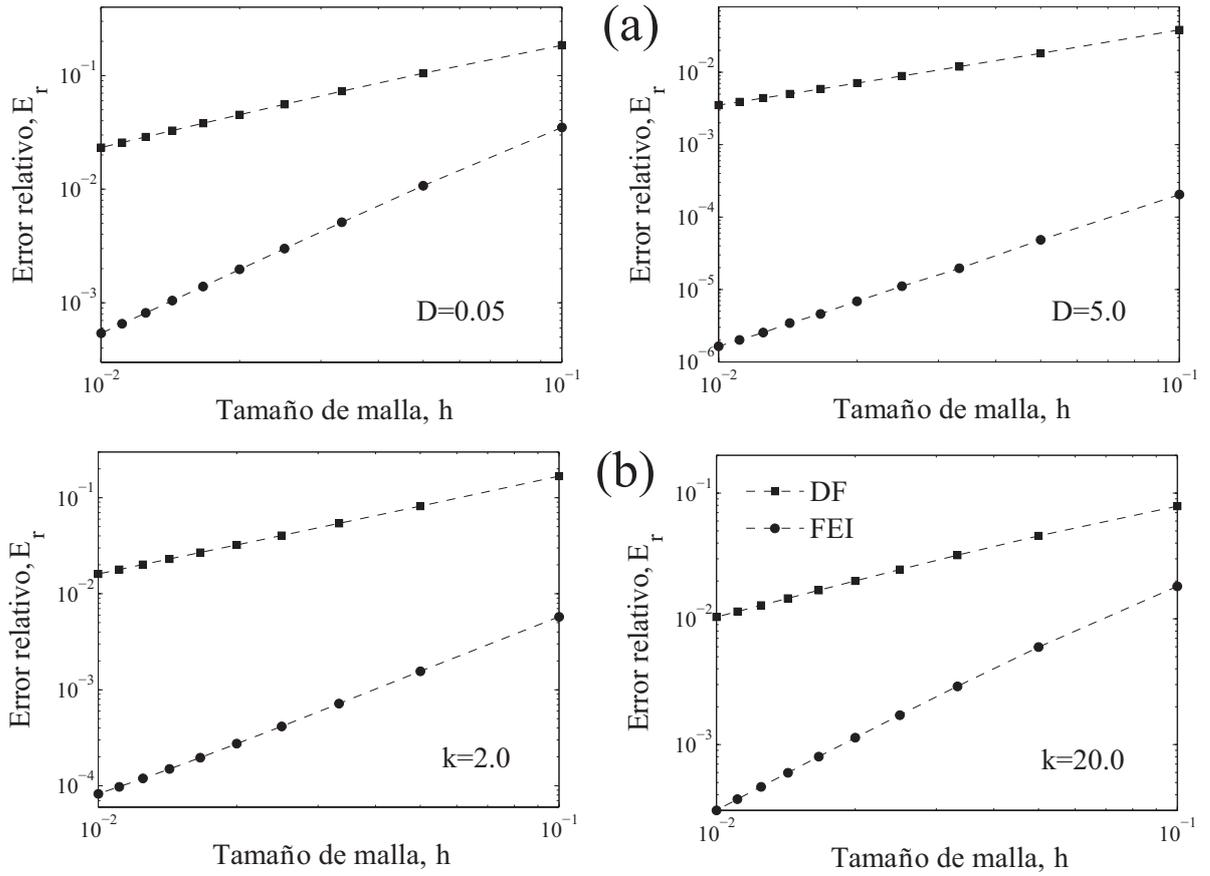


Figura 2.11: Modelo del bioreactor tubular en estado estacionario. Errores relativos vs. h a diferentes valores de los parámetros, a) $k = 1.0$ y b) $D = 1.0$

a medida que el tiempo crece las FEI muestran menores errores relativos. Lo que es un indicativo de que las FEI son una alternativa en la aproximación numérica de modelos RDC.

Reactor tubular con dispersión axial no isotérmico

El modelo supone que no hay gradientes de temperatura ni de concentración en la dirección radial, que la reacción es homogénea, los mecanismos de mezclado axial son descritos por un solo parámetro y la reacción química es de primer orden. Los balances de masa y energía adimensionales para el reactor tubular están dados por (Varma and Aris, 1977)

$$\frac{\partial c(\xi, t)}{\partial t} = \frac{1}{Pe_m} \frac{\partial^2 c(\xi, t)}{\partial \xi^2} - \frac{\partial c(\xi, t)}{\partial \xi} + Da(1 - c(\xi, t)) \exp\left(\frac{\lambda T(\xi, t)}{\lambda + T(\xi, t)}\right) \quad (2.67)$$

$$\frac{\partial T(\xi, t)}{\partial t} = \frac{1}{Pe_m} \frac{\partial^2 T(\xi, t)}{\partial \xi^2} - \frac{\partial T(\xi, t)}{\partial \xi} + BDa(1 - c(\xi, t)) \exp\left(\frac{\lambda T(\xi, t)}{\lambda + T(\xi, t)}\right) + \sigma(T_j - T(\xi, t)) \quad (2.68)$$

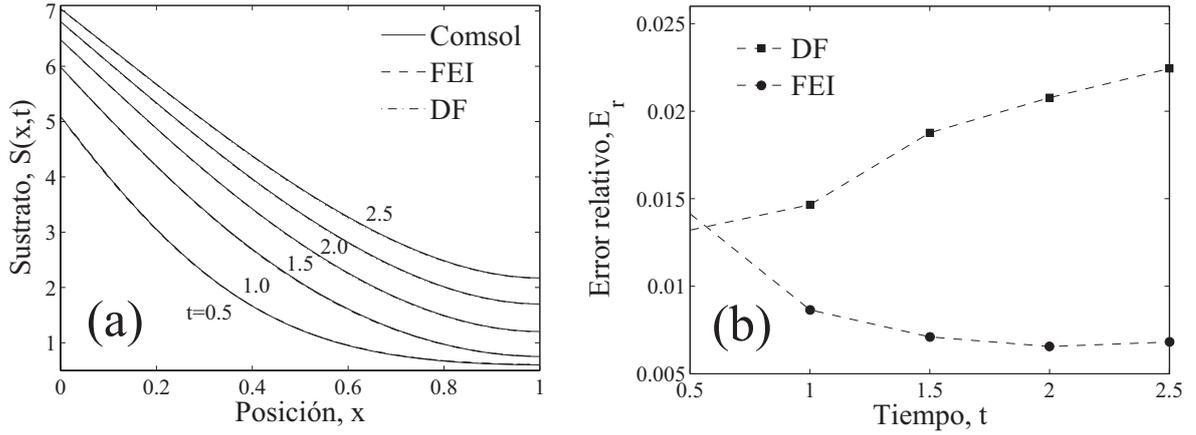


Figura 2.12: Desempeño numérico del bioreactor tubular.

con condiciones iniciales y de frontera

$$c(\xi, 0) = 0 \quad \text{y} \quad T(\xi, 0) = 0 \quad (2.69)$$

$$\frac{\partial c(0, t)}{\partial \xi} = Pe_m c(0, t) \quad \text{y} \quad \frac{\partial T(0, t)}{\partial \xi} = Pe_h T(0, t) \quad (2.70)$$

$$\frac{\partial c(1, t)}{\partial \xi} = 0 \quad \text{y} \quad \frac{\partial T(1, t)}{\partial \xi} = 0 \quad (2.71)$$

donde c y T son la concentración y temperatura en el reactor; t y ξ son las variables adimensionales temporal y espacial; Pe_m y Pe_h son los números de Péclet para el transporte de masa y calor; σ es el coeficiente adimensional de transporte de calor; Da es el número de Damköhler; B es el calor de reacción y λ es la energía de activación adimensional. Re-escribiendo a las Ecs. (2.67)-(2.68), como

$$\frac{\partial}{\partial \xi} \left[\exp(-Pe_m \xi) \frac{\partial c(\xi, t)}{\partial \xi} \right] = \frac{\exp(-Pe_m \xi)}{Pe_m} \left[\frac{\partial c(\xi, t)}{\partial t} - R_c(\xi, t) \right] \quad (2.72)$$

$$\frac{\partial}{\partial \xi} \left[\exp(-Pe_h \xi) \frac{\partial T(\xi, t)}{\partial \xi} \right] = \frac{\exp(-Pe_h \xi)}{Pe_h} \left[\frac{\partial T(\xi, t)}{\partial t} - R_T(\xi, t) \right] \quad (2.73)$$

donde

$$R_c(\xi, t) = Da(1 - c(\xi, t)) \exp\left(\frac{\lambda T(\xi, t)}{\lambda + T(\xi, t)}\right)$$

$$R_T(\xi, t) = BR_c(\xi, t) + \sigma(T_j - T(\xi, t))$$

Entonces, la formulación integral del modelo de reactor tubular es

$$c(\xi, t) = \int_0^1 G(z, \xi) \frac{\exp(-Pe_m z)}{Pe_m} \left[\frac{\partial c(z, t)}{\partial t} - R_c(z, t) \right] dz \quad (2.74)$$

Parámetros	Perfil dinámico de $T(\xi, t)$		
	<i>hot spot</i>	oscilaciones	cuasi-lineal
Pe_m	5.0	5.0	5.0
Pe_h	5.0	5.0	5.0
λ	20.0	20.0	20.0
B	5.0	14.0	11.0
Da	0.875	0.185	0.1745
σ	5.0	3.0	2.25
T_j	0.1	0.0	0.1

Tabla 2.2: Conjuntos de parámetros del modelo de reactor tubular dadas las Ecs. (2.67)-(2.71)

$$T(\xi, t) = \int_0^1 G(z, \xi) \frac{\exp(-Pe_h z)}{Pe_h} \left[\frac{\partial T(z, t)}{\partial t} - R_T(\xi, t) \right] dz \quad (2.75)$$

El modelo de reactor tubular (2.67)-(2.71) puede exhibir diferentes comportamientos de acuerdo a los valores de los parámetros. La Tabla 2.2 muestra dos conjuntos de valores que conducen a tres diferentes dinámicas del reactor tubular (Figura 2.13).

El análisis se enfoca en la influencia de los parámetros Da y Pe . Cuando $Da \ll 1$, el proceso está dominado por la reacción química y cuando $Da \gg 1$ el proceso es dominado por los fenómenos de transporte. Por otro lado, si $Pe \rightarrow \infty$ el transporte es dominado por la difusión y si $Pe \rightarrow 0$ el transporte es dominado por el transporte convectivo.

Para el caso estacionario se emplea el conjunto de datos que describe un *hot spot* (punto caliente) en el perfil de temperatura (Tabla 2.2). Como en el caso del bioreactor las Ecs. (2.74) y (2.75) discretas son resueltas mediante métodos de punto fijo. Para DF, el término convectivo se discretizó mediante tres esquemas, hacia atrás, hacia adelante y centrales. En la Figura 2.14a se muestra la influencia en la exactitud del esquema integral con el número de Péclet, donde se muestra que el error de aproximación numérica se incrementa cuando $Pe \gg 1$, sin embargo, el orden de aproximación para todos los casos es de $\sim O(h^2)$. Mientras que para DF los órdenes de aproximación convergen a $O(h)$ para $Pe \ll 1$. Por otro lado, los cambios en el número de Damkhöler no son significativos en el desempeño numérico del esquema integral. Sin embargo, se aprecia que cuando $Da \rightarrow 0$, FEI tiene menor error numérico. Mientras que el orden global para DF en todos los casos es $O(h)$.

La Tabla 2.3 muestra los tiempos de cómputo requeridos para la solución numérica de los

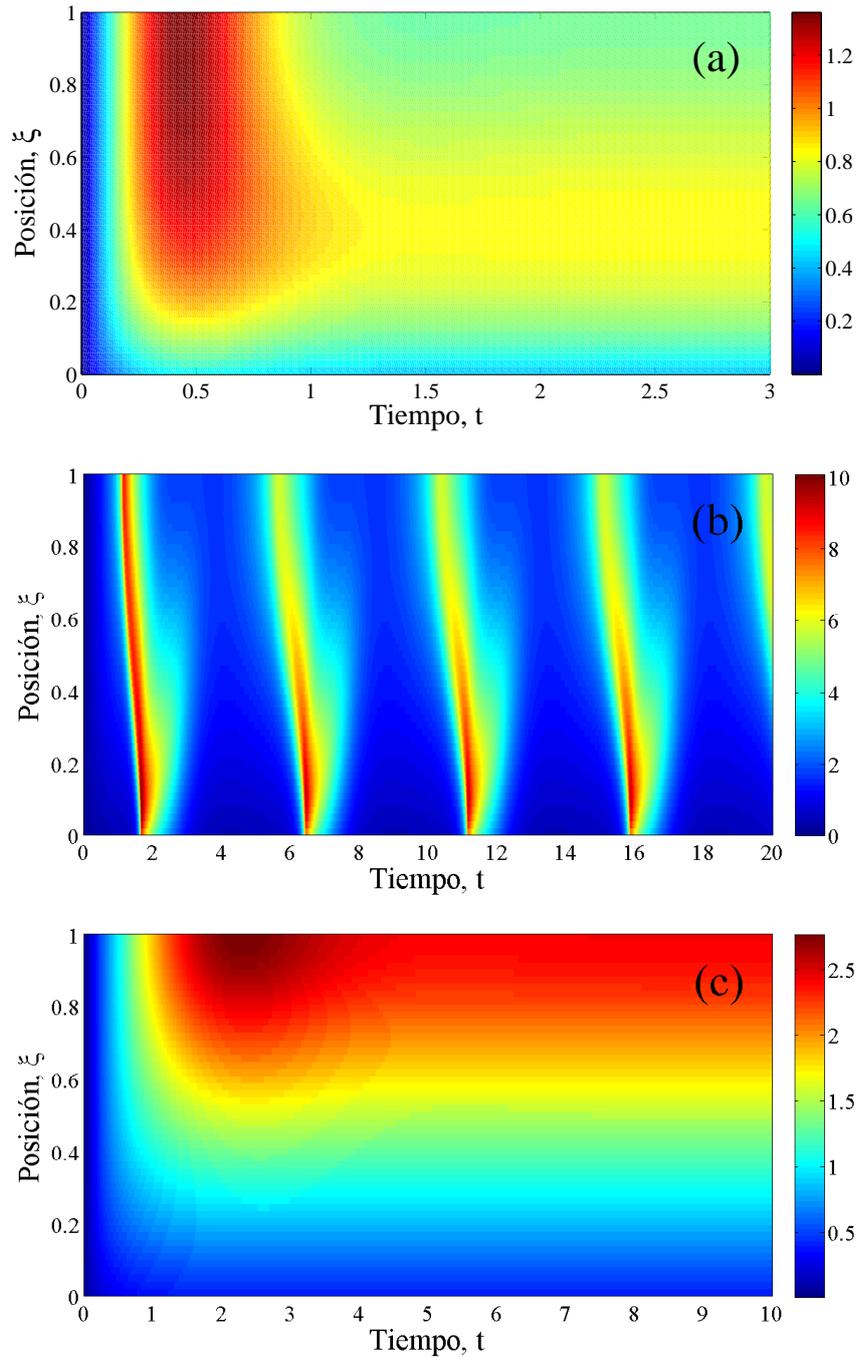


Figura 2.13: Perfiles de temperatura ($T(\xi, t)$) correspondientes a los valores de la Tabla 2.2, a) perfil de temperatura con *hot spot*, b) oscilaciones periódicas y c) perfil cuasi-lineal

modelos de reactores tubulares en estado estacionario. Para observar el efecto del operador convectivo sobre los tiempos de cómputo, se propone variar el número de Péclet. Diversos trabajos han reportado que en los sistemas difusión-convección, los esquemas numéricos pueden llegar a ser

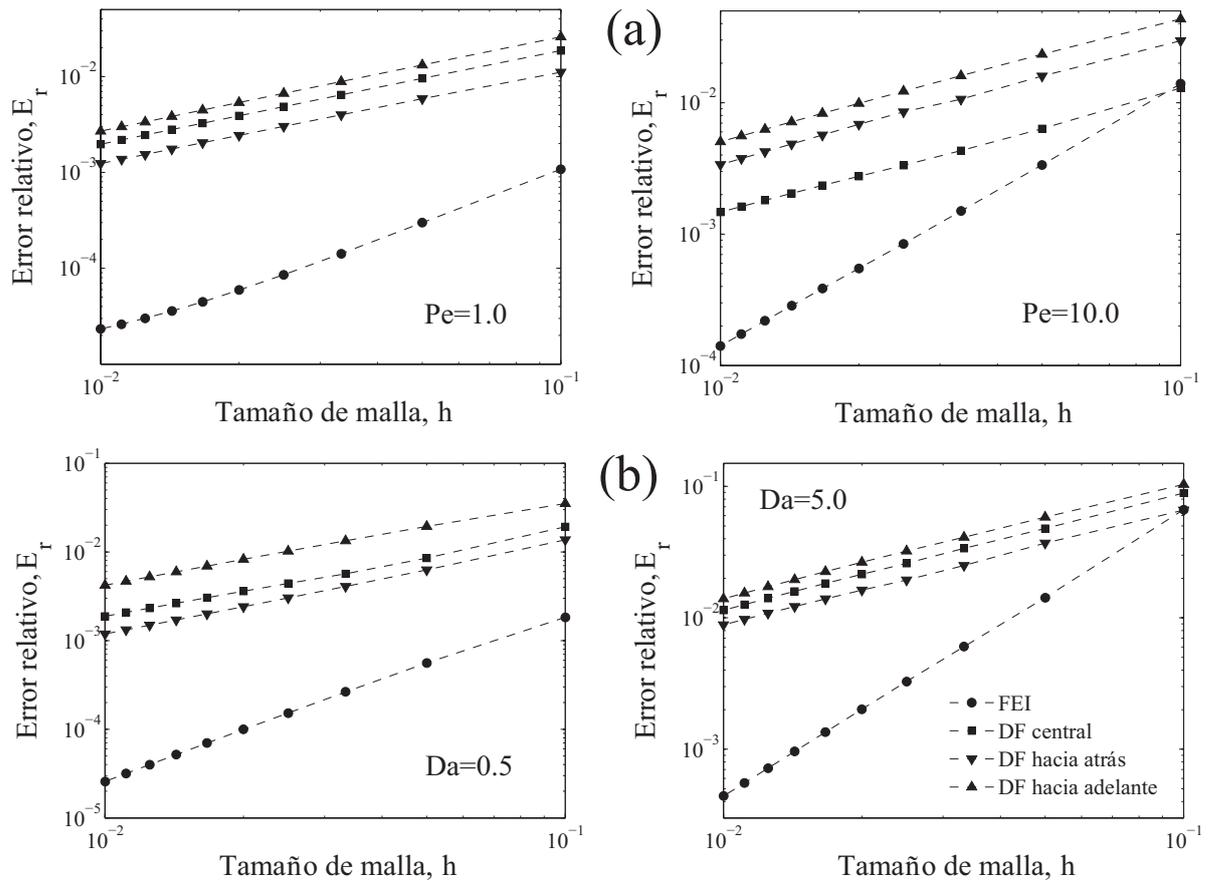


Figura 2.14: Errores relativos para el modelo de reactor tubular no isotérmico a diferentes valores de los parámetros del sistemas. a) $Da = 0.875$ y b) $Pe = 5.0$.

inestables (Leonard, 1979; Chock, 1985; Wang y Hutter, 2001). La Tabla 2.3 muestra los tiempos de cómputo para diversas condiciones de operación en los reactores tubulares, donde se aprecia que las formulaciones integrales exhiben mejores tiempos de cómputo que DF. Particularmente se puede observar que, a medida que el número de Péclet incrementa los tiempos de cómputo de las FEI son menores. Además, las FEI mantienen un orden global de $O(h^2)$, por lo que se puede concluir que el esquema integral puede reducir las inestabilidades numéricas producidas por el operador convectivo.

Para el caso dinámico, se consideró el conjunto de parámetros de la Tabla 2.2 con las cuales el reactor tubular exhibe dinámica oscilatoria (Figura 2.13a). Considerando 50 nodos en la malla espacial y un $\Delta t = 0.01$, la Figura 2.15a muestra la suma acumulada del error relativo para FEI y DF, donde se observa que el error obtenido mediante DF crece con mayor magnitud que el obtenido mediante FEI. De hecho, en la Figura 2.15b se puede observar que el perfil de concentración

Número de Péclet	Reactor tubular				Reactor tubular	
	Bioreactor tubular		perfil $T(\xi)$ con <i>hot spot</i>		perfil $T(\xi)$ cuasi-lineal	
	FEI	DF	FEI	DF	FEI	DF
0.01	5.332	44.117	10.576	125.846	4.399	308.210
0.1	4.929	5.319	8.658	45.817	4.383	184.237
0.5	3.525	1.185	5.054	13.322	2.932	129.436
1.0	2.636	0.702	3.338	8.314	2.121	76.598
5.0	1.174	0.265	1.045	1.560	0.904	12.792
10.0	1.029	0.234	0.733	0.795	0.592	4.414

Tabla 2.3: Tiempo de cómputo para la solución numérica de modelos de reactores tubulares.

calculado con DF tiene un desfase de la solución obtenida mediante Comsol Multiphysics, mientras los perfiles calculados con FEI el desfase es menor. Este desfase disminuye a medida que se incrementa el número de nodos en la malla computacional para el método de DF, lo que indica que este fenómeno es debido al error de aproximación producido por DF.

Además de las ventajas de aproximación numérica que el esquema integral presenta, es importante resaltar que las FEI tienen una estructura matemática que permite visualizar la distribución espacio-temporal de los diferentes aportes que componen a los fenómenos RT. Con el fin de explorar dicha característica de la formulación integral, se propone hacer un cambio en escalón en el valor de Pe_h (de $Pe_h = 5.0$ a $Pe_h = 7.0$), esto para observar cómo es el cambio en la distribución espacial de los términos de acumulación y de reacción química. Debido a que la función de Green describe los fenómenos de transporte y como el Pe_h describe la relación entre los fenómenos de transporte involucrados (convectivo/difusivo), un cambio en escalón en el valor de Pe_h modifica los patrones espacio-temporal que describen la temperatura y concentración del reactor tubular. Para un cambio en escalón en $t = 20$, la Figura 2.16a muestra la distribución del término de reacción química en la dirección espacial y temporal, donde se aprecia cómo se modifican los patrones periódicos de la concentración y pasa de oscilaciones periódicas a un perfil cuasi-lineal que llega a un estado estacionario. Así mismo, en la Figura 2.16b se muestra la distribución espacial y temporal del término de acumulación, donde se observa que después del cambio en el Pe_h dicho aporte tiende a cero, que es indicativo de que se llegó a un solo estado estacionario. Por otro lado, en la Figura 2.16c, se muestran las dinámicas de los aportes individuales en $\xi = 0.8$, donde se observa el efecto de la adición del término de acumulación y

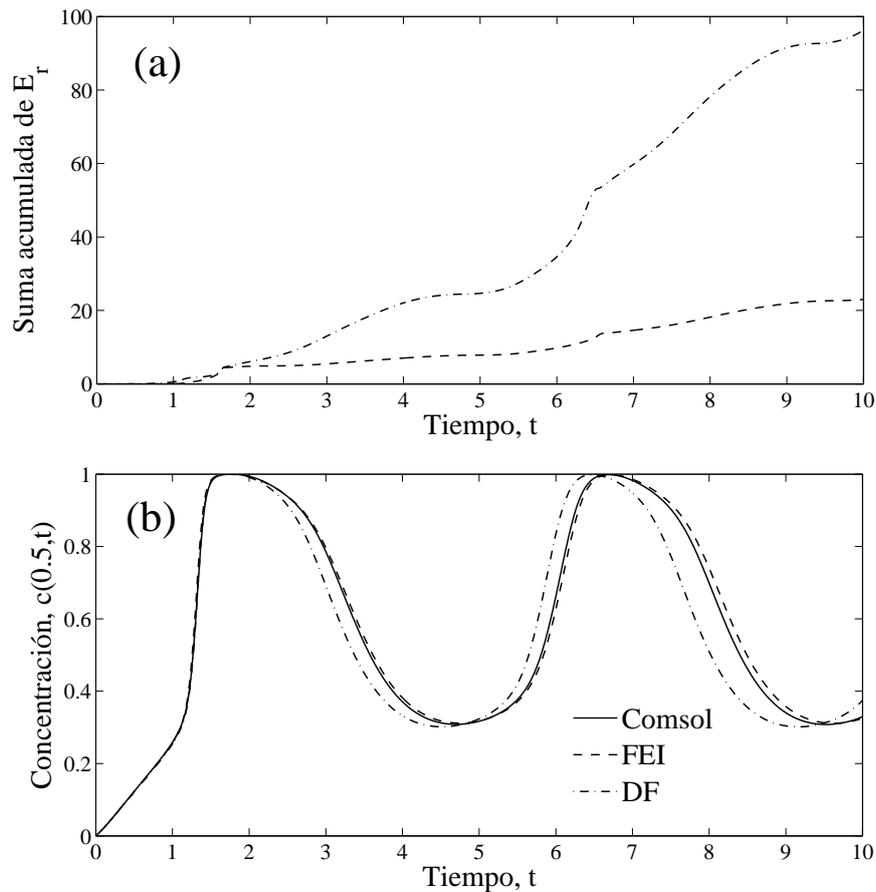


Figura 2.15: (a) Suma acumulada del error relativo y (b) perfiles oscilatorios de concentración en $\xi = 0.5$.

la reacción química generan las oscilaciones periódicas de la concentración y posteriormente la eliminación de dichas oscilaciones.

De acuerdo a los resultados descritos arriba, se hacen los siguientes comentarios:

- A partir de los resultados obtenidos en la sección 2.1.1 es posible obtener directamente los esquemas integrales para sistemas RDC. Lo que indica que las FEI son metodologías sistemáticas y que es posible aplicarlas a una gran cantidad problemas RT que surgen diversos problemas en ingeniería.
- El uso de las formulaciones de ecuaciones integrales para la solución de modelos RDC exhiben ordenes de aproximación numérica de $O(h^2)$ para un amplio rango de parámetros.
- Los esquema integrales exhiben mejor desempeño numérico cuando $Da \ll 1$, esto es cuando los fenómenos de transporte tienen mayor peso en el procesos global. Los resultados numéricos indican que las inestabilidades producidas por los operadores de transporte pueden

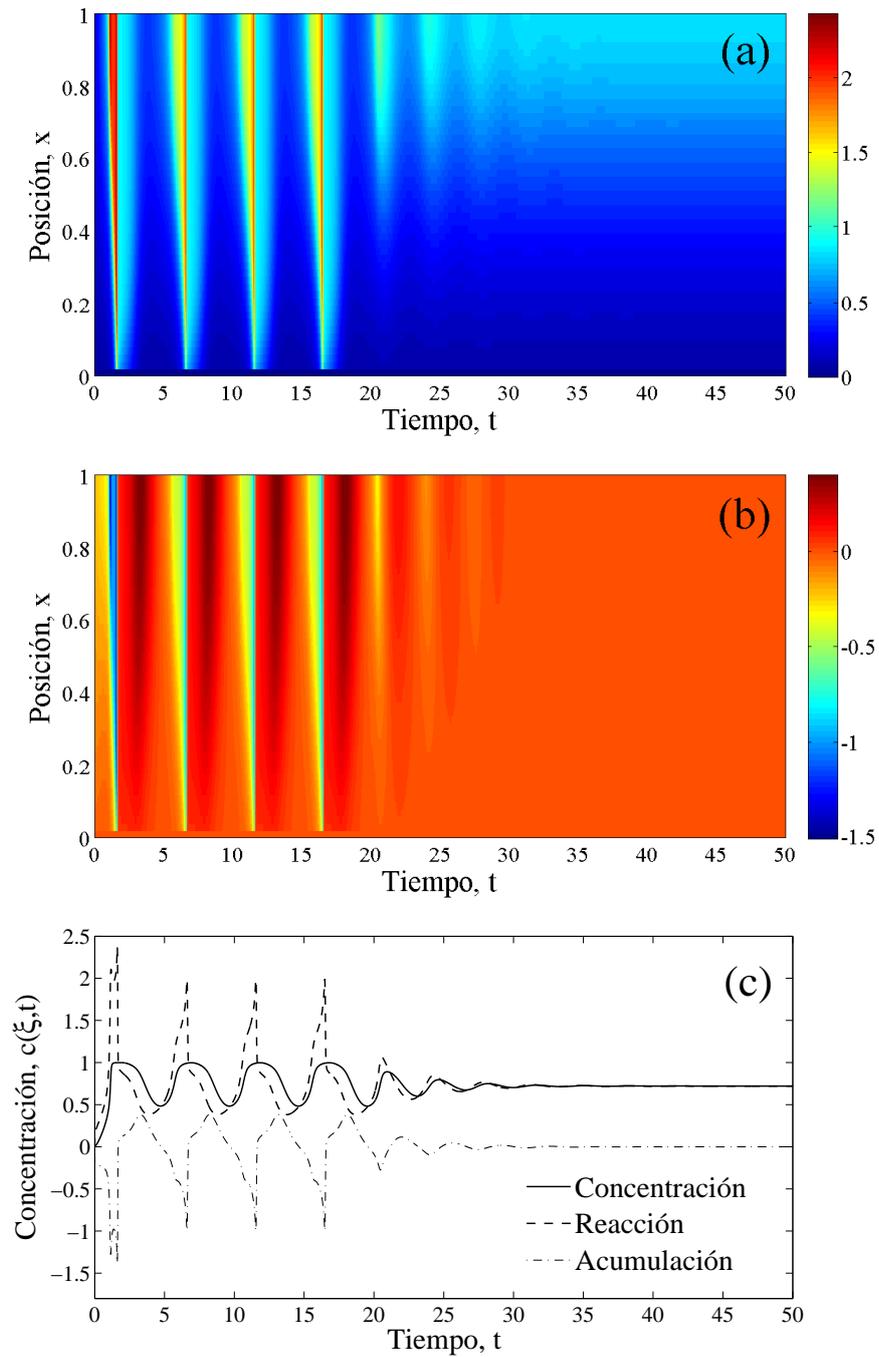


Figura 2.16: Componentes de la formulación integral para el cálculo de la temperatura del reactor tubular con dispersión axial, a) aporte de la reacción química, b) aporte de la acumulación y c) distribución de todos los aportes en $\xi=0.8$.

ser reducidas mediante los esquemas integrales.

- En la formulación integral para procesos RDC, la función de Green es la encargada de

describir los fenómenos difusivos-convectivos en todo el dominio espacial. Por lo tanto, es posible identificar como influyen los fenómenos de transporte sobre las fronteras y en los procesos reactivos.

2.4. Sistemas reacción-difusión bidimensionales

Debido a la gran cantidad de variables que describen los fenómenos físicos reales, los modelos matemáticos consideran simplificaciones que facilitan su estudio. Una de las consideraciones más comunes es que los procesos importantes se efectúan en una sola dirección. Sin embargo, muchos procesos pueden exhibir formación de patrones espaciales, por lo que los modelos unidimensionales no siempre son adecuados para describir tales comportamientos. En ese sentido, es necesario hacer uso de modelos que consideren dos o las tres dimensiones espaciales. Por ejemplo, en reacciones químicas autocatalíticas, reactores tubulares, oscilaciones intracelulares de calcio, medios excitables, dinámica de poblaciones, entre otros (Gray y Scott, 1990; Colin y Balakotaiah, 1994; Goldberter, 1996; Balakotaiah y col., 1999; Murray, 2001; Shuster y col., 2002, Malchow y col., 2008). En esta parte de la investigación, extendemos los resultados de FEI en una dimensión a sistemas RD bidimensionales. Los esquemas integrales bidimensionales muestran que las FEI en 2D conservan las mismas propiedades que los sistemas en 1 dimensión, tanto en estructura como en desempeño numérico.

2.4.1. FEI para sistemas reacción-difusión bidimensionales

En esta sección se presenta el desarrollo de la formulación integral para sistemas RD en dos dimensiones. Para este fin, se considera la siguiente EDP

$$\frac{\partial u(x, y, t)}{\partial t} = \frac{\partial^2 u(x, y)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u(x, y)}{\partial y^2} - R(u(x, y, t)) \quad (2.76)$$

con su respectiva condición inicial y condiciones de frontera. Si agrupamos la derivada temporal y la fuente, y se define a $Lu(x, y) = \frac{\partial^2 u(x, y)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u(x, y)}{\partial y^2}$, tenemos:

$$Lu(x, y, t) = \Psi(x, y, t) \quad (2.77)$$

donde $\Psi(x, y, t) = \frac{\partial u(x, y, t)}{\partial t} + R(u(x, y, t))$. Ahora si se introduce la función $G(x_0, y_0, x, y)$ y se integra por partes, obtenemos (Greenberg, 1971)

$$\int_a^L \int_a^H G(x_0, y_0, x, y) Lu(x_0, y_0, t) dy_0 dx_0 =$$

$$\begin{aligned}
&= \int_a^L \int_a^H u(x_0, y_0, t) L^* G(x_0, y_0, x, y) dy_0 dx_0 \\
&\quad + \int_a^H \left[G(x_0, y_0, x, y) \frac{\partial u(x_0, y_0, t)}{\partial x_0} - \frac{\partial G(x_0, y_0, x, y)}{\partial x_0} u(x_0, y_0, t) \right]_a^L dy_0 \\
&\quad + \int_a^L \left[G(x_0, y_0, x, y) \frac{\partial u(x_0, y_0, t)}{\partial y_0} - \frac{\partial G(x_0, y_0, x, y)}{\partial y_0} u(x_0, y_0, t) \right]_a^H dx_0
\end{aligned} \tag{2.78}$$

La Ec. (2.78) es la versión bidimensional de la fórmula de Green, donde L^* es el operador adjunto asociado con L . El Laplaciano ($Lu(x, y, t)$) es un operador auto-adjunto (Haberman, 2004). Substituyendo la Ec. (2.77) en (2.78), obtenemos

$$\begin{aligned}
&\int_a^L \int_a^H G(x_0, y_0, x, y) \Psi(x, y, t) dy_0 dx_0 = \\
&= \int_a^L \int_a^H u(x_0, y_0, t) L^* G(x_0, y_0, x, y) dy_0 dx_0 \\
&\quad + \int_a^H \left[G(x_0, y_0, x, y) \frac{\partial u(x_0, y_0, t)}{\partial x_0} - \frac{\partial G(x_0, y_0, x, y)}{\partial x_0} u(x_0, y_0, t) \right]_a^L dy_0 \\
&\quad + \int_a^L \left[G(x_0, y_0, x, y) \frac{\partial u(x_0, y_0, t)}{\partial y_0} - \frac{\partial G(x_0, y_0, x, y)}{\partial y_0} u(x_0, y_0, t) \right]_a^H dx_0
\end{aligned} \tag{2.79}$$

Por otro lado, el problema de valor a la frontera para $G(x_0, y_0, x, y)$ está dado por

$$L^* G(x_0, y_0, x, y) = \delta(x_0 - x) \delta(y_0 - y) \tag{2.80}$$

donde $\delta(x_0 - x)$ y $\delta(y_0 - y)$ son funciones delta de Dirac. Las condiciones de frontera de la Ec. (2.80) son las correspondientes condiciones de frontera homogéneas del problema original. Con base a la propiedad de filtración de la función delta de Dirac, $\int_a^L \int_a^H u(x_0, y_0) \delta(x_0 - x) \delta(y_0 - y) dy_0 dx_0 = u(x, y)$ (Greenberg, 1971), la Ec. (2.79) se reduce a

$$\begin{aligned}
u(x, y, t) &= \int_a^L \int_a^H G(x_0, y_0, x, y) R(u(x_0, y_0, t)) dy_0 dx_0 \\
&\quad + \int_a^L \int_a^H G(x_0, y_0, x, y) \frac{\partial u(x_0, y_0, t)}{\partial t} dy_0 dx_0 \\
&\quad + \int_a^H \left[G(x_0, y_0, x, y) \frac{\partial u(x_0, y_0, t)}{\partial x_0} - \frac{\partial G(x_0, y_0, x, y)}{\partial x_0} u(x_0, y_0, t) \right]_a^L dy_0 \\
&\quad + \int_a^L \left[G(x_0, y_0, x, y) \frac{\partial u(x_0, y_0, t)}{\partial y_0} - \frac{\partial G(x_0, y_0, x, y)}{\partial y_0} u(x_0, y_0, t) \right]_a^H dx_0
\end{aligned} \tag{2.81}$$

Como en el caso unidimensional, es posible observar de la Ec. (2.81) que el perfil $u(x, y, t)$ va a depender de tres términos. El primer término es la doble integral que describe como la función

de Green propaga la fuente a través de todo el dominio (para ambas direcciones espaciales). La segunda doble integral es el término de acumulación y describe cómo evoluciona la parte dinámica del proceso. El tercer y cuarto términos son integrales de línea que describen el aporte de las fronteras en las direcciones x y y .

Los términos que describen el aporte en las fronteras se determinan mediante la evaluación de las condiciones de frontera del problema original y del problema asociado $G(x_0, y_0, x, y)$. Nótese que, si las condiciones de frontera del problema original son homogéneas, no hay aporte en la frontera y el perfil $u(x, y, t)$ sólo depende del aporte de la fuente y de la acumulación. Para determinar el perfil $u(x, y, t)$, es necesario contar con la expresión de la función de Green bidimensional, $G(x_0, y_0, x, y)$, que será calculada en la siguiente sección.

2.4.2. Función de Green bidimensional

En la literatura se han reportado diversos métodos para la obtención de la función de Green bidimensional, por ejemplo el método de separación de variables (Ozisk, 1980), método de las imágenes (Greenberg, 1971), expansión de funciones propias (Haberman, 2004), e incluso empleando métodos numéricos (Mansur y col., 2009). Aquí se calcula la función de Green mediante el método de expansión de funciones propias. Para emplear este método es necesario identificar el problema de Sturm-Liouville asociado y obtener sus respectivas funciones y valores propios. Como el cálculo de $G(x_0, y_0, x, y)$ depende directamente de las condiciones de frontera del problema original, se abordan dos casos: condiciones de frontera tipo Dirichlet y mixtas.

Condiciones de frontera tipo Dirichlet

Considerando la Ec. (2.80) con condiciones de frontera tipo Dirichlet, tal que

$$\begin{aligned} x_0 = a \quad G(x_0, y_0, x, y) = 0; \quad x_0 = L \quad G(x_0, y_0, x, y) = 0 \\ y_0 = a \quad G(x_0, y_0, x, y) = 0; \quad y_0 = H \quad G(x_0, y_0, x, y) = 0 \end{aligned} \quad (2.82)$$

Entonces, proponemos la siguiente expansión de funciones propias

$$G(x_0, y_0, x, y) = \sum_{n=1}^{\infty} C_n(y_0) \sin(\lambda_n[x_0 - a]) \quad (2.83)$$

donde $C_n(y_0)$ son funciones no conocidas y los valores propios son:

$$\lambda_n = \frac{n\pi}{L - a}$$

Sustituyendo la Ec. (2.83) en la Ec. (2.80) tenemos

$$\sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{d^2 C_n(y_0)}{dy^2} - \lambda_n C_n(y_0) \right] \sin(\lambda_n[x_0 - a]) = \delta(x_0 - x) \delta(y_0 - y) \quad (2.84)$$

Empleando las propiedades de ortogonalidad de las funciones propias, obtenemos que

$$\frac{d^2 C_n(y_0)}{dy^2} - \lambda_n C_n(y_0) = \frac{2}{L-a} \sin(\lambda_n[x-a]) \delta(y_0 - y) \quad (2.85)$$

Si en la Ec. (2.85), $y_0 \neq y$ tenemos que

$$\frac{d^2 C_n(y_0)}{dy^2} - \lambda_n C_n(y_0) = 0 \quad (2.86)$$

cuya solución es

$$C_n(y_0) = \begin{cases} c_1 \cosh(\lambda_n y_0) + c_2 \sinh(\lambda_n y_0) & \text{si } y_0 < y \\ c_3 \cosh(\lambda_n y_0) + c_4 \sinh(\lambda_n y_0) & \text{si } y_0 \geq y \end{cases} \quad (2.87)$$

Evaluando las condiciones de frontera en y_0 , obtenemos

$$C_n(y_0) = \begin{cases} c_2 \frac{\sinh(\lambda_n[y_0-a])}{\cosh(\lambda_n a)} & \text{si } y_0 < y \\ c_4 \frac{\sinh(\lambda_n[y_0-H])}{\cosh(\lambda_n H)} & \text{si } y_0 \geq y \end{cases} \quad (2.88)$$

Para obtener c_2 y c_4 , necesitamos imponer dos condiciones adicionales. La primera condición surge del hecho de que el perfil $u(x, y)$ es continuo en $y_0 = y$. Entonces

$$C_n(y^+) = C_n(y^-) \quad (2.89)$$

La segunda condición resulta de integrar la Ec. (2.85) con los límites $y_0 = y^+$ y $y_0 = y^-$ para dar

$$\left. \frac{dC_n(y_0)}{dy} \right|_{y_0=y^+} - \left. \frac{dC_n(y_0)}{dy} \right|_{y_0=y^-} = \frac{2}{L-a} \sin(\lambda_n[x-a]) \quad (2.90)$$

Evaluando la Ec. (2.88) en las condiciones dadas por las Ecs. (2.89) y (2.90), tenemos que

$$c_2 = \frac{2}{\lambda_n[L-a]} \frac{\sin(\lambda_n x) \sinh(\lambda_n[y-H]) \cosh(\lambda_n a)}{\sinh(\lambda_n[H-a])} \quad (2.91)$$

$$c_4 = \frac{2}{\lambda_n[L-a]} \frac{\sin(\lambda_n x) \sinh(\lambda_n[y-a]) \cosh(\lambda_n H)}{\sinh(\lambda_n[H-a])} \quad (2.92)$$

sustituyendo las Ecs. (2.91) y (2.92) en (2.88), tenemos

$$C_n(y_0) = \frac{2}{\lambda_n[L-a]} \frac{\sin(\lambda_n[x-a])}{\sinh(\lambda_n[H-a])} \begin{cases} \sinh(\lambda_n[y_0-a]) \sinh(\lambda_n[y-H]) & \text{si } y_0 < y \\ \sinh(\lambda_n[y_0-H]) \sinh(\lambda_n[y-a]) & \text{si } y_0 \geq y \end{cases} \quad (2.93)$$

Finalmente sustituyendo (2.93) en (2.83), tenemos que la función de Green es

$$G(x_0, y_0, x, y) = A_G \begin{cases} \sinh(\lambda_n[y_0-a]) \sinh(\lambda_n[y-H]) & \text{si } y_0 < y \\ \sinh(\lambda_n[y_0-H]) \sinh(\lambda_n[y-a]) & \text{si } y_0 \geq y \end{cases} \quad (2.94)$$

con

$$A_G = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{\lambda_n[L-a]} \frac{\sin(\lambda_n[x_0-a]) \sin(\lambda_n[x-a])}{\sinh(\lambda_n[H-a])}$$

Una de las características de la función de Green es la propiedad de simetría. En la Ec. (2.94) se puede observar que dicha propiedad se cumple en la dirección y como en la dirección x . Sin embargo, la Ec. (2.94) solo considera efectos de propagación en la dirección y . Dado lo anterior se hace necesario el cálculo de otra expresión de la función de Green que considere los efectos de propagación en la dirección x . Para ello, se propone la siguiente expansión de funciones propias

$$G(x_0, y_0, x, y) = \sum_{m=1}^{\infty} C_m(x_0) \sin[\lambda_m(y_0 - a)] \quad (2.95)$$

donde los valores propios son,

$$\lambda_m = \frac{m\pi}{H - a}$$

repetiendo los pasos descritos de la Ec. (2.84) a (2.93), tenemos que la función de Green con simetría en la dirección x es

$$G(x_0, y_0, x, y) = A_G \begin{cases} \sinh(\lambda_m[x_0 - a]) \sinh(\lambda_m[x - L]) & \text{si } x_0 < x \\ \sinh(\lambda_m[x_0 - L]) \sinh(\lambda_m[x - a]) & \text{si } x_0 \geq x \end{cases} \quad (2.96)$$

con

$$A_G = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{2}{\lambda_m[H - a]} \frac{\sin(\lambda_m[y_0 - a]) \sin(\lambda_m[y - a])}{\sinh(\lambda_m[L - a])}$$

Con las Ecs. (2.94) y (2.96) es posible resolver la Ec. (2.76) con condiciones de frontera no homogéneas tipo Dirichlet.

Condiciones de frontera tipo mixtas

Si consideramos la Ec. (2.80) con condiciones de frontera homogéneas tipo mixtas (i.e., Dirichlet, Neumann y Robin), tal que

$$\begin{aligned} y_0 = a \quad \frac{dG(x_0, y_0, x, y)}{dy} = 0; \quad y_0 = H \quad \frac{dG(x_0, y_0, x, y)}{dy} + \beta G(x_0, y_0, x, y) = 0 \\ x_0 = a \quad G(x_0, y_0, x, y) = 0; \quad x_0 = L \quad \frac{dG(x_0, y_0, x, y)}{dx} = 0 \end{aligned} \quad (2.97)$$

donde β es una constante. Si repetimos el procedimiento de la sección anterior podemos determinar que las funciones de Green para condiciones mixtas son

$$G(x_0, y_0, x, y) = A_G \begin{cases} \cosh(\lambda_n[y_0 - a]) [\lambda_n \cosh(\lambda_n[y - H]) + \beta \cosh(\lambda_n[y - H])] & \text{si } y_0 < y \\ \cosh(\lambda_n[y - a]) [\lambda_n \cosh(\lambda_n[y_0 - H]) + \beta \cosh(\lambda_n[y_0 - H])] & \text{si } y_0 \geq y \end{cases} \quad (2.98)$$

con

$$A_G = - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{L - a} \frac{\sin(\lambda_n[x_0 - a]) \sin(\lambda_n[x - a])}{\lambda_n^2 \sinh(\lambda_n[L - a]) + \beta \lambda_n \cosh(\lambda_n[L - a])}$$

donde λ_n son las raíces de

$$\tan(\lambda_n[H - a]) - \frac{\lambda_n}{\beta} = 0$$

y

$$G(x_0, y_0, x, y) = A_G \begin{cases} \cosh(\lambda_m[x - L]) \sinh(\lambda_m[x_0 - a]) & \text{si } x_0 < x \\ \cosh(\lambda_m[x_0 - L]) \sinh(\lambda_m[x - a]) & \text{si } x_0 \geq x \end{cases} \quad (2.99)$$

donde

$$A_G = - \sum_{m=1}^{\infty} \frac{4}{2\lambda_m[H - a] + \sin(2\lambda_m[H - a])} \frac{\cos(\lambda_m[y_0 - a]) \cos(\lambda_m[y - a])}{\cosh(\lambda_m[L - a])}$$

donde $\lambda_m = \frac{(2m-1)\pi}{2(L-a)}$. La Figura 2.17 muestra el efecto de las condiciones de frontera sobre la distribución de la función de Green. Como en el caso unidimensional para condiciones de frontera tipo Dirichlet, la función de Green se hace cero en las fronteras. Mientras que para condiciones de frontera Neumann y Robin la función de Green no desaparece en las fronteras, en el caso de condiciones tipo Robin la trayectoria de la función de Green va a depender del parámetro β . Si $\beta \rightarrow 0$, la condición de frontera tiende a tipo Neumann y si $\beta \rightarrow \infty$ tiende a tipo Dirichlet.

Nótese, que la metodología presentada para el cálculo de la función de Green es simple y cubre los tres tipos de condiciones de frontera más empleadas en procesos en ingeniería química (i.e. tipo Dirichlet, Neumann y Robin). Así que el desarrollo puede extenderse a cualquier combinación en las condiciones de frontera. Las no homogeneidades en las condiciones de frontera son evaluadas directamente en las integrales de línea de la Ec. (2.81).

2.4.3. Resultados numéricos

Para ilustrar los beneficios que trae el uso de los esquemas integrales en la solución de modelos bidimensionales, se consideraron diferentes casos particulares de la Ec. (2.76). Los resultados se compararon contra el esquema de DF y con la correspondiente solución analítica. Como marco de comparación se calculó el error relativo usando la siguiente expresión

$$E_r = \frac{1}{N_x N_y} \sum_{i=1}^{N_x} \sum_{j=1}^{N_y} \frac{|u_{e_{i,j}} - u_{ap_{i,j}}|}{|u_{e_{i,j}}|} \quad (2.100)$$

donde N_x y N_y son el número de nodos en las direcciones x y y , respectivamente; $u_{e_{i,j}}$ es el valor de $u(x, y)$ en el punto $x = x_i$, $y = y_i$ calculados mediante la solución analítica; $u_{ap_{i,j}}$ es el valor de $u(x, y)$ calculados mediante la solución aproximada.

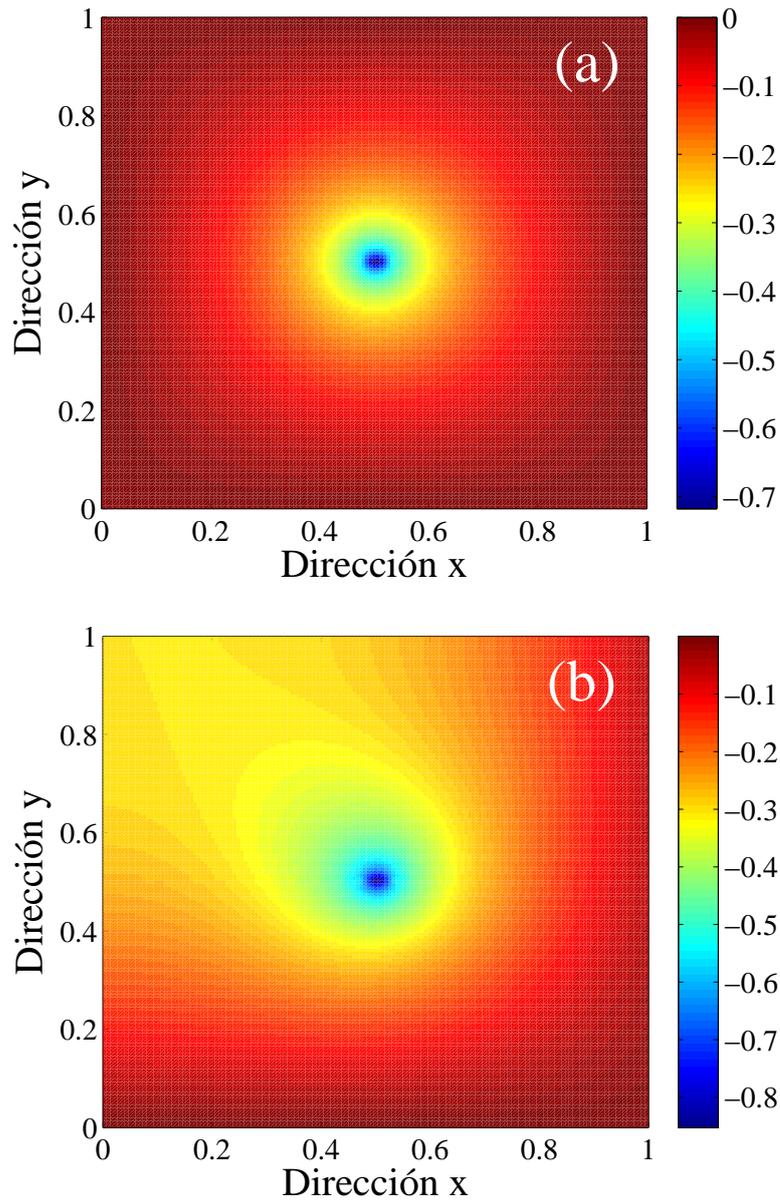


Figura 2.17: Función de Green bidimensional con pulso concentrado en $y = 0.5$ y $x = 0.5$, (a) condiciones de frontera Dirichlet y (b) condiciones de frontera mixtas (Dirichlet, Neumann y Robin) con $Bi = 10.0$.

Ecuación de calor

Considerando la Ec. (2.76) en estado estacionario, con término fuente constante y condiciones de frontera tipo Dirichlet, tenemos

$$\frac{\partial^2 u(x, y)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u(x, y)}{\partial x^2} = \Phi \quad (2.101)$$

$$u(a, y) = u_{x,a}(y) \quad u(L, y) = u_{x,L}(y)$$

$$u(x, a) = u_{y,a}(x) \qquad u(x, H) = u_{y,H}(x) \qquad (2.102)$$

La Ec. (2.101) describe el transporte de calor en una placa rectangular, donde la temperatura en los extremos es constante, los perfiles están dados por las Ecs. (2.102). Para el problema donde no existe fuente de calor y la temperatura en $x = a$ y $x = L$ es cero, la formulación integral está dada por

$$u(x, y) = \int_a^L \frac{\partial G(x_0, a, x, y)}{\partial y_0} u_{y,a}(x_0) dx_0 - \int_a^L \frac{\partial G(x_0, H, x, y)}{\partial y_0} u_{y,H}(x_0) dx_0 \qquad (2.103)$$

y la función de Green bidimensional está dada por la Ec. (2.96). La forma de la ecuación diferencial (i.e. homogénea y con suficientes condiciones homogéneas en la dirección x) permite obtener la solución analítica mediante separación de variables, que es

$$u(x, y) = \sum_{i=1}^N \frac{2(1 - \cos(-i\pi)) \sin(\pi x)}{i\pi \sinh(i\pi)} (u_{y,H} \sinh(i\pi y) - u_{y,a} \sinh(i\pi(y - H))) \qquad (2.104)$$

Para $u(x, a) = 1$, $N_x = N_y$ y $L = H = 1.0$, la Figura 2.18a muestra el error relativo vs. el tamaño de malla para dos valores de la temperatura en $y = H$. En este caso las condiciones de frontera son impuestas (no hay que discretizar derivadas en la frontera), por lo que el orden global de ambos esquemas, DF y FEI exhiben ordenes de aproximación de $O(h^2)$. Los errores relativos son prácticamente iguales, solo se observa una pequeña disminución en los errores de aproximación para FEI cuando la condición de frontera tiene mayor peso, es decir, cuando la temperatura de la frontera $y = H$ crece (Figura 2.18a).

Para ilustrar el efecto de las condiciones de frontera mixtas, la Figura 2.18b muestra los errores relativos para el mismo problema con las condiciones de frontera dadas por las Ec. (2.105). Como en el caso unidimensional la discretización de las condiciones de frontera reducen el orden global de aproximación en el método de DF mientras que las FEI se conservan en $O(h^2)$.

$$\begin{aligned} u(a, y) = u_{x,a}(y) & \qquad \frac{\partial u(L, y)}{\partial x} = 0 \\ \frac{\partial u(x, a)}{\partial y} = 0 & \qquad \frac{\partial u(x, H)}{\partial y} = -Biu(x, H) \end{aligned} \qquad (2.105)$$

Por otro lado si se considera el problema de transporte de calor con una fuente de calor constante (Ec. 2.101) y condiciones de frontera tipo Dirichlet homogéneas, tenemos que la función de Green está dada por la Ec. (2.95) y la ecuación integral es

$$u(x, y) = \int_a^L \int_a^H \Phi G(x_0, y_0, x, y) dy_0 dx_0 \qquad (2.106)$$

y mediante el método de expansión de funciones propias la solución analítica es

$$u(x, y) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4\Phi - 4\Phi \cos(n\pi)}{2n\pi - \sin(n\pi)} \frac{\sin(n\pi x)}{(n\pi)^2} \left[\sinh(n\pi y) \frac{\cosh(n\pi) - 1}{\sinh(n\pi)} - \cosh(n\pi y) + 1 \right] \qquad (2.107)$$

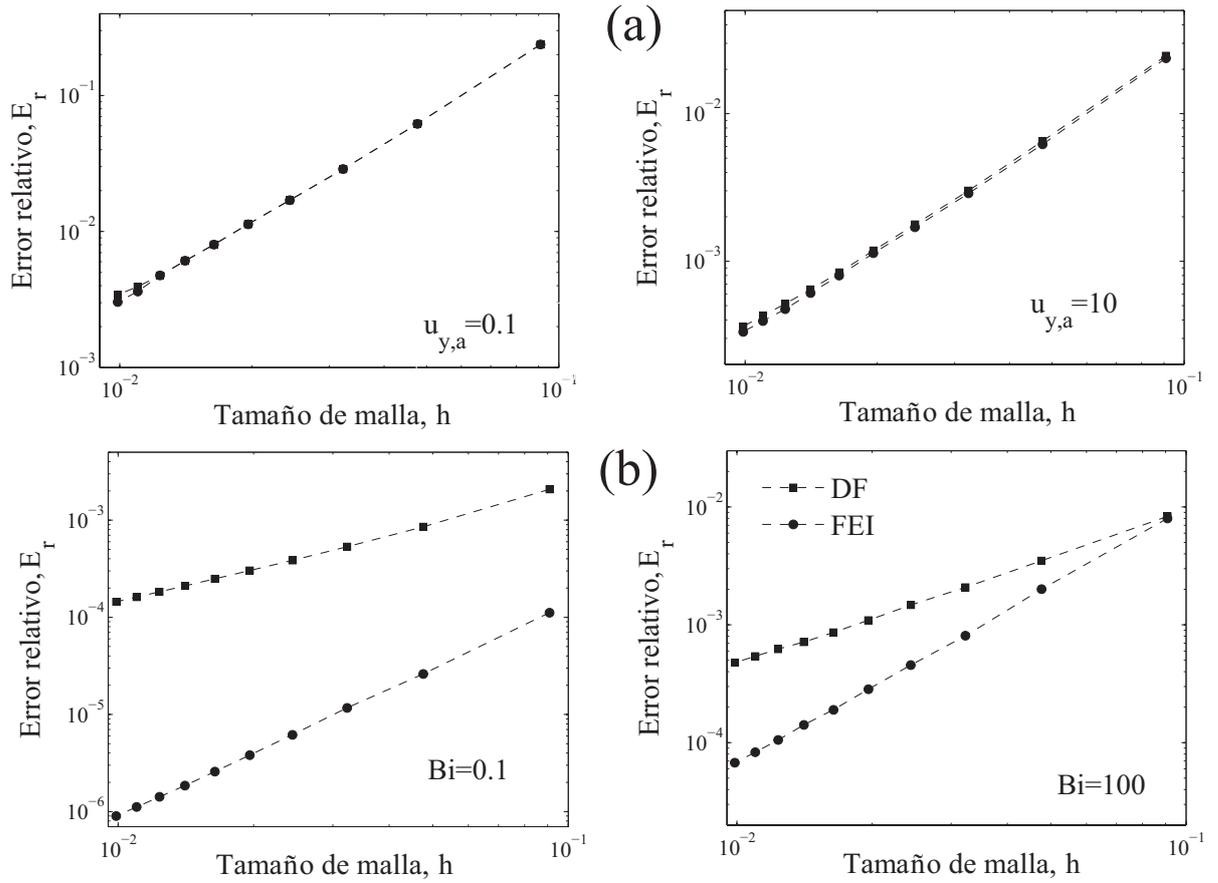


Figura 2.18: Error relativo vs. h , a) condiciones de frontera tipo Dirichlet y b) mixtas.

A pesar de las condiciones tipo Dirichlet, las soluciones aproximadas mediante las FEI muestran menores errores relativos que con DF. Particularmente, cuando $\Phi > 1$ los esquemas numéricos mediante formulaciones integrales presentan menores errores relativos. Por otro lado, en problemas donde no existe fuente de calor los tiempos de cómputo requeridos para la solución numérica de las FEI son menores que DF. Sin embargo, cuando se incorpora el término fuente, las soluciones numéricas mediante DF requieren menores tiempos de cómputo (Tabla 2.4), dado que la función de Green está expresada como una sumatoria y se requiere mayor número de iteraciones su cálculo.

Pastilla catalítica

Para este caso se consideró la Ec. (2.76) con condiciones de frontera dadas por las Ecs. (2.105) y con el término fuente, $R(u(x, y)) = \phi^2 u(x, y)$. Para el cálculo del error relativo, Ec. (2.100), se sustituyó el valor de $u_{e_{i,j}}$ por el obtenido mediante Comsol Multiphysics.

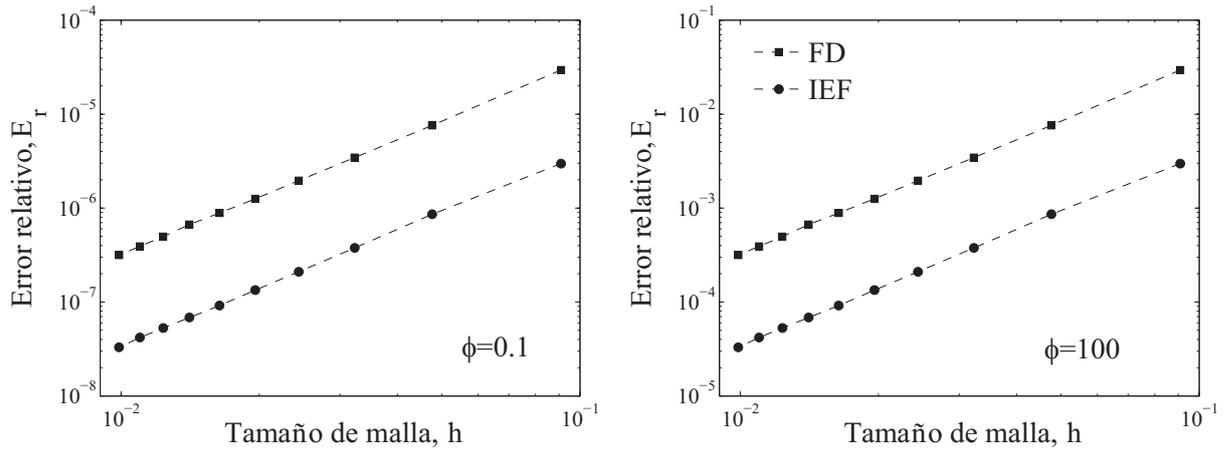


Figura 2.19: Errores relativos para la ecuación de calor con fuente constante.

Bi	$\Phi = 0$		$\Phi \neq 0$		
	FEI	DF	Φ	FEI	DF
0.01	0.7176	1.2948	0.01	2.6160	0.624
0.1	0.7146	1.4352	0.1	2.6165	0.685
1.0	0.7025	1.3416	1.0	2.6628	0.625
10	0.6938	1.0452	10	2.5692	0.689
100	0.7010	0.9360	100	2.4158	0.780

Tabla 2.4: Tiempo de cómputo para la solución numérica de la ecuación de calor.

Para $\phi > 1$ la difusión controla el proceso y si $\phi \rightarrow 0$ la reacción controla el proceso. Para el mismo dominio que los ejemplos anteriores, la Figura 2.20a muestra los errores relativos obtenidos mediante el esquema integral y DF a Bi constante y dos valores de ϕ . Como en los casos anteriores los errores relativos calculados mediante FEI son menores que los obtenidos mediante DF hasta en 2 órdenes de magnitud. Así mismo, se puede observar que el esquema FEI presenta menores errores relativos a medida que el proceso es controlado por la reacción química. Resultados similares son obtenidos para una cinética de segundo orden, $R(u(x, y)) = \phi^2 u^2(x, y)$, lo que indica que el método integral es una buena alternativa para la solución numérica de EDP en 2D lineales o no lineales.

De acuerdo a los resultados obtenidos, se hacen los siguientes comentarios:

- La fórmula de Green puede ser extendida a sistemas con más de una dimensión (i.e., 2D)

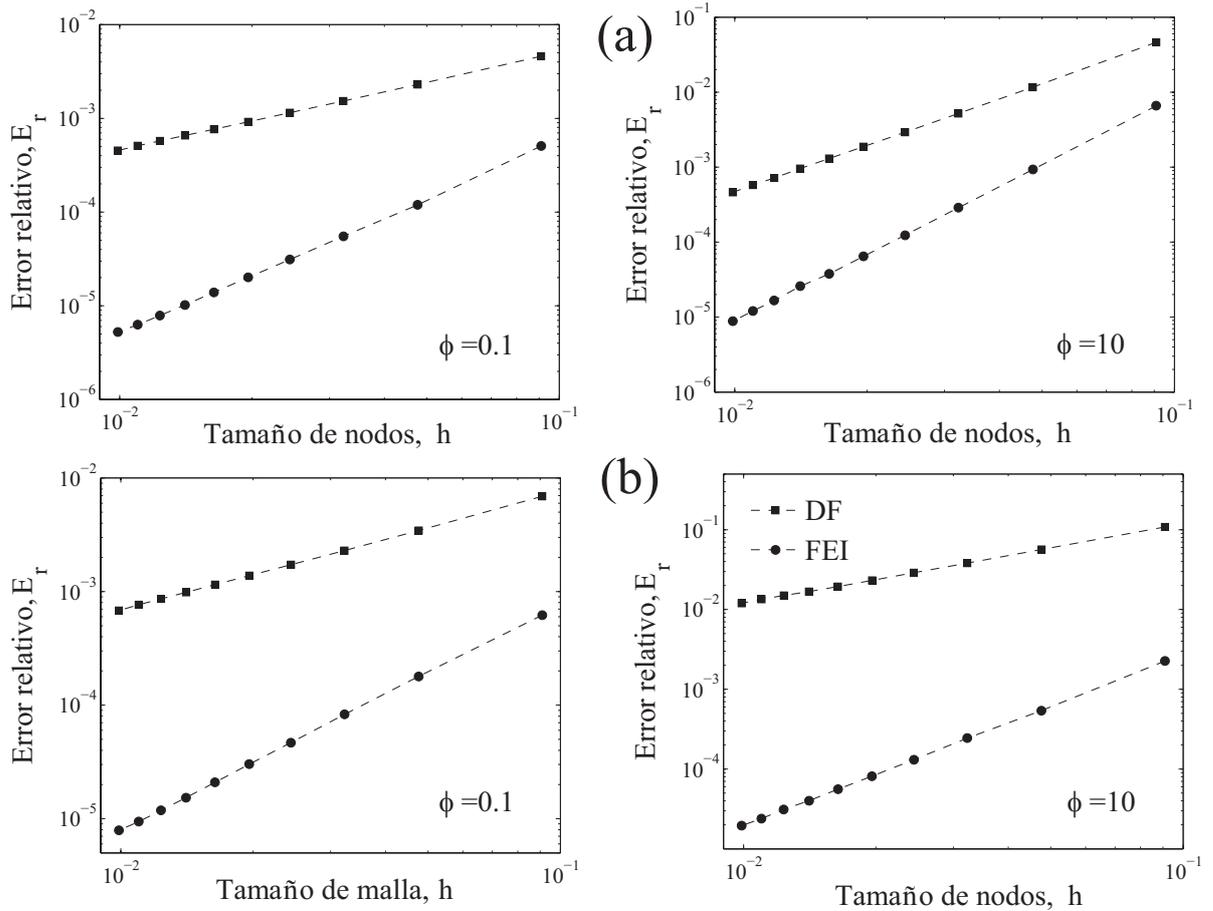


Figura 2.20: Errores relativos para la pastilla catalítica para dos valores de ϕ , a) cinética de primer y b) segundo orden.

(Haberman, 2004). La diferencia radica en la técnica para el cálculo de las funciones de Green y que en sistemas en 2D surgen funciones de Green para cada dirección espacial.

- La ecuación integral bidimensional tiene la misma estructura matemática que la formulación integral unidimensional, así que los métodos de discretización y aproximación numérica son análogos.
- Para problemas donde no existe fuente las simulaciones numéricas muestran que las FEI 2D proveen esquemas numéricos con ordenes de aproximación de $O(h^2)$ y con tiempos de computo menores que los esquemas clásicos de DF. Por otro lado, en problemas con término fuente los órdenes de aproximación se conservan ($O(h^2)$), sin embargo, los tiempo de computo incrementan debido a que las funciones de Green son expresadas mediante sumatorias.

- Siguiendo la metodología arriba descrita es posible obtener formulaciones integrales para sistemas RDC bidimensionales. Sin embargo, debido a que no existen metodologías analíticas para la solución de problemas RDC bidimensionales homogéneos, el cálculo de la función de Green es más complejo. Para el tratamiento de problemas RDC bidimensionales es posible emplear técnicas de aproximación numérica para obtener la función de Green correspondiente (Mansur y col., 2009).

2.5. Comentarios finales

En esta parte del trabajo se demostró que las formulaciones de ecuaciones integrales son una metodología sistemática para la solución de problemas reacción-transporte. Se planteó y se desarrolló el esquema integral para un sistema reacción-transporte general con el cual se resolvieron diferentes casos típicos que surgen en ingeniería química (i.e., pastillas catalíticas con coeficiente de difusión variable en coordenadas generalizadas, reactores y bioreactores tubulares). Bajo las mismas ideas, los resultados obtenidos se extendieron a sistemas reacción-difusión bidimensionales. El desarrollo presentado muestra que la función de Green es parte central de los esquemas integrales, ya que, dada la geometría del sistema es la que describe cómo se lleva a cabo la distribución espacial de los fenómenos de transporte involucrados.

Uno de los aspectos más importantes de los esquemas integrales es que permite identificar la evolución temporal de las contribuciones individuales, lo que puede proporcionar un mejor panorama en la explicación de los fenómenos físicos involucrados. Al mismo tiempo está característica de las FEI pueden conducir a mejores desarrollos de los modelos matemáticos.

Además de ser una metodología sistemática, las FEI no requieren de la discretización de las condiciones de frontera ya que son incorporadas directamente. Esto provee al método ordenes de aproximación globales de $O(h^2)$ para cualquier condición que pueda surgir en problemas reacción-transporte. En general, las simulaciones numéricas muestran que las FEI exhiben mejor desempeño numérico tanto en órdenes de aproximación como en tiempos de cómputo que los obtenidos mediante esquemas clásicos de DF.

Capítulo 3

Diferencias Finitas a partir de Formulaciones Integrales

3.1. Diferencias finitas no estándar

Como se ha mencionado en la introducción, una de las técnicas tradicionales más usadas para la solución aproximada de problemas descritos por EDP son los esquemas de DF. El método de DF surge a finales de la década de los 20 con el trabajo de Courant y col., (1928) sobre las soluciones aproximadas de problemas de la física matemática, donde para la ecuación de onda se propone la primera aproximación de las diferencias finitas y se expone la condición necesaria para la convergencia del método numérico, llamada condición de Courant-Friedrichs-Lewy (CFL). Posteriormente, se desarrolló el análisis de error para problemas elípticos por Gershgorin (1930), cuyo trabajo se basó en el principio del máximo de la ecuación de Laplace. Este enfoque fue retomado en la década de los 60 para el tratamiento de ecuaciones elípticas mediante diversos esquemas de diferencias (Thomee, 1999).

La teoría general del esquema diferencias finitas para ecuaciones parabólicas se desarrolló en las décadas de los 50 y 60, cuando el concepto de estabilidad fue explorado mediante el teorema de equivalencia de Lax (Lax y Ritzmyer, 1956) y los lemas de la matriz de Kreiss (Kreiss, 1968). La teoría de estabilidad y convergencia en los esquemas de DF se expandieron a problemas de ecuaciones hiperbólicas. En la actualidad el método de diferencias finitas sigue desempeñando un papel dominante en la solución de EDP. Sin embargo, debido a la forma de obtención de los esquemas de diferencias, los modelos discretos resultantes de sustituir los operadores diferenciales por ecuaciones en diferencias no son únicos. Lo que nos conduce a la pregunta ¿cuál de los esquemas en DF estándar debe ser utilizado para obtener soluciones numéricas para una ecuación

diferencial específica?, otro problema es la relación entre las soluciones de un determinado modelo discreto y la solución exacta de la ecuación diferencial correspondiente. Dichas soluciones pueden no ser equivalentes debido al surgimiento de posibles inestabilidades (Mickens 1994). Una vez que un modelo discreto se selecciona, el cálculo de una solución numérica requiere la elección de parámetros adicionales a la ecuación diferencial, tales como, el tamaño de la malla y el paso de integración.

En problemas de ciencias e ingeniería, el paso de integración debe escogerse de manera particular de tal forma que los fenómenos físicos de interés se puedan resolver en la escala adecuada. Por ejemplo, supongamos que se está interesado en el análisis de fenómenos a tiempos largos o en el comportamiento asintótico de la solución, si escogemos tamaños de integración relativamente grandes puede ser que existan inestabilidades numéricas (Mickens 1994). Se dice que un sistema tiene inestabilidades cuando la solución del sistema discreto no converge a cualquier solución de la ecuación diferencial. Motivado por la aparición de inestabilidades numéricas en los esquemas estándar de DF, Mickens (1989) propone una variante al esquema de diferencias finitas tradicionales, la cual es llamada diferencias finitas no estándar (DFNE). Para la adecuada discretización de las ecuaciones diferenciales mediante DFNE es necesario seguir las siguientes reglas:

- Los órdenes de las derivadas discretas debe ser exactamente igual a los órdenes de las correspondientes derivadas de las ecuaciones diferenciales.
- Las funciones de los denominadores para las derivadas discretas, en general deben ser expresadas en términos de funciones más complicadas que los tamaños de paso usados en los esquemas de DF convencionales. Por ejemplo, para una derivada de primer orden se sustituye a h por $e^{\frac{\lambda h-1}{\lambda}}$, donde h es la distancia entre los nodos en la malla y λ es una constante. Las funciones de los denominadores generalmente son obtenidas a partir de las soluciones analíticas de ciertas ecuaciones diferenciales lineales.
- Los términos no lineales, en general deben ser modelados mediante mallas computacionales no locales, esto es, considerando nodos adyacentes al punto evaluado. Por ejemplo, para $f(x_i)$ la función no local es $f(x_{i-1}, x_i, x_{i+1})$.
- Las soluciones de ecuaciones diferenciales especiales deben ser obtenidas mediante esquemas discretos especiales de DF.
- Las soluciones mediante DFNE no deben tener soluciones que no correspondan a las soluciones de las ecuaciones diferenciales.

Guiados de las reglas anteriores es posible construir el esquema de DFNE para la solución numérica de ecuaciones diferenciales. Sin embargo, es esencialmente imposible construir esquemas de DFNE exactos, debido a que para ello es necesario conocer la solución analítica exacta de cada ecuación diferencial. En otras palabras, bajo el panorama antes presentado, solo es posible construir esquemas DFNE exactos para problemas donde las soluciones analíticas están disponibles. La aplicación a problemas sin solución exacta es mediante la incorporación de las funciones de los denominadores obtenidos en problemas simples a problemas complejos y planteando una malla no local en los términos no lineales. Bajo esas ideas, los esquemas de DFNE han sido aplicados a una gran cantidad de ecuaciones diferenciales, por ejemplo, en EDO como la ecuación logística, cúbica, harmónica, Van der Pol, Duffing, así como en EDP como la ecuación de difusión, onda, Boltzman, Burgers-Fisher (Mickens, 1994; 2000), entre otros. Por lo anterior el esquema de DFNE es una herramienta numérica que preserva propiedades de la solución exacta de las EDP, tales como: positividad, propiedades de estabilidad, existencia de diversas soluciones complejas (e.g., ciclos límites, caos). Aunque algunos resultados analíticos y numéricos han mostrado que este tipo de esquemas pueden significar mejoras sobre el esquema tradicional de DF, los esquemas de DFNE están basados en series de Taylor trucadas, soluciones analíticas y reglas Heurísticas. Por otro lado, existen esquemas de diferencias finitas no locales que están basados en aproximaciones de Padé (también pueden ser obtenidos a partir de las series de Taylor), este tipo de esquemas son llamados esquemas compactos de diferencias finitas (CDF). Los esquemas CDF son caracterizados por exhibir ordenes de aproximaciones mayores de 2; dependiendo del orden que se desee obtener es necesario usar más puntos en la malla computacional lo que implica considerar un mayor número de términos en las series (Lele, 1992).

Recientemente, Alvarez-Ramirez y col., (2007, 2009) demostraron que en modelos RD en estado estacionario el esquema de DF puede ser obtenido como un caso particular de las FEI, los esquemas de diferencias finitas basados en formulaciones integrales (DFFI) son un esquema particular de DFNE. Para obtener los esquemas de DFFI primero se propone la descomposición del dominio en N subdominios, resultando N ecuaciones diferenciales, que agrupadas resultan la ecuación diferencial original. Posteriormente, se obtienen las FEI de las N ecuaciones diferenciales y se evalúan sus puntos interiores. Finalmente se discretiza la integral mediante reglas de cuadratura y se evalúan las funciones de Green, las expresiones resultantes son un conjunto de ecuaciones algebraicas que tienen la misma estructura del esquema de DF tradicionales. Alvarez-Ramirez y col., (2007), demostraron que para condiciones de frontera tipo Dirichlet el esquema resultante es idéntico al esquema clásico de DF. Para condiciones a la frontera tipo mixtas (Neumann más Dirichlet) en coordenadas rectangulares, ellos encontraron que en condiciones de frontera tipo

Neumann las FEI incorporan un factor de peso que mejora la aproximación numérica del esquema clásico de DF. Posteriormente muestran que para coordenadas curvilíneas (cilíndricas y esféricas) los factores de peso surgen como efecto de la curvatura. Sin embargo el caso con condiciones a la frontera tipo Robin no fue estudiado y debido a que este tipo de condiciones surgen en una gran cantidad de procesos es de vital importancia su estudio. Por ejemplo, en la superficie de las pastillas catalíticas, las condiciones tipo Robin describen la resistencia al transporte de masa (Aris, 1975), en modelos predador-presa el surgimiento de ondas periódicas que representan mejor las interacciones poblacionales son mejor descritas mediante el uso las condiciones a la frontera tipo Robin (Sherrat, 2008). Por otro lado, en modelos biológicos reacción-difusión con aplicación en el desarrollo de miembros del sistema óseo las condiciones tipo Neumann no describen satisfactoriamente los procesos reales y las condiciones a la frontera tipo Robin son más realistas (Maini y col., 2007). En este sentido, es esencial que el estudio de sistemas reacción-difusión sea ampliado a una variedad de condiciones a la frontera. Así mismo, es de gran importancia el estudio numérico de procesos donde los fenómenos de transporte por convección son importantes así como en sistemas reacción-transporte de alta dimensionalidad (i.e., 2D y 3D).

En este Capítulo se desarrollan esquemas de DFFI para sistemas reacción-transporte descritos por derivadas parciales. Los esquemas resultantes incorporan aproximaciones globales de orden $O(h^2)$ y estructuras no locales en los términos fuente (incluyendo los nodos en la frontera). La propuesta parte de la descomposición del dominio de la formulación integral del problema del valor a la frontera. Para cada subdominio, la ecuación integral correspondiente es forzada a tener un residuo igual a cero dado los puntos en la malla, conduciendo a ecuaciones integro-diferenciales. Diferentes esquemas de diferencias finitas son obtenidos dependiendo del esquema de discretización usado para aproximar la integral sobre cada subdominio, desde el esquema clásico de diferencias finitas hasta esquemas de diferencias finitas con aproximación no local del término reactivo. Se consideran condiciones a la frontera generales, mostrando que el esquema de DFFI incorpora de manera natural los efectos de los nodos en la frontera en la discretización aproximada.

3.2. Esquemas de DFFI para sistemas reacción-difusión

Para el desarrollo de los esquemas de DFFI centraremos el análisis en modelos en coordenadas rectangulares, para ello, consideramos el siguiente sistema de reacción-difusión

$$\frac{\partial u(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial^2 u(x, t)}{\partial x^2} - R(u(x, t)), \quad x \in [a, b] \quad (3.1)$$

con condición inicial y condiciones de frontera generales dadas por las Ecs. (2.2)-(2.4). De acuerdo

con los resultados del Capítulo anterior, la formulación integral de la Ec. (3.1) es

$$u(x, t) = \frac{\partial G(x_b, x)}{\partial z} \frac{\gamma_b}{\beta_b} - \frac{\partial G(x_a, x)}{\partial z} \frac{\gamma_a}{\beta_a} + \int_a^b G(z, x) R(u(z, t)) dz + \int_a^b G(z, x) \frac{\partial u(z, t)}{\partial t} dz \quad (3.2)$$

y de la Ec.(2.36) con $m = 0$, tenemos que la función de Green es

$$G(z, x) = \frac{1}{b - a + \frac{\alpha_b}{\beta_b} - \frac{\alpha_a}{\beta_a}} \begin{cases} \left(z - a - \frac{\alpha_a}{\beta_a} \right) \left(x - b - \frac{\alpha_b}{\beta_b} \right) & \text{si } z < x \\ \left(x - a - \frac{\alpha_a}{\beta_a} \right) \left(z - b - \frac{\alpha_b}{\beta_b} \right) & \text{si } z \geq x \end{cases} \quad (3.3)$$

Las Ecs. (3.2) y (3.3) constituyen la formulación integral del sistema reacción-difusión con condiciones de frontera generales. Siguiendo el desarrollo reportado por Alvarez-Ramirez y col., (2007) para un tamaño de malla equidistante $X_{N+1} = x_0, x_1, x_2, \dots, x_N, x_{N+1}$, donde $x_0 = x_a$ y $x_{N+1} = x_b$ con $h = x_i - x_{i-1}$, consideramos la descomposición parcial del dominio $D = [a, b]$ en $D_i = [x_{i-1}, x_{i+1}]$, $i = 1, \dots, N$ (ver Figura 3.1). La descomposición es aplicada al problema de valor a la frontera (3.1), obteniendo el siguiente problema

$$\frac{\partial^2 u(x, t)}{\partial x^2} = \Psi(x, t) \quad (3.4)$$

donde $\Psi(x, t) = \frac{\partial u(x, t)}{\partial t} + R(u(x, t))$ y con condiciones de frontera en cada subdominio dadas por

$$\begin{aligned} \text{para } D_1 & \quad \alpha_a \frac{\partial u(a, t)}{\partial x} + \beta_a u(a, t) + \gamma_a = 0 \text{ y } u(x_2, t) = u_2(t)|_{D_2} \\ \text{para } D_i & \quad u(x_{i-1}, t) = u_{i-1}(t)|_{D_{i-1}} \text{ y } u(x_{i+1}, t) = u_{i+1}(t)|_{D_{i+1}}, \quad i = 2 \dots N - 1 \\ \text{para } D_N & \quad u(x_{N-1}, t) = u_{N-1}(t)|_{D_{N-1}} \text{ y } \alpha_b \frac{\partial u(b, t)}{\partial x} + \beta_b u(b, t) + \gamma_b = 0 \end{aligned}$$

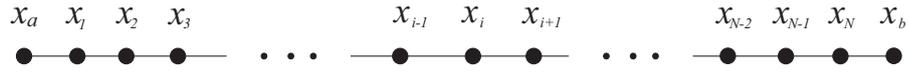
Las condiciones de frontera internas (correspondientes a los nodos internos) están restringidos al dominio al que pertenecen, por ejemplo, para el problema en el dominio D_i la condición de frontera en $x = x_{i-1}$ es $u_{i-1}(t)$ restringido en el dominio D_{i-1} y para $x = x_{i+1}$ es $u_{i+1}(t)$ restringido en el dominio D_{i+1} .

Por simplicidad en la notación y con el objetivo de ilustrar la metodología de obtención de los esquemas de DFFI, aquí solo se presenta el desarrollo para los subdominios internos (i.e., para condiciones de frontera tipo Dirichlet). Los detalles del desarrollo para los nodos en las fronteras se muestran en el Apéndice A.1. En ese sentido, de la Ec. (3.2) tenemos que la formulación integral para cada subdominio interno ($i = 2, \dots, N - 1$) de la ecuación diferencial (3.4) es

$$u(x, t) = -\frac{\partial G_i(x_{i+1}, x)}{\partial z} u_{i+1}(t) + \frac{\partial G_i(x_{i-1}, x)}{\partial z} u_{i-1}(t) + \int_{x_{i-1}}^{x_{i+1}} G_i(z, x) \Psi(z, t) dz \quad (3.5)$$

y de la Ec. (3.3) se obtienen las funciones de Green correspondientes,

$$G_i(z, x) = \frac{1}{x_{i+1} - x_{i-1}} \begin{cases} (z - x_{i-1})(x - x_{i+1}) & \text{si } z < x \\ (z - x_{i+1})(x - x_{i-1}) & \text{si } z \geq x \end{cases} \quad (3.6)$$



DESCOMPOSICIÓN DEL DOMINIO

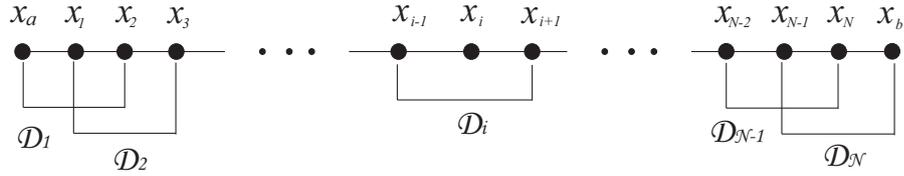


Figura 3.1: Descomposición del dominio del sistema (3.1).

Si las Ecs. (3.5) son evaluadas en su punto interior x_i , en cada subdominio D_i , se obtienen las siguientes expresiones

$$u_i(t) = \frac{1}{2}u_{i-1}(t) + \frac{1}{2}u_{i+1}(t) + \int_{x_{i-1}}^{x_{i+1}} G_i(z, x)\Psi(z, t)dz \quad (3.7)$$

Para resolver las Ecs. (3.7) es necesario discretizar las integrales mediante reglas de cuadratura. Dependiendo del esquema que se utilice para aproximar la integral, podemos obtener diferentes soluciones aproximadas de $u(x, t)$.

3.2.1. Esquema local de diferencias finitas

Si consideramos la aplicación de la regla del trapecio basada en tres puntos equidistantes $[x_{i-1}, x_i, x_{i+1}]$ se pueden aproximar las integrales como

$$\int_{x_{i-1}}^{x_{i+1}} G_i(z, x)\Psi(z, t)dz \approx -\frac{1}{2}h^2\Psi_i(t) \quad (3.8)$$

Sustituyendo las Ecs. (3.8) en las Ecs. (3.7), tenemos

$$u_i(t) = -\frac{1}{2}h^2\Psi_i(t) + \frac{1}{2}u_{i-1}(t) + \frac{1}{2}u_{i+1}(t) \quad (3.9)$$

Si rearrreglamos las Ecs. (3.9) obtenemos el siguiente sistema

$$\Psi_i(t) = \frac{u_{i+1}(t) - 2u_i(t) + u_{i-1}(t)}{h^2} \quad (3.10)$$

Seguendo la metodología planteada arriba es posible obtener el esquema en diferencias para los subdominios D_1 y D_N , completando así el esquema de DFFI locales para la Ec. (3.1), como

$$\begin{aligned}\Psi_1(t) &= \frac{w_{1,1}u_2(t) - w_{2,1}u_1(t) - w_{1,0}\frac{\gamma_a}{\beta_a}}{h^2} \\ \Psi_i(t) &= \frac{u_{i+1}(t) - 2u_i(t) + u_{i-1}(t)}{h^2}, \quad i = 2, \dots, N-1 \\ \Psi_N(t) &= \frac{-g_{1,0}\frac{\gamma_b}{\beta_b} - g_{2,1}u_N(t) + g_{1,1}u_{N-1}(t)}{h^2}\end{aligned}\tag{3.11}$$

donde

$$w_{i,j} = \frac{ih - j\frac{\alpha_a}{\beta_a}}{h - \frac{3}{2}\frac{\alpha_a}{\beta_a}} \quad \text{y} \quad g_{i,j} = \frac{ih + j\frac{\alpha_b}{\beta_b}}{h + \frac{3}{2}\frac{\alpha_b}{\beta_b}}$$

Los detalles de los desarrollos pueden verse en el Apéndice A.1. Nótese que, la Ec. (3.11) tiene la misma estructura que el esquema de diferencias finitas tradicionales, Ec. (2.24). Sin embargo, las ecuaciones correspondientes a la frontera, en $x = x_1$ y $x = x_N$ los factores $w_{i,j}$ y $g_{i,j}$ también afectan a los nodos x_2 y x_{N-1} . Mientras que el esquema clásico de DF dichos parámetros sólo afectan hasta x_1 y x_N . Las condiciones de frontera tipo Neumann y Dirichlet pueden ser obtenidas como un caso límite de las condiciones tipo Robin en (3.11).

3.2.2. Esquema no local de diferencias finitas

De acuerdo con Mickens, (1999) y Anguelov y col., (2005) podemos obtener mejores resultados si se usa una aproximación no local para las funciones no lineales $R(u(x, t))$, es decir, empleando información de los nodos adyacentes al punto evaluado en el término fuente o reactivo. Esto es, la aproximación del término de reacción $R(u(x, t))$ a $x = x_i$ involucra no solo el punto evaluado $R(u(x_i, t))$, sino también a los términos vecinos $R(u(x_{i-1}, t))$ y $R(u(x_{i+1}, t))$. En el apartado anterior se demostró que discretizando las integrales de las Ecs. (3.7) mediante la regla del trapecio se recupera un esquema de DFNE con término fuente local. Con el objetivo de obtener esquemas de diferencias no locales (DFNL), se consideran las Ecs. (3.7) y se descomponen las integrales en los intervalos $[x_{i-1}, x_i]$ y $[x_i, x_{i+1}]$, $i = 2, \dots, N-1$, es decir

$$\int_{x_{i-1}}^{x_{i+1}} G_i(z, x)\Psi(x, t)dz = \int_{x_{i-1}}^{x_i} G_i(z, x)\Psi(x, t)dz + \int_{x_i}^{x_{i+1}} G_i(z, x)\Psi(x, t)dz\tag{3.12}$$

En las Ecs. (3.12) se observa que para $z \in [x_{i-1}, x_i]$ únicamente están disponibles los valores en la frontera $\Psi(x_{i-1}, t)$ y $\Psi(x_i, t)$, así que para conocer el valor de $\Psi(z, t)$ en cualquier valor de z se propone la siguiente aproximación lineal

$$\Psi(z, t) = \Psi_{i-1}(t) + \frac{\Psi_i(t) - \Psi_{i-1}(t)}{h}(z - x_{i-1})\tag{3.13}$$

donde $\Psi_i(t) = \Psi(x_i, t)$. Sustituyendo la correspondiente función de Green, la primera integral del lado derecho en la Ec. (3.12) toma la forma

$$\int_{x_{i-1}}^{x_i} G_i(z, x) \Psi(z, t) dz \approx \int_{x_{i-1}}^{x_i} \frac{(z - x_{i-1})(x - x_{i+1})}{x_{i+1} - x_{i-1}} \left[\Psi_{i-1}(t) + \frac{\Psi_i(t) - \Psi_{i-1}(t)}{h} (z - x_{i-1}) \right] dz \quad (3.14)$$

Evaluando la integral (3.14) en $x = x_i$ e integrando, se obtiene

$$\int_{x_{i-1}}^{x_i} G_i(z, x) \Psi(z, t) dz \approx -\frac{h^2}{12} \Psi_{i-1}(t) - \frac{h^2}{6} \Psi_i(t) \quad (3.15)$$

Haciendo lo mismo para la integral en el dominio $z \in [x_i, x_{i+1}]$, tenemos

$$\int_{x_i}^{x_{i+1}} G_i(z, x) \Psi(z, t) dz \approx -\frac{h^2}{2} \left[\frac{1}{6} \Psi_{i-1}(t) + \frac{2}{3} \Psi_i(t) + \frac{1}{6} \Psi_{i+1}(t) \right] \quad (3.16)$$

Ahora sustituyendo las Ecs. (3.16) en el esquema integral (3.7), se obtiene

$$\frac{1}{6} \Psi_{i+1}(t) + \frac{4}{6} \Psi_i(t) + \frac{1}{6} \Psi_{i-1}(t) = \frac{u_{i+1}(t) - 2u_i(t) + u_{i-1}(t)}{h^2} \quad (3.17)$$

Repetiendo los pasos descritos en las Ecs. (3.12) a (3.17), tenemos que el esquema de DFFI no local para la Ec. (3.1), esta dado por

$$\begin{aligned} w_{1,1} \Psi_2(t) + w_{4,5} \Psi_1(t) + w_{1,3} \Psi_0(t) &= \frac{w_{6,0} \frac{\gamma_a}{\beta_a} - w_{12,6} u_1(t) + w_{6,6} u_2(t)}{h^2} \\ \frac{1}{6} \Psi_{i+1}(t) + \frac{4}{6} \Psi_i(t) + \frac{1}{6} \Psi_{i-1}(t) &= \frac{u_{i+1}(t) - 2u_i(t) + u_{i-1}(t)}{h^2} \\ g_{1,3} \Psi_{N+1}(t) + g_{4,5} \Psi_N(t) + g_{1,1} \Psi_{N-1}(t) &= \frac{g_{6,6} u_{N-1}(t) + g_{12,6} u_N(t) + g_{6,0} \frac{\gamma_b}{\beta_b}}{h^2} \end{aligned} \quad (3.18)$$

donde los factores de peso w y g son

$$w_{i,j} = \frac{\frac{i}{6}h - \frac{j}{6}\frac{\alpha_a}{\beta_a}}{h - \frac{3}{2}\frac{\alpha_a}{\beta_a}} \quad \text{y} \quad g_{i,j} = \frac{\frac{i}{6}h + \frac{j}{6}\frac{\alpha_b}{\beta_b}}{h + \frac{3}{2}\frac{\alpha_b}{\beta_b}}$$

La discretización del operador diferencial espacial en el esquema (3.18) coincide con el esquema no estándar dado por el sistema (3.10). Sin embargo, en el esquema (3.18) se consideran términos no locales para la función $\Psi_i(t)$ (reacción y derivada temporal). Es importante resaltar que, a diferencia de los esquemas no locales propuestos por Mickens, (1994), el esquema propuesto no hace uso de reglas Heurísticas para la aproximación no local de los términos de reacción y de acumulación. Lo que indica que la metodología propuesta es sistemática y puede ser extendida a diferentes tipos de ecuaciones diferenciales.

Para identificar las diferencias entre el esquema clásico de DF y los esquemas de DFNE, consideramos un problema simétrico de difusión-reacción en una placa plana, sin resistencia al transporte de masa en la superficie (Aris, 1975). Entonces tenemos que los parámetros de la

condiciones de frontera (2.3) y (2.4) son $\alpha_a = \beta_b = 1$, $\beta_a = \gamma_a = \alpha_b = 0$, y $\gamma_b = -u_s$, donde u_s es la concentración en la superficie de la placa. Dado que $\Psi_i(t) = \frac{du_i(t)}{dt} + R(u_i(t))$, los esquemas de diferencias finitas son

- Esquema clásico de DF, Ec. (2.24)

$$\begin{aligned}\frac{du_1(t)}{dt} &= \frac{u_2(t) - u_1(t)}{h^2} - R(u_1(t)) \\ \frac{du_i(t)}{dt} &= \frac{u_{i+1}(t) - 2u_i(t) + u_{i-1}(t)}{h^2} - R(u_i(t)), \quad i = 2, \dots, N-1 \\ \frac{du_N(t)}{dt} &= \frac{u_s - u_N(t) + u_{N-1}(t)}{h^2} - R(u_N(t))\end{aligned}\tag{3.19}$$

- Esquema de DFFI con aproximación local, Ec. (3.10)

$$\begin{aligned}\frac{du_1(t)}{dt} &= \frac{2u_2(t) - u_1(t)}{3h^2} - R(u_1(t)) \\ \frac{du_i(t)}{dt} &= \frac{u_{i+1}(t) - 2u_i(t) + u_{i-1}(t)}{h^2} - R(u_i(t)), \quad i = 2, \dots, N-1 \\ \frac{du_N(t)}{dt} &= \frac{u_s - u_N(t) + u_{N-1}(t)}{h^2} - R(u_N(t))\end{aligned}\tag{3.20}$$

- Esquema de DFFI con aproximación no local, Ec. (3.18)

$$\begin{aligned}\frac{1}{9} \frac{du_2(t)}{dt} + \frac{5}{9} \frac{du_1(t)}{dt} + \frac{3}{9} \frac{du_a(t)}{dt} &= \frac{2u_2(t) - u_1(t)}{3h^2} - \mathcal{R}_1(t) \\ \frac{1}{6} \frac{du_{i+1}(t)}{dt} + \frac{4}{6} \frac{du_i(t)}{dt} + \frac{1}{6} \frac{du_{i-1}(t)}{dt} &= \frac{u_{i+1}(t) - 2u_i(t) + u_{i-1}(t)}{h^2} - \mathcal{R}_i(t), \quad i = 2, \dots, N-1 \\ \frac{4}{6} \frac{du_N(t)}{dt} + \frac{1}{6} \frac{du_{N-1}(t)}{dt} &= \frac{u_s - 2u_N(t) + u_{N-1}(t)}{h^2} - \mathcal{R}_N(t)\end{aligned}\tag{3.21}$$

donde

$$\begin{aligned}\mathcal{R}_1(t) &= \frac{1}{9}R(u_2(t)) + \frac{5}{9}R(u_1(t)) + \frac{3}{9}R(u_0(t)) \\ \mathcal{R}_i(t) &= \frac{1}{6}R(u_{i+1}(t)) + \frac{4}{6}R(u_i(t)) + \frac{1}{6}R(u_{i-1}(t)) \\ \mathcal{R}_N(t) &= \frac{1}{6}R(u_s) + \frac{4}{6}R(u_N(t)) + \frac{1}{6}R(u_{N-1}(t))\end{aligned}$$

Para condiciones de frontera tipo Dirichlet los esquemas de DFFI locales coinciden con los esquemas clásicos de DF. Sin embargo para condiciones tipo Neumann surge el factor $2/3$ en la discretización del operador diferencial espacial, este resultado coincide con el reportado en Alvarez-Ramirez y col., (2007), donde se muestra en base a simulaciones numéricas los beneficios de este factor de ponderación. En el esquema de DFFI no local, además de incorporar el factor $2/3$, distribuye el aporte de la acumulación y la reacción química entre nodos vecinos. Con base a lo anterior se puede comentar lo siguiente:

- a) Los esquemas de DF y DFFI locales consideran el aporte de la reacción química en forma local, esto es, para un punto específico $x = x_i$ la reacción química solo es evaluada en ese punto.
- b) Para evaluar el aporte de la reacción química en un punto x_i dado, la aproximación mediante el esquema de DFFI no local requiere de la evaluación de los nodos adyacentes a x_i (i.e. x_{i+1} y x_{i-1}). Esta distribución se aproxima más a la descripción de los fenómenos físicos, debido a que las reacciones químicas se llevan a cabo mediante interacciones no locales.
- c) Como se describió en el Capítulo 2, las FEI se caracterizan por poseer una estructura matemática que permite visualizar cómo se llevan a cabo las interacciones RT. Dichas características se conservan en los esquemas de DFFI no locales, lo que permite una mejor descripción de los fenómenos físicos involucrados.

Por otro lado, para el problema donde la resistencia al transporte de masa en la superficie es importante, es decir, $\frac{\partial u_b(t)}{\partial t} = -Bi(u_b(t) - u_s)$, los factores $g_{i,j}$ son los encargados de describir los efectos de la resistencia al transporte en la frontera. A diferencia del esquema clásico de DF, DFFI consideran el efecto a la resistencia al transporte hasta el nodo $x = x_{N-1}$. En este caso la propagación de la función de Green depende del Bi . Así como en la ecuación en $x = x_1$, en la ecuación para $x = x_N$ se incorpora el factor de peso $3/2$, pero en este caso aparece como producto del inverso del número de Biot.

3.2.3. Resultados numéricos

En esta sección evaluamos el desempeño numérico de los esquemas DFFI locales y no locales, para ello se considera la Ec. (3.1) en estado estacionario y dinámico con diferentes condiciones de frontera. Los resultados obtenidos son comparados frente a DF tradicionales y a las soluciones analíticas correspondientes.

Estado estacionario

Para este caso, se considera el modelo de una pastilla catalítica dado por la Ec. (3.1) en estado estacionario, es decir, $\frac{\partial u(x,t)}{\partial t} = 0$, una reacción de primer orden $R(u(x)) = \phi^2 u$ y con $x \in [0, 1]$. Como índice de aproximación del error, se calcula el factor de efectividad (η), definido como (Froment y Bischoff, 1990)

$$\eta = \frac{\int_0^1 R(u(x)) dx}{R(u_{bulk})} \quad (3.22)$$

donde $u_{bulk} = 1$ es la concentración normalizada en la fase fluida externa. Para calcular el error de aproximación numérica, se define el error relativo como

$$E_{r,\eta} = \frac{|\eta - \eta_{ap}|}{\eta} \quad (3.23)$$

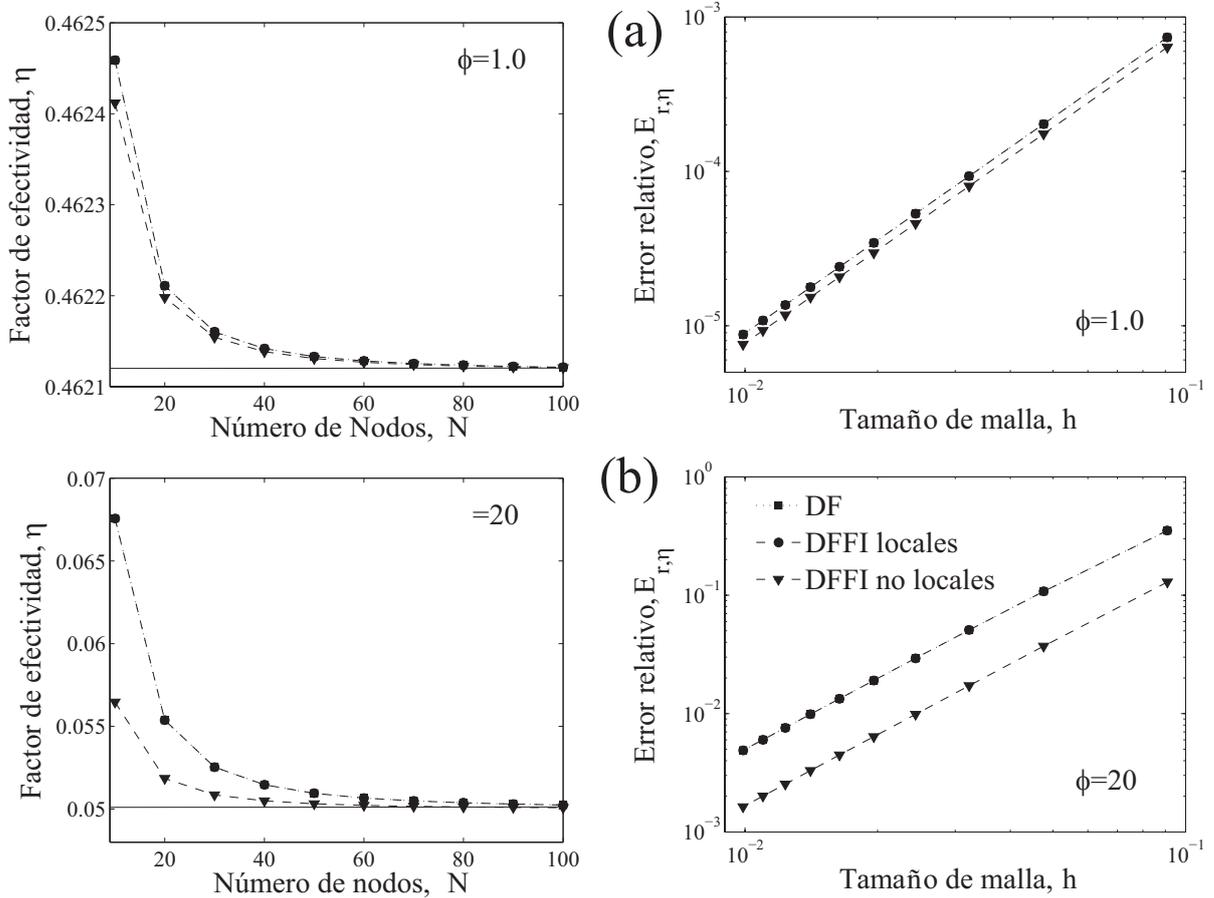


Figura 3.2: Factor de efectividad y error de aproximación para un sistema RD con condiciones de frontera tipo Dirichlet, a) $\phi = 1.0$ y b) $\phi = 20.0$.

donde η_{ap} es una aproximación del factor de efectividad y η es el valor exacto. Para condiciones de frontera tipo Dirichlet ($u(0) = 0$ y $u(1) = 1$), el factor de efectividad en una placa está dado por $\eta = \frac{\tanh(\frac{\phi}{2})}{\phi}$. La Figura 3.2 muestra la comparación del error de aproximación ($E_{r,\eta}$) obtenido con DF y los esquemas de DFFI para dos valores del modulo de Thiele. Para condiciones de frontera tipo Dirichlet, el esquema DFFI locales es igual al esquema clásico de DF, por lo que los errores relativos son idénticos. Mientras que el esquema DFFI no local muestra mejor desempeño numérico que DF y DFFI locales, debido a que el término fuente tiene mejor aproximación al usar nodos adyacentes al punto evaluado (Figura 3.2). Este comportamiento se aprecia mejor cuando

$\phi > 1$, es decir, cuando los mecanismos de reacción son más importantes.

Si ahora consideramos el mismo sistema pero con condiciones de frontera tipo mixtas (Neumann más Dirichlet), el factor de efectividad está dado por $\eta = \frac{\tanh(\phi)}{\phi}$. Para condiciones de frontera tipo Neumann en los esquemas de DFFI surge el peso $3/2$ (Alvarez-Ramirez y col., 2007). Los beneficios de este parámetro de ponderación se aprecian cuando el proceso es controlado por la reacción ($\phi < 1$) y cuando $\phi > 1$ los errores de aproximación se aproximan a los obtenidos mediante DF. En la Figura 3.3 se observa el comportamiento antes descrito. Cuando $\phi \gg 1$ los esquemas DFFI no locales conservan menores errores de aproximación que DF al converger más rápido al valor exacto del factor de efectividad.

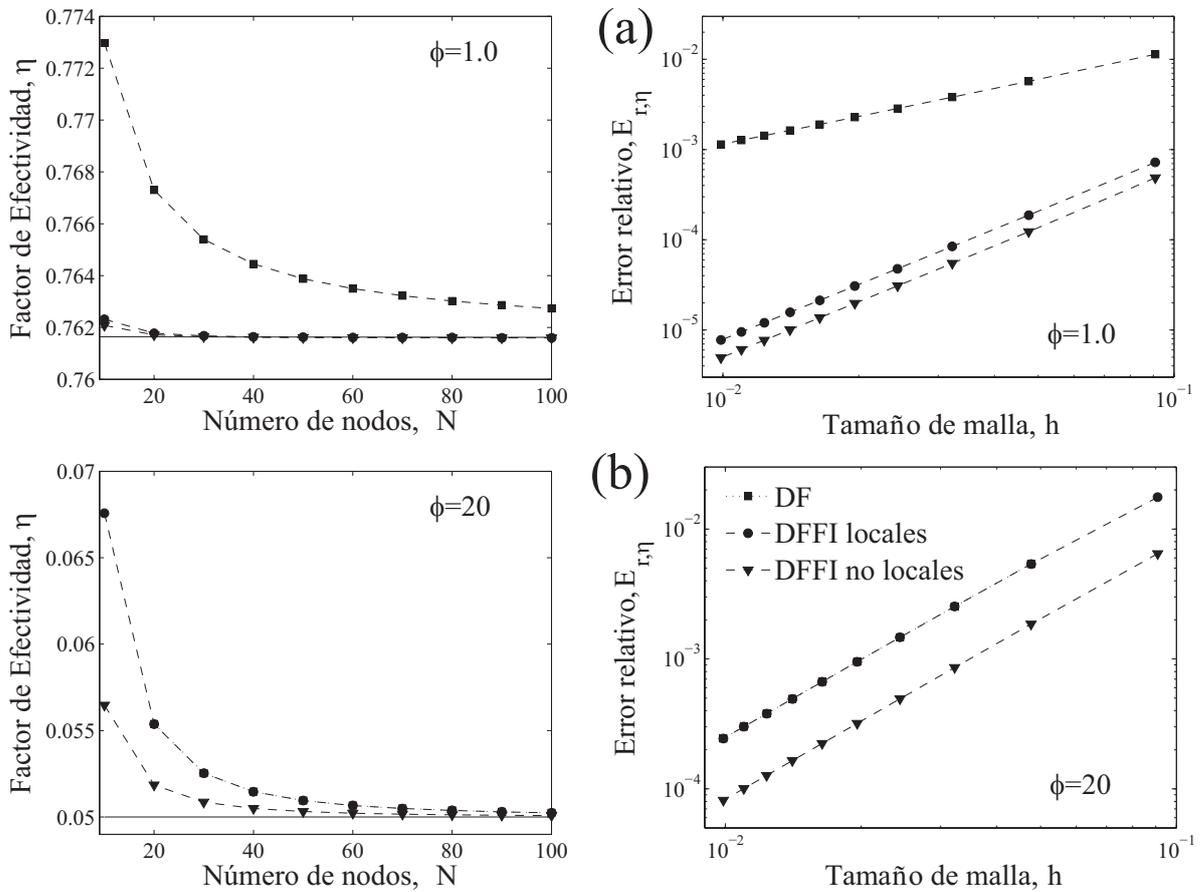


Figura 3.3: Factor de efectividad vs. número de nodos para el sistema RD con condiciones de frontera tipo Mixtas (Neumann más Dirichlet), $\frac{du(0)}{dx} = 0$ y $u(1) = 1$, a) $\phi = 1.0$ y b) $\phi = 20.0$

Finalmente, si consideramos condiciones de frontera tipo Neumann mas Robin podemos observar que el error de aproximación de los esquemas de DF dependen directamente de dos

parámetros, ϕ y Bi . La función analítica de η está dada por

$$\eta = \frac{Bi \sinh(\phi)}{Bi\phi \cosh(\phi) + \phi^2 \sinh(\phi)} \quad (3.24)$$

En la Figura 3.4 se muestran los errores relativos calculados mediante los valores del factor de efectividad, donde observa que para diferentes situaciones el esquema de DFFI no local muestra mejor desempeño numérico que DF y DFFI locales. Es importante resaltar que para cualquier tipo de condición de frontera el orden global de aproximación de los esquemas DFFI (local y no local) es $O(h^2)$. Mientras que para DF el orden global para condiciones de frontera Dirichlet es $O(h^2)$ y para condiciones mixtas es $O(h)$.

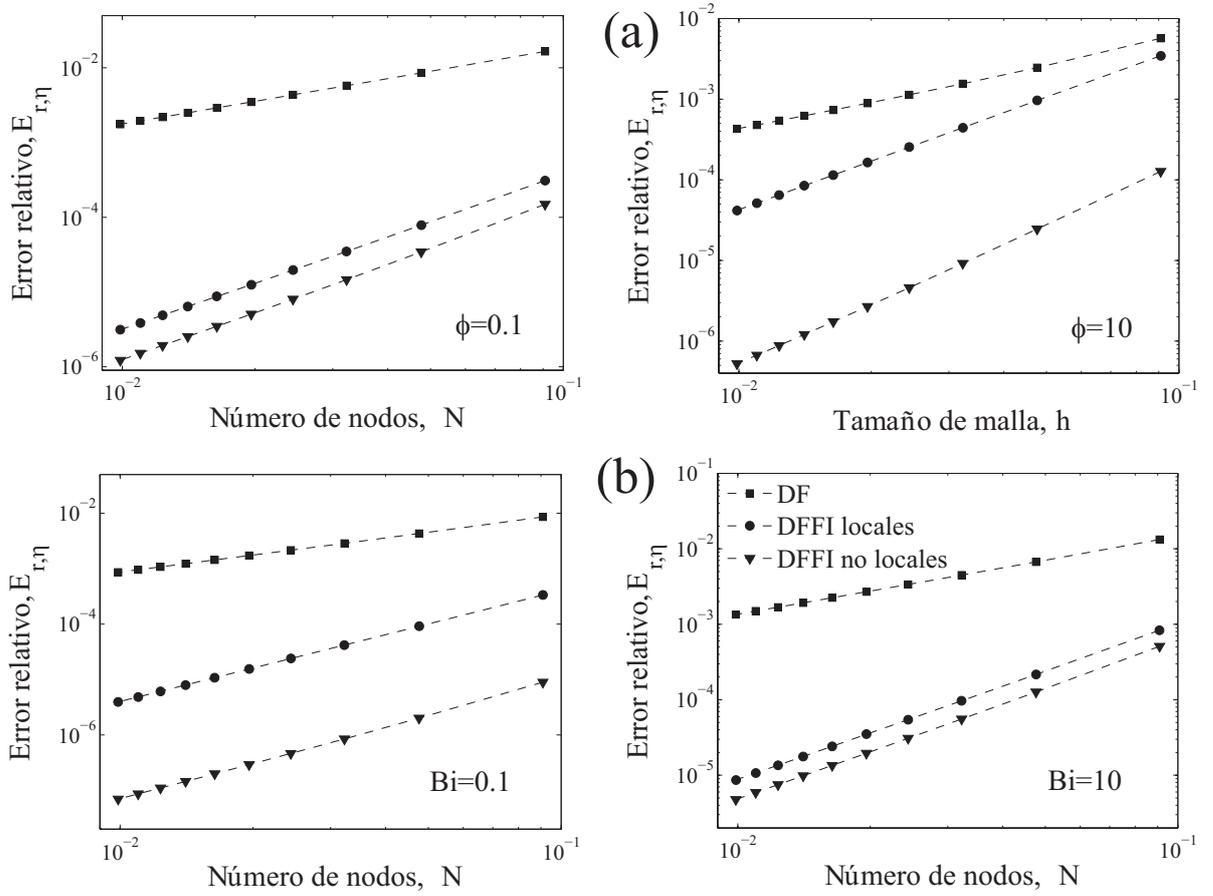
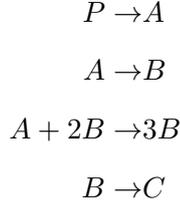


Figura 3.4: E_r con condiciones de frontera Neumann y Robin, $\frac{du(x_a)}{dx} = 0$ y $\frac{du(x_b)}{dx} = -Bi(u(x_b) - u_{bulk})$, a) $\phi = 1.0$ y b) $Bi = 1.0$.

Estado transitorio

En este caso se considera un modelo reacción-difusión con reacción cúbica autocatalítica que sigue la siguiente secuencia de reacciones



y el modelo adimensional que describe la dinámica de los compuestos involucrados está dado por el siguiente conjunto de EDP adimensionales (Gray y Scott, 1990)

$$\frac{\partial u_1}{\partial t} = D \frac{\partial^2 u_1}{\partial x^2} - \rho u_1 \quad (3.25)$$

$$\frac{\partial u_2}{\partial t} = D \frac{\partial^2 u_2}{\partial x^2} - u_1 - u_2 u_3^2 - \kappa u_2 \quad (3.26)$$

$$\frac{\partial u_3}{\partial t} = D \frac{\partial^2 u_3}{\partial x^2} + u_2 u_3^2 + \kappa u_2 - u_3 \quad (3.27)$$

con condiciones de frontera

$$u_1(-1, t) = u_1(1, t) = u_{1,0} \quad (3.28)$$

$$u_2(-1, t) = u_2(1, t) = 0 \quad (3.29)$$

$$u_3(-1, t) = u_3(1, t) = 0 \quad (3.30)$$

y las condiciones iniciales son

$$u_1(x, 0) = 0, \quad u_2(x, 0) = 0 \quad \text{y} \quad u_3(x, 0) = 0 \quad (3.31)$$

donde u_i , $i = 1, 2, 3$ describen la concentración adimensional de P , A y B , respectivamente. Para las simulaciones numéricas se considera el siguiente conjunto de parámetros: $u_{1,0} = 0.9226$, $\rho = 1.0e - 3$, $\kappa = 1.0e - 2$ y $D = 0.05$. El cálculo del error de aproximación esta dado por

$$E_r = \sum_1^{i_{max}} \frac{|u_e(0, t_i) - u_{ap}(0, t_i)|}{u_e(0, t_i)} \quad (3.32)$$

donde $i_{max} = \frac{t_{max}}{\delta t}$ es el máximo número de pasos de integración, $u_{ap}(0, x_i)$ es la aproximación del perfil de concentración en $x = 0$ y $u_e(0, x_i)$ es el perfil de concentración calculado mediante Comsol Multiphysics usando 2000 nodos. Para $N = 50$, la Figura 3.5 muestra los perfiles espacio-temporal de concentración para u_1 , u_2 y u_3 , donde se observan oscilaciones periódicas en los estados u_2 y

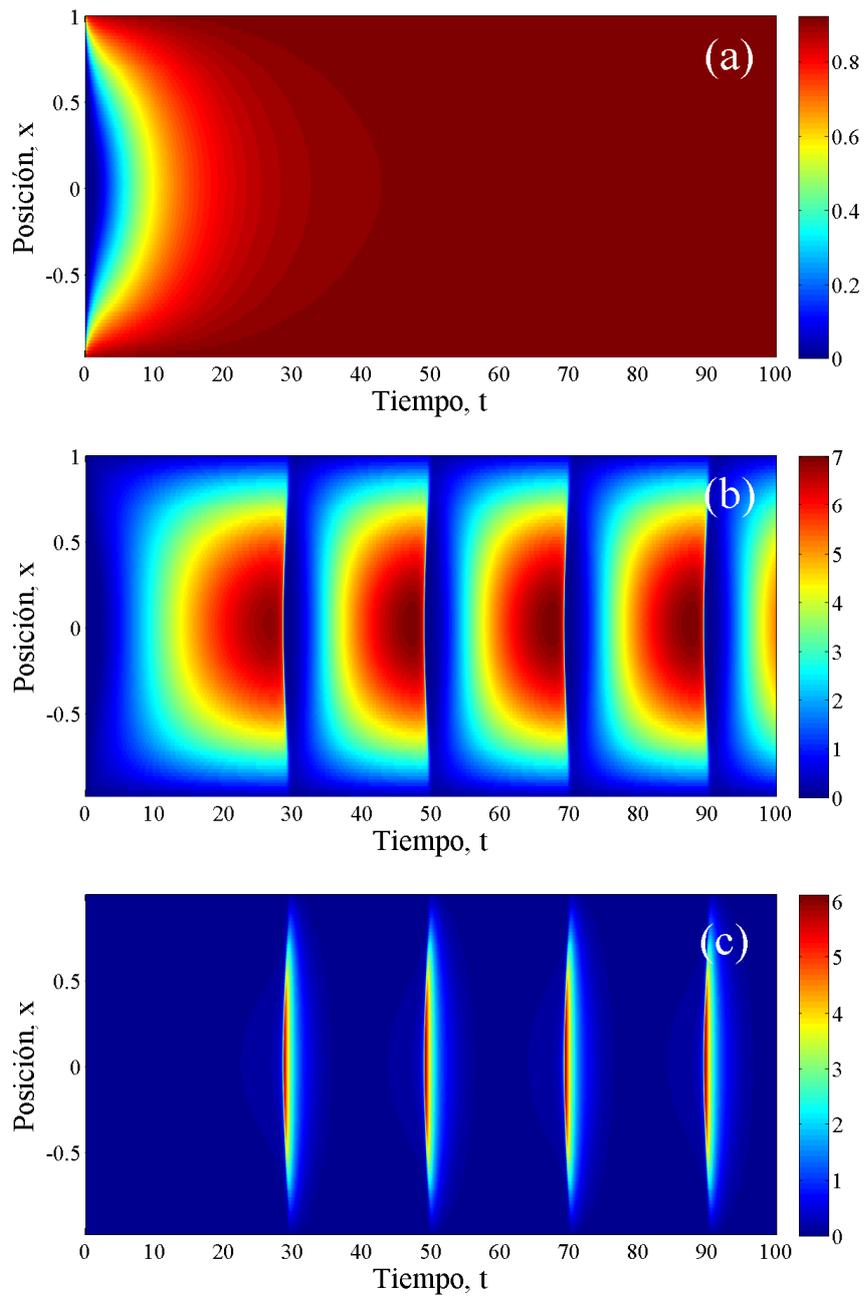


Figura 3.5: Perfiles de concentración del modelo dado por las Ecs. (3.25)-(3.27), a) $u_1(x, t)$, b) $u_2(x, t)$ y c) $u_3(x, t)$.

u_3 , el estado u_1 llega al estado estacionario dado a que su ecuación diferencial esta desacoplada de las otras dos.

El error de aproximación acumulado (E_r) se muestra en la Figura 3.6, es claro que los esquemas no locales exhiben menores errores relativos que los esquemas clásicos de DF y dadas

las condiciones de frontera, el esquema de DFFI con aproximación local coincide con el esquema de DF por lo que los errores relativos son los mismos.

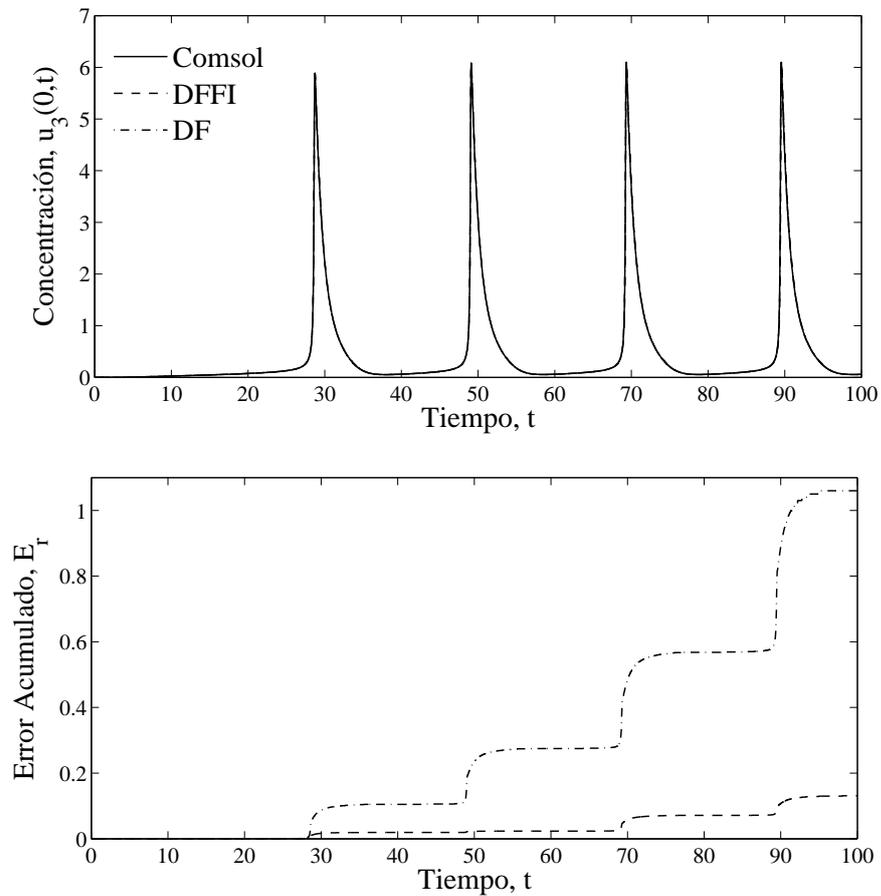


Figura 3.6: Error relativo dinámico para el modelo reacción-difusión con reacción cúbica autocatalítica.

De acuerdo a los resultados presentados arriba se hacen los siguientes comentarios:

- A diferencia de los esquemas no estándar de diferencias finitas propuestas por Mickens, (1989), los esquemas de DFFI son metodologías sistemáticas y no requieren de series de Taylor truncadas ni de reglas Heurísticas. Para condiciones de frontera Neumann y Robin, en los esquemas de DFFI surgen factores de ponderación que mejoran el desempeño numérico de los esquemas de DF.
- Mediante el adecuado tratamiento de las formulaciones integrales es posible obtener esquemas de DFFI que consideren información no local tanto en los términos reactivos como en las derivadas temporales.
- En general, los esquemas de DFFI exhiben ordenes de aproximación global de h^2 , como

en las FEI los esquemas de DFFI locales muestran menores errores relativos cuando los procesos de difusión tienen mayor importancia en el proceso global. Sin embargo, cuando los esquemas de DFFI cuentan con información no local, los errores de aproximación numérica no se ven afectados por los procesos reactivos en las interacciones RD.

- Dado que las DFFI son obtenidas de metodologías sistemáticas, a partir de las Ecs. (2.14) y (2.35) es posible obtener esquemas de DFFI locales y no locales generales.

3.3. Esquemas de DFFI para sistemas reacción-difusión-convección

En esta sección se retoman los resultados obtenidos en el apartado 2.3.1 para el desarrollo de los esquemas de DF no estándar con aproximación local y no local del término reactivo. Para ese fin, consideramos el sistema reacción-difusión-convección dado por la Ec. (2.53) con condiciones inicial y de frontera (2.2) y (2.3)-(2.4), respectivamente. La formulación integral del sistema RDC se muestra en la Ec. (2.53) y la función de Green en la Ec. (2.53). Nuevamente con el objeto de no distraer al lector con tediosos desarrollos algebraicos solo presentamos la metodología para los subdominios internos ($i = 2, \dots, N - 1$). En el Apéndice A.2 se muestra el desarrollo para el dominio completo. Entonces, retomando las ideas de la discretización espacial (Fig. 3.1) se obtiene el sistema de EDP que posteriormente invertimos a un conjunto de ecuaciones integro-diferenciales, obteniendo

$$u(x, t) = \exp(-Pex_{i-1}) \frac{\partial G_i(x_{i-1}, x)}{\partial z} u_{i-1}(t) - \exp(-Pex_{i+1}) \frac{\partial G_i(x_{i+1}, x)}{\partial z} u_{i+1}(t) + \int_{x_{i-1}}^{x_{i+1}} G_i(z, x) \exp(-Pez) \Psi(z, t) dz \quad (3.33)$$

y las funciones de Green para cada subdominio interno son

$$G_i(z, x) = \frac{1}{A_G} \begin{cases} [\exp(Pex) - \exp(Pex_{i+1})] [\exp(Pez) - \exp(Pex_{i-1})] & \text{si } z < x \\ [\exp(Pez) - \exp(Pex_{i+1})] [\exp(Pex) - \exp(Pex_{i-1})] & \text{si } z \geq x \end{cases} \quad (3.34)$$

donde

$$A_G = Pe \exp(Pex_{i+1}) - Pe \exp(Pex_{i-1})$$

Por simplicidad en la notación, se define $\xi_i = \exp(Pex_i)$. Entonces, si las Ecs. (3.33) son evaluadas en su punto interior x_i , se obtienen las siguientes expresiones

$$u_i(t) = \int_{x_{i-1}}^{x_{i+1}} G_i(z, x) \frac{\Psi(z, t)}{\exp(Pez)} dz - \frac{(\xi_i - \xi_{i-1}) u_{i+1}(t) - (\xi_i - \xi_{i+1}) u_{i-1}(t)}{Pe (\xi_{i+1} - \xi_{i-1})} \quad (3.35)$$

Lo que resta es aproximar las integrales de las Ecs. (3.35), de acuerdo al tipo de aproximación de la integral se pueden obtener esquemas de DF locales y no locales.

3.3.1. Esquema local de diferencias finitas

Si se aproximan las integrales mediante la regla del trapecio para tres puntos equidistantes, se obtiene

$$\int_{x_{i-1}}^{x_{i+1}} G_i(z, x) \frac{\Psi(z, t)}{\exp(pez)} dz \approx \frac{(\xi_i - \xi_{i-1})(\xi_i - \xi_{i+1})}{Peh\xi_i(\xi_{i+1} - \xi_{i-1})} h^2 \Psi_i(t) \quad (3.36)$$

Ahora si se sustituyen las Ecs. (3.36) en las Ecs. (3.35), tenemos

$$u_i(t) = -\frac{(\xi_i - \xi_{i-1})u_{i+1}(t) - (\xi_i - \xi_{i+1})u_{i-1}(t)}{Pe(\xi_{i+1} - \xi_{i-1})} + \frac{(\xi_i - \xi_{i-1})(\xi_i - \xi_{i+1})}{Peh\xi_i(\xi_{i+1} - \xi_{i-1})} h^2 \Psi_i(t) \quad (3.37)$$

Las Ecs. (3.37) puede ser reescritas como

$$\Psi_i(t) = \frac{\theta_i u_{i-1}(t) - \kappa_i u_i(t) + \mu_i u_{i+1}(t)}{h^2} \quad (3.38)$$

donde

$$\theta_i = -\frac{Peh\xi_i}{\xi_i - \xi_{i-1}}, \quad \kappa_i = -\frac{\xi_{i+1} - \xi_{i-1}}{\xi_i - \xi_{i+1}} \theta_i, \quad \mu_i = -\frac{Peh\xi_i}{\xi_i - \xi_{i+1}}$$

El sistema (3.38) es el esquema de diferencias no estándar para sistemas reacción-difusión-convección en coordenadas rectangulares y condiciones de frontera generales. Los parámetros de ponderación θ_i , κ_i y μ_i , $i = 2, \dots, N-1$, son funciones exponenciales que surgen debido al factor integrante empleado para volver adjunto el operador diferencial espacial. Debido a su naturaleza, los parámetros θ_i , κ_i y μ_i son difíciles de simplificar. Sin embargo, si tomamos el límite cuando $Pe \rightarrow 0$ la Ec. (3.38) toma la forma

$$\Psi_i(t) = \frac{u_{i+1} - 2u_i + u_{i-1}}{h^2} \quad (3.39)$$

Este resultado corresponde al esquema de DFFI para sistemas reacción-difusión desarrollado en la sección anterior. Si $Pe \rightarrow 0$ indica que el transporte convectivo no es importante en el proceso, es decir, que sólo existen interacciones reacción-difusión.

3.3.2. Esquema no local de diferencias finitas

Para este caso se propone descomponer las integrales en las Ecs. (3.35) como

$$\int_{x_{i-1}}^{x_{i+1}} G_i(z, x) \Psi(z, t) dz = \int_{x_{i-1}}^{x_i} G_i(z, x) \Psi(z, t) dz + \int_{x_i}^{x_{i+1}} G_i(z, x) \Psi(z, t) dz \quad (3.40)$$

Para la integral en el intervalo $x \in [x_{i-1}, x_i]$, aproximamos a $\Psi(z, t)$ como

$$\Psi(z, t) \approx \Psi_{i-1}(t) - \frac{\Psi_i(t) - \Psi_{i-1}(t)}{h} (x_{i-1} - z)$$

Evaluando la función de Green correspondiente e integrando, obtenemos

$$\int_{x_{i-1}}^{x_i} G_i(z, x) \Psi(z, t) dz \approx \frac{\xi_i - \xi_{i+1}}{\xi_{i+1} - \xi_{i-1}} [B_{1,i}(h) \Psi_{i-1}(t) + B_{2,i}(h) \Psi_i(t)] h^2 \quad (3.41)$$

donde

$$B_{1,i}(h) = \frac{1}{Pe h} \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{Pe h} + \frac{1}{Pe^2 h^2} - \frac{\exp(-Pe h)}{Pe^2 h^2} \right)$$

$$B_{2,i}(h) = \frac{1}{Pe h} \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{Pe^2 h^2} + \frac{\exp(-Pe h)}{Pe h} + \frac{\exp(-Pe h)}{Pe^2 h^2} \right)$$

Repitiendo el procedimiento para la integral en el intervalo $x \in [x_i, x_{i+1}]$, nos conduce a

$$\int_{x_i}^{x_{i+1}} G_i(z, x) \Psi(z, t) dz \approx \frac{\xi_i - \xi_{i-1}}{\xi_{i+1} - \xi_{i-1}} [B_{3,i}(h) \Psi_i(t) + B_{4,i}(h) \Psi_{i+1}(t)] h^2 \quad (3.42)$$

donde

$$B_{3,i}(h) = \frac{1}{Pe h} \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{Pe^2 h^2} - \frac{\exp(Pe h)}{Pe h} + \frac{\exp(Pe h)}{Pe^2 h^2} \right)$$

$$B_{4,i}(h) = \frac{1}{Pe h} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{Pe h} + \frac{1}{Pe^2 h^2} - \frac{\exp(Pe h)}{Pe^2 h^2} \right)$$

Sustituyendo las Ecs. (3.41) y (3.42) en las Ecs. (3.35) nos lleva a

$$C_{1,i}(h) \Psi_{i-1}(t) + C_{2,i}(h) \Psi_i(t) + C_{3,i}(h) \Psi_{i+1}(t) = \frac{\theta_i u_{i-1}(t) - \kappa_i u_i(t) + \mu_i u_{i+1}(t)}{h^2} \quad (3.43)$$

donde $C_{1,i}(h) = \theta_i B_{1,i}(h)$, $C_{2,i}(h) = \theta_i B_{2,i}(h) + \mu_i B_{3,i}(h)$, $C_{3,i}(h) = \mu_i B_{4,i}(h)$ y

$$\theta_i = -\frac{Pe h \xi_i}{\xi_i - \xi_{i-1}}, \quad \kappa_i = \frac{\xi_{i+1} - \xi_i}{\xi_{i-1} - \xi_{i+1}} \theta_i, \quad \mu_i = \frac{Pe h \xi_i}{\xi_{i+1} - \xi_i}$$

Nótese que los parámetros θ , κ y μ son idénticos a los encontrados en el esquema de DFFI con aproximación local. El desarrollo para los nodos el esquema DFFI no local en el dominio completo se presenta en el Apéndice A.2. Así como en el esquema no local de DF para sistemas RD, la suma de las constantes C es igual a uno ($C_{1,i} + C_{2,i} + C_{3,i} = 1$). Por otro lado, si consideramos a la Ec. (3.43) cuando $Pe \rightarrow 0$, tenemos

$$\frac{1}{6} \Psi_{i+1}(t) + \frac{4}{6} \Psi_i + \frac{1}{6} \Psi_{i-1} = \frac{u_{i-1}(t) - 2u_i(t) + u_{i+1}(t)}{h^2}, \quad i = 2 \dots N - 1 \quad (3.44)$$

La Ec. (3.44) corresponde al esquema de DFFI no locales para un sistema RD con condiciones de frontera tipo Dirichlet. Este resultado, indica que el desarrollo para la obtención de esquemas de DFFI con aproximación no local del término fuente y de acumulación puede ser aplicado tanto a sistemas RD como a sistemas RDC, donde, de los esquemas DFFI para sistemas es posible obtener los esquemas para sistemas RD.

3.3.3. Resultados numéricos

Con el propósito de contar con la solución exacta del sistema RDC, se consideró el modelo en estado estacionario de un reactor tubular isotérmico (Ec. 3.33) con $R(x, u(x)) = \phi^2 u(x)$ en $x \in [0, 1]$.

Bajo condiciones de frontera Dirichlet ($u(0) = u_{in}$ y $u(1) = 0$), la solución del problema es

$$u(x) = u_{in} \frac{\exp\left[\frac{1}{2}x(Pe - \lambda)\right] [\exp(\lambda) - \exp(x\lambda)]}{\exp(\lambda) - 1} \quad (3.45)$$

donde

$$\lambda = \sqrt{Pe^2 + 4\phi^2}$$

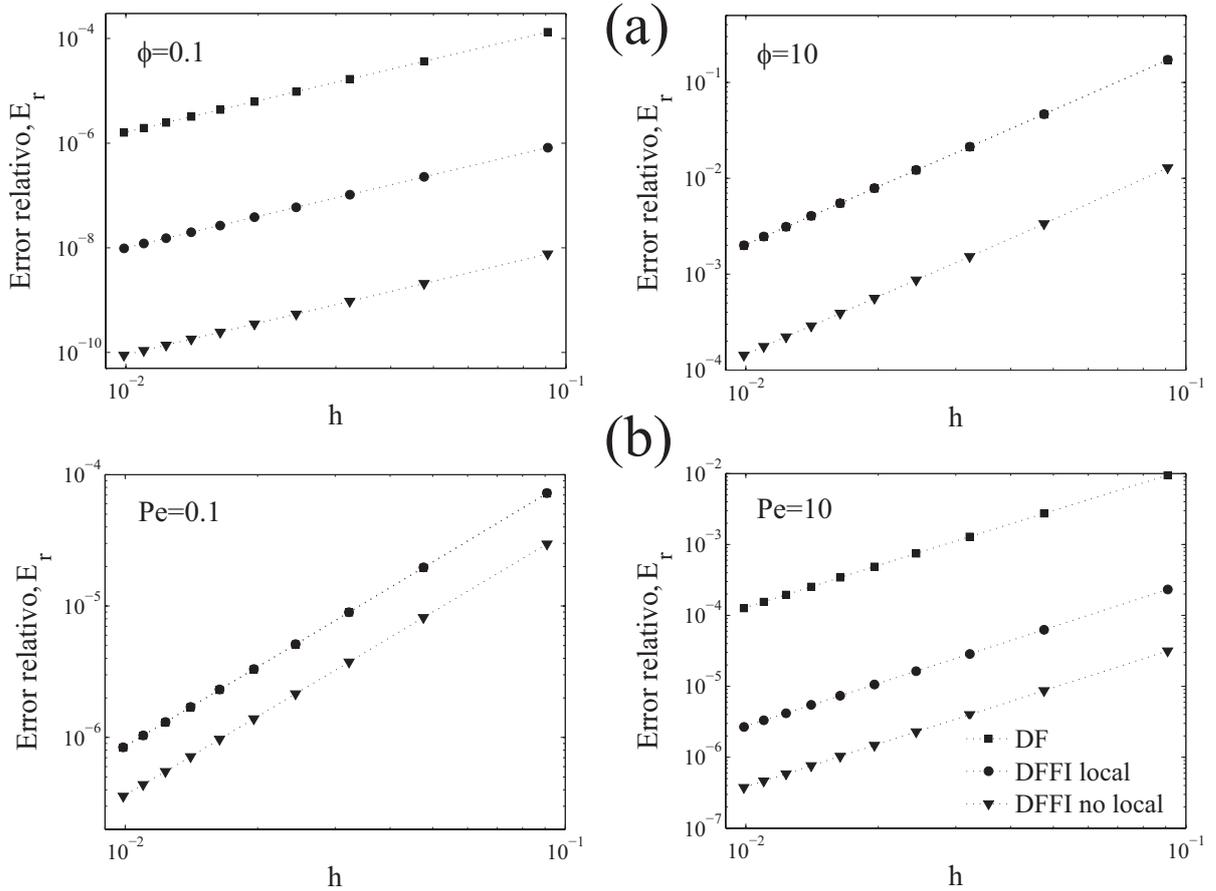


Figura 3.7: Errores de aproximación en sistemas RDC con cinética lineal de primer orden, a) $Pe = 1.0$ y b) $\phi = 1.0$.

Como índice de aproximación del error se calcula el error relativo (E_r) descrito por la Ec. (2.38). En la Figura 3.7 se observa que en general, el desempeño numérico de DFFI es mejor que DF. Particularmente, en la Figura 3.33a se muestra los errores relativos para dos valores de ϕ con $Pe = 1$; el efecto de usar un esquema no local en el término reactivo resalta en procesos donde la reacción química tiene mayor importancia. Ya que en esta situación el esquema de DFFI exhibe errores de aproximación similares a los obtenidos para $\phi > 1$. Nótese que los ordenes de

aproximación numérica para los tres métodos (DF, DFFI local y no local) son de orden h^2 , esto debido a las condiciones frontera de tipo Dirichlet.

Si sustituimos las condiciones de frontera del caso anterior por tipo mixtas (i.e. $(u(0) = u_{in}$ y $\frac{du(1)}{dx} = 0)$) y una cinética no isotérmica. La Figura 3.8 muestra los errores de aproximación numérica para los esquemas de DF, DFFI locales y no locales. Para cualquier situación (proceso dominado por la reacción química o por los fenómenos de transporte) el esquema de DFFI no locales exhibe menores E_r . Los resultados anteriores demuestran que los esquemas de DFFI son una buena alternativa para la solución de sistemas RDC lineal y no lineal en estado estacionario.

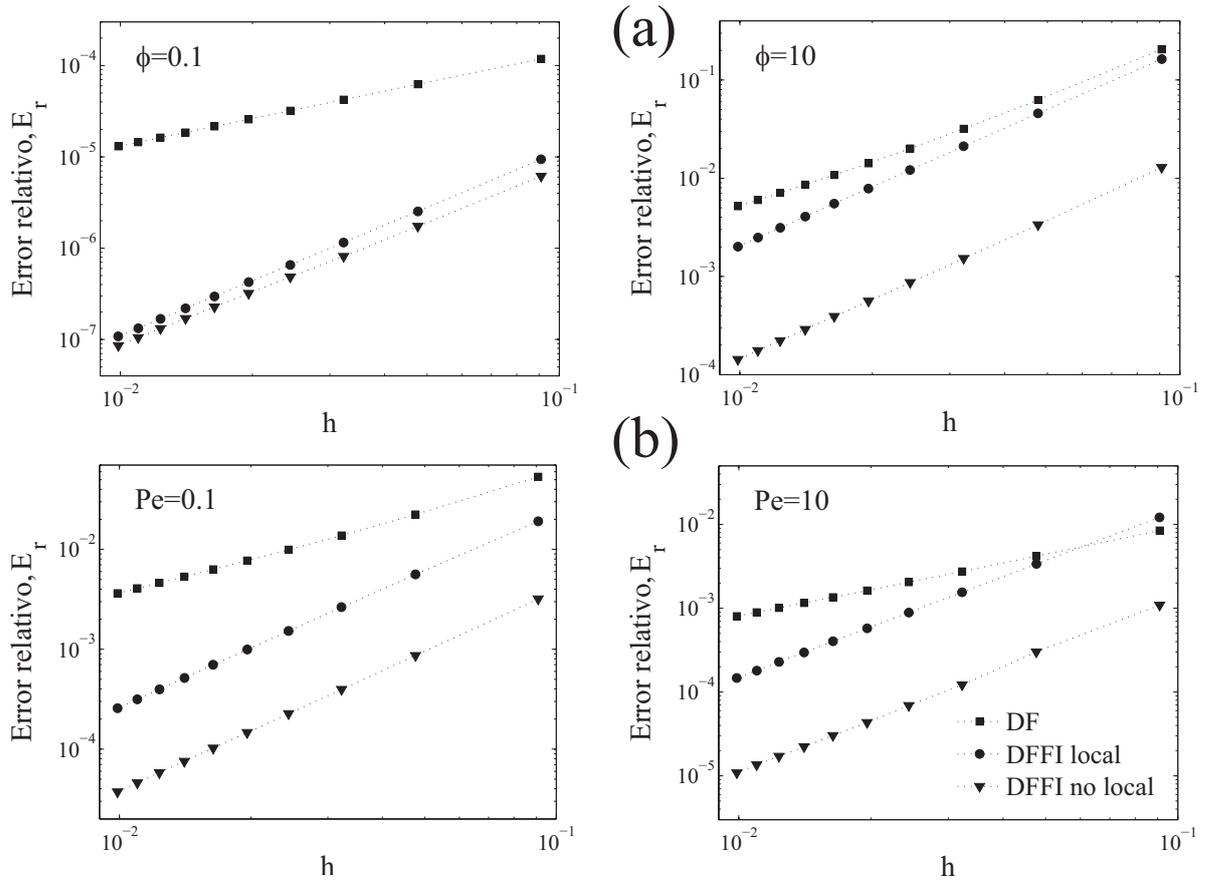


Figura 3.8: Errores de aproximación en sistemas RDC con cinética no isotérmica, $R(u(x)) = \phi \frac{\delta \theta (1-u(x))}{1+\theta(1-u(x))} u(x)$, con $\delta = 15$ y $\theta = 0.2$, a) $\phi = 1.0$ y b) $Pe = 5.0$.

Para el caso dinámico, se comparan los esquemas tradicionales de DF y el esquema de DFFI con estructura local, por ello se consideran las mismas condiciones que el caso estacionario con cinética no isotérmica. Para $N = 50$ y $\phi = 1.0$, la Figura 3.9 muestra los errores relativos calculados en cada punto espacial x_i para $t = 10$. En todo el dominio, los errores relativos obtenidos para DF

son mayores a los obtenidos mediante DFFI locales. Particularmente dichos errores se incrementan cuando $x \rightarrow 1$, donde la condición de frontera es tipo Neumann. Es decir, los perfiles calculados con DFFI muestran mejor aproximación que DF, debido a las FEI incorporan de manera exacta las condiciones de frontera. Además, si se incorporan estructuras no locales en los esquemas de DFFI, es posible obtener mejores aproximaciones numéricas que las obtenidas con DFFI locales.

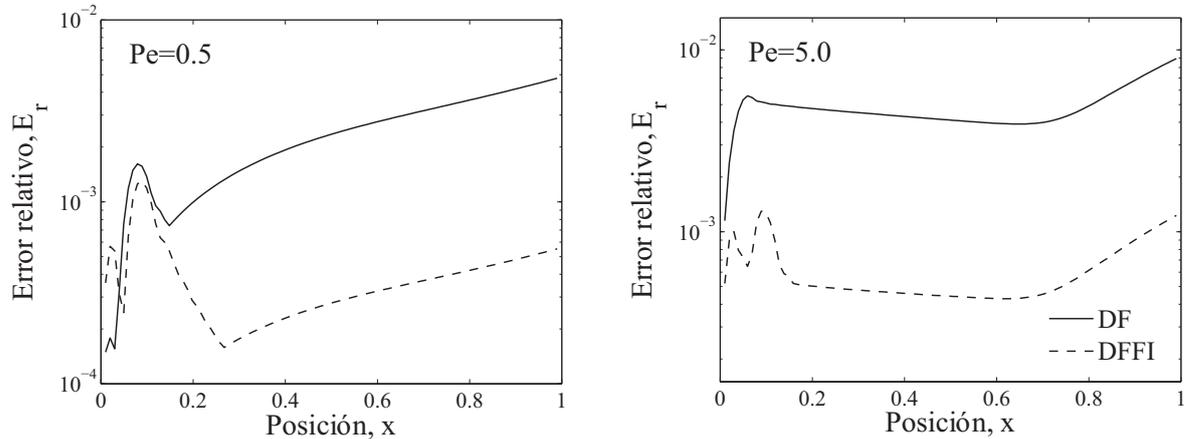


Figura 3.9: Sistema RDC, a) perfiles $u(x, t)$ a diferentes tiempos y b) errores relativos

De acuerdo a los resultados obtenidos se hacen los siguientes comentarios:

- Siguiendo la metodología presentada en la sección anterior, es posible obtener esquemas de DFFI (locales y no locales) para sistemas RDC. Los parámetros que ponderan los esquemas de DF son funciones exponenciales por lo que es difícil simplificarlas, sin embargo, bajo el adecuado tratamiento de los parámetros es directa la obtención de los esquemas DFFI.
- En los esquemas de DFFI, la incorporación de nodos adyacentes en el término reactivo discreto reduce los errores de aproximación en la solución numérica de sistemas RDC. Bajo este esquema, los errores de aproximación no se ven afectados cuando en el proceso global los fenómenos de reacción química tienen mayor importancia.
- Se demostró que los esquemas de DFFI para sistemas RDC pueden ser reducidos a DFFI de procesos RD, indicando que los esquemas propuestos preservan la conexión entre los fenómenos involucrados.

3.4. Esquemas de DFFI para sistemas reacción-difusión en 2D

Para el tratamiento de sistemas bidimensionales se considera la siguiente ecuación RD en 2D adimensional

$$\frac{\partial u(x, y, t)}{\partial t} = \frac{\partial^2 u(x, y, t)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u(x, y, t)}{\partial y^2} - R(u(x, y, t)), \quad x \in [a, b], \quad y \in [a, c] \quad (3.46)$$

con condición inicial

$$u(x, y, 0) = \psi(x, y)$$

y con condiciones de frontera generales, tales que

$$\begin{aligned} \alpha_{x,a} \frac{\partial u(a, y, t)}{\partial x} + \beta_{x,a} u(a, y, t) + \gamma_{x,a} &= 0 \\ \alpha_{x,b} \frac{\partial u(b, y, t)}{\partial x} + \beta_{x,b} u(b, y, t) + \gamma_{x,b} &= 0 \end{aligned} \quad (3.47)$$

$$\begin{aligned} \alpha_{y,a} \frac{\partial u(x, a, t)}{\partial y} + \beta_{y,a} u(x, a, t) + \gamma_{y,a} &= 0 \\ \alpha_{y,c} \frac{\partial u(x, c, t)}{\partial y} + \beta_{y,c} u(x, c, t) + \gamma_{y,c} &= 0 \end{aligned} \quad (3.48)$$

donde los términos α , β y γ son constantes. Como primer paso, se propone solo invertir el operador diferencial en la dirección x a un operador integral. Para ello re-escribimos la Ec. (A.3.1) como

$$\frac{\partial^2 u(x, y, t)}{\partial x^2} = \Theta(x, y, t) \quad (3.49)$$

donde $\Theta(x, y, t) = \Psi(x, y, t) - \frac{\partial^2 u(x, y, t)}{\partial y^2}$ y $\Psi(x, y, t) = \frac{\partial u(x, y, t)}{\partial t} + R(u(x, y, t))$. Agrupar al operador diferencial espacial en la dirección y dentro del término fuente, nos provee la ventaja de trabajar con el sistema en una sola dirección. Nótese que la Ec. (A.3.4) tiene la misma estructura que la Ec. (3.4), por lo que la formulación integral es

$$u(x, y, t) = \int_a^b G(z, x) \Theta(z, y, t) dz + \frac{\partial G(b, x)}{\partial z} \frac{\gamma_{x,b}}{\beta_{x,b}} - \frac{\partial G(a, x)}{\partial z} \frac{\gamma_{x,a}}{\beta_{x,a}} \quad (3.50)$$

y de la Ec.(3.3), tenemos que la función de Green es

$$G(z, x) = \frac{1}{b - a + \frac{\alpha_{x,b}}{\beta_{x,b}} - \frac{\alpha_{x,a}}{\beta_{x,a}}} \begin{cases} \left(z - a - \frac{\alpha_{x,a}}{\beta_{x,a}} \right) \left(x - b - \frac{\alpha_{x,b}}{\beta_{x,b}} \right) & \text{si } z < x \\ \left(x - a - \frac{\alpha_{x,a}}{\beta_{x,a}} \right) \left(z - b - \frac{\alpha_{x,b}}{\beta_{x,b}} \right) & \text{si } z \geq x \end{cases} \quad (3.51)$$

En ese sentido, empleando los resultados de la Sección 3.1 para esquemas locales, tenemos que el esquema de DFFI para los nodos internos de la Ec. (A.3.4), es

$$\Psi_i(y, t) = \frac{\partial^2 u_i(y, t)}{\partial y^2} + \frac{u_{i+1}(y, t) - 2u_i(y, t) + u_{i-1}(y, t)}{h_x^2}, \quad i = 2, \dots, N - 1 \quad (3.52)$$

Para determinar el esquema de DF en la dirección y se reagrupan los términos del sistema (A.3.7), de tal forma que

$$\frac{\partial^2 u_i(y, t)}{\partial y^2} = \Theta_i(y, t), \quad i = 2, \dots, N - 1 \quad (3.53)$$

donde $\Theta_i(y, t) = \Psi_i(y, t) - \frac{u_{i+1}(y, t) - 2u_i(y, t) + u_{i-1}(y, t)}{h_x^2}$. Ahora, repitiendo el desarrollo para la obtención de DFFI en cada una de las ecuaciones diferenciales que conforman el sistema (A.3.10), tenemos que para $i = 2, \dots, N - 1$ y $j = 2, \dots, N - 1$, el esquema de DFFI es

$$\Psi_{i,j}(t) = \frac{u_{i,j+1}(t) - 2u_{i,j}(t) + u_{i,j-1}(t)}{h_y^2} + \frac{u_{i+1,j}(t) - 2u_{i,j}(t) + u_{i-1,j}(t)}{h_x^2} \quad (3.54)$$

Las Ecs. (A.3.12) representan la discretización del operador de difusión en las direcciones x y y para los nodos internos (i.e., no se incluyen los nodos correspondientes a las fronteras, en el Apéndice A.3 puede verse el desarrollo para el esquema completo). Para obtener el esquema de DFFI el modelo de RD bidimensional es tratado como unidimensional, entonces es de esperarse que las ecuaciones en diferencias para los nodos en las fronteras tengan la misma estructura que el esquema de DFFI para modelos RD en 1D (Ecs. (3.11)).

En los esquemas de DF, para evaluar los valores de $u(x, y, t)$ en las fronteras ($y = x = a$, $x = b$ y $y = c$), típicamente se discretizan las derivadas en las condiciones de frontera para despejar los valores de u e incorporarlos en las ecuaciones correspondientes en los nodos de las fronteras. En los esquemas de DFFI las condiciones de frontera se incorporan directamente, sin embargo es posible hacer el desarrollo inverso para encontrar la forma discreta de las derivadas en las condiciones de frontera. Por ejemplo, para $i = 1$ y $i = N$ en las Ecs. (3.11) es posible obtener las expresiones en diferencias para las derivadas de las condiciones de frontera generales, dichas expresiones son

$$\frac{\partial u(a, t)}{\partial x} \approx \frac{-3u_0(t) + 4u_1(t) - u_2(t)}{2h} \quad (3.55)$$

$$\frac{\partial u(b, t)}{\partial x} \approx \frac{3u_{N+1}(t) - 4u_N(t) + u_{N-1}(t)}{2h} \quad (3.56)$$

Las Ecs. (A.3.13) y (A.3.14) indican que las derivadas en las condiciones de frontera son aproximadas mediante esquemas de diferencias de orden h^2 , lo que conduce a esquemas de DF con ordenes de aproximación global de h^2 . Este resultado resalta la importancia de la propiedad de incorporación exacta de las condiciones de frontera del método integral estudiado, donde no es necesario proponer un esquema en diferencias para las derivadas de las condiciones de frontera y el orden h^2 surge en forma natural. Por otro lado, mediante la metodología presentada arriba, obtener esquemas de DFFI locales y no locales para modelos RD y RDC en 2 dimensiones no representa mayor dificultad que el problema unidimensional.

3.4.1. Resultados numéricos

Para ilustrar los beneficios que trae el uso de los esquemas de diferencias obtenidos, se resolvieron dos casos: la ecuación de Laplace y la ecuación de Poisson. Los resultados se compararon contra la solución analítica y contra el esquema de DF tradicionales. Como marco de comparación se calculó el error relativo con respecto a la solución analítica, usando la siguiente expresión

$$E_r = \frac{1}{N_x N_y} \sum_{i=1}^{N_x} \sum_{j=1}^{N_y} \frac{|u_{e_{i,j}} - u_{ap_{i,j}}|}{|u_{e_{i,j}}|} \quad (3.57)$$

donde N_x y N_y representan el número de nodos en la dirección x y y respectivamente; $u_{e_{i,j}}$ es el valor de $u(x, y)$ en el punto $x = x_i$, $y = y_j$ calculados mediante la solución analítica; $u_{ap_{i,j}}$ es el valor de $u(x, y)$ en el punto $x = x_i$, $y = y_j$ calculados mediante la solución aproximada.

Ecuación de Laplace

En este caso consideramos la Ec. (A.3.1) con $R(u(x, y)) = 0$ y con las siguientes condiciones de frontera

$$\frac{\partial u(0, y)}{\partial x} = 0 \quad \text{y} \quad \frac{\partial u(L, y)}{\partial x} = -Bi u(L, y) \quad (3.58)$$

$$u(x, 0) = u_i(x) \quad \text{y} \quad \frac{\partial u(x, H)}{\partial y} = 0 \quad (3.59)$$

El problema anterior puede describir el transporte de calor en una placa, que se mantiene a una temperatura constante (u_i) en $x = 0$ y se transfiere calor al ambiente en la frontera $y = H$, mientras que en las otras dos fronteras están aisladas. Dada la forma de la ecuación diferencial (i.e., homogénea y con suficientes condiciones homogéneas en la dirección x), es posible obtener la solución analítica mediante el método de separación de variables,

$$u(x, y) = \sum_{i=1}^N \frac{4 \sin(\lambda_n) \cos(\lambda_n x)}{2\lambda_n + \sin(2\lambda_n)} [\cosh(\lambda_n y) - \tanh(\lambda_n r) \sinh(\lambda_n y)] \quad (3.60)$$

donde los valores propios se obtienen a partir de la solución de la siguiente expresión

$$\tan(\lambda_n) = \frac{Bi}{\lambda_n}$$

Para $N_x = N_y$ y $L = H = 1.0$, la Figura 3.10 muestra el error relativo como función del tamaño de la malla h , considerando $Bi = 0.01$ y $Bi = 10$. Como en el caso unidimensional, es posible observar que el esquema DFFI exhibe menores errores relativos hasta en un orden de magnitud que DF. El orden de aproximación para DFFI es $\sim O(h^2)$ mientras que para DF el orden es $\sim O(h)$. La Figura 3.11 muestra los perfiles bidimensionales de $u(x, y)$, como era de esperarse a medida que Bi crece, disminuye la resistencia al transporte en la frontera $y = H$, así que hay mayor transporte de calor al ambiente.

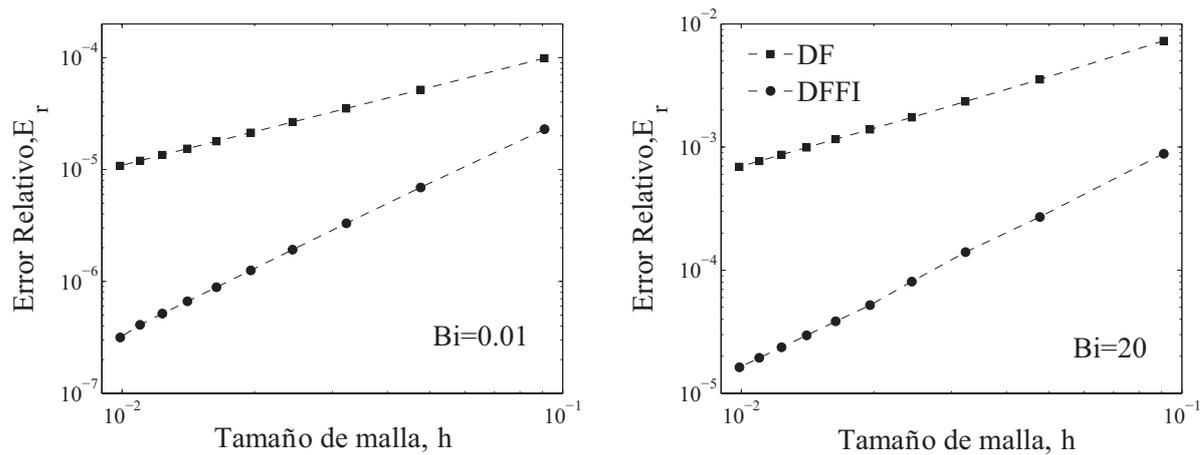


Figura 3.10: Error relativo vs. tamaño de malla para en la ecuación de Laplace.

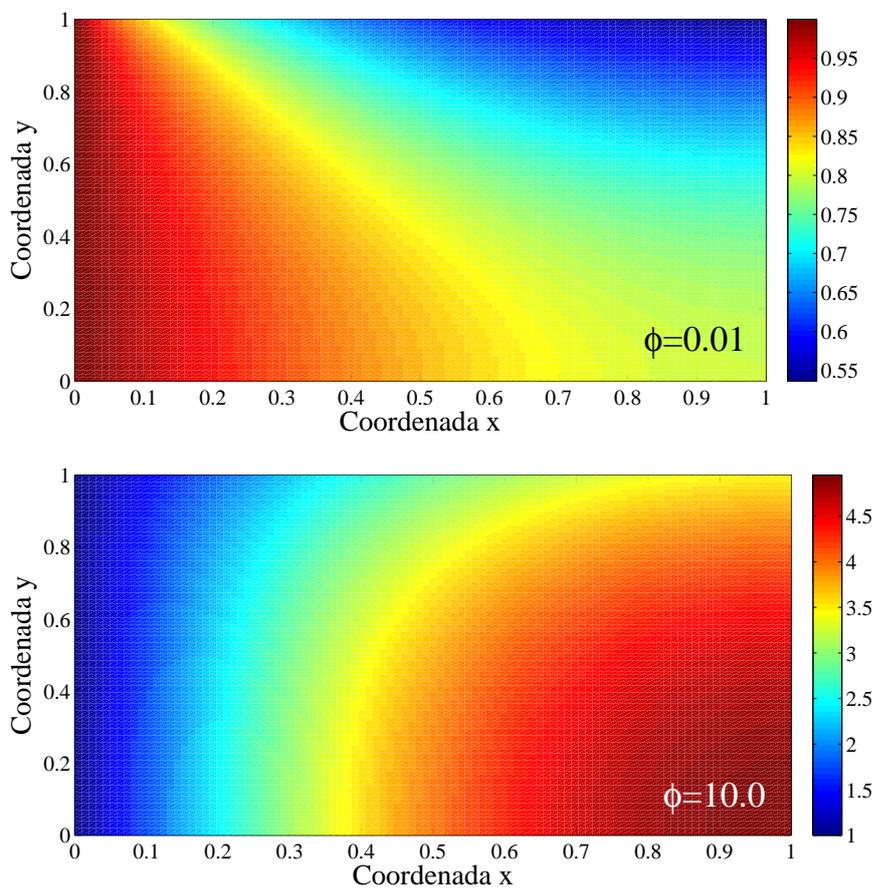


Figura 3.11: Perfil $u(x,y)$ para la ecuación de Laplace a dos valores de Bi .

Ecuación de Poisson

Para este caso se consideró la Ec. (A.3.1) con condiciones de frontera (3.58)-(3.59) y con el término fuente constante, $R(u(x, y)) = \phi$. Empleando el método de expansiones de funciones propias se determinó la solución analítica como

$$u(x, y) = \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{4 \sin(\lambda_n) \left(1 - \frac{\phi}{\lambda_n^2}\right)}{2\lambda_n + \sin(2\lambda_n)} g_n(y) + \frac{4\phi \sin(\lambda_n)}{2\lambda_n^3 + \lambda_n^2 \sin(2\lambda_n)} \right] k_n(x) \quad (3.61)$$

donde

$$g_n(y) = \cosh(\lambda_n y) - \tanh(\lambda_n r) \sinh(\lambda_n y) \quad \text{y} \quad k_n(x) = \cos(\lambda_n x)$$

y la condición para determinar los valores propios es

$$\tan(\lambda_n) = \frac{Bi}{\lambda_n}$$

La Figura 3.12 muestra los errores relativos para DFFI y DF para Bi constante con $\phi = 0.1$ y $\phi = 10$. Como en el caso anterior los errores relativos calculados con DFFI son menores que los obtenidos mediante DF hasta en 2 órdenes de magnitud. Así mismo, los órdenes de aproximación para DFFI son de $\sim O(h^2)$ mientras que para DF son $\sim O(h)$.

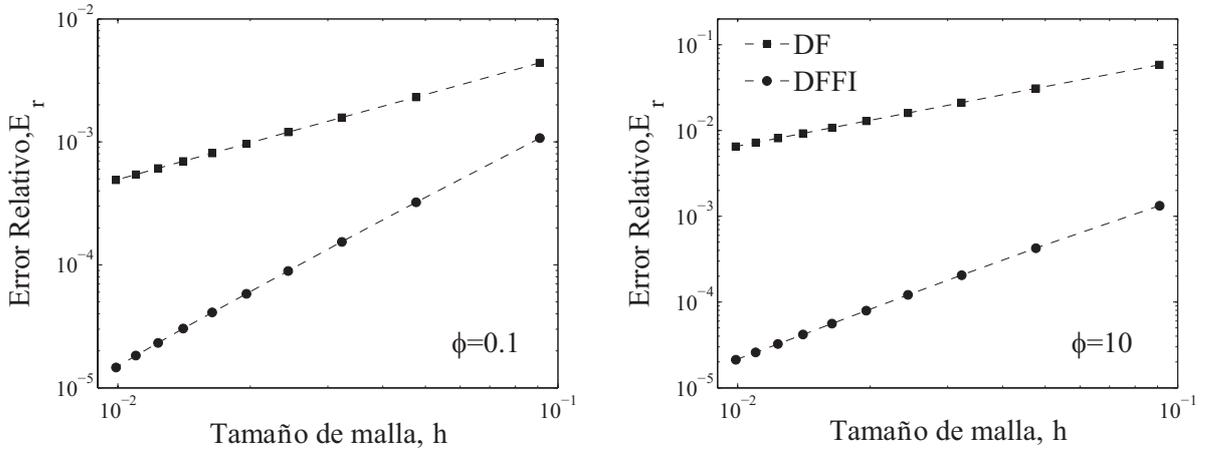


Figura 3.12: Error relativos para la Ec. (A.3.1) con $R(u(x, y)) = \phi$.

De acuerdo a los resultados arriba presentados se hacen los siguientes comentarios:

- Para obtener los esquemas de DFFI en sistemas bidimensionales se propone invertir los operadores diferenciales espaciales a operadores integrales en forma independiente, es decir, primero invertir el operador en la dirección x y posteriormente el operador en la dirección y . Trabajar con los operadores independientes nos da la ventaja de que los desarrollos tanto

para las formulaciones integrales como para los esquemas de DFFI unidimensionales ya fueron obtenidos.

- En este apartado se obtienen esquemas de DFFI locales para sistemas RD, sin embargo, siguiendo la metodología propuesta no es difícil obtener los esquemas de DFFI locales y no locales para sistemas RD y RDC en 2D.
- A partir de los esquemas de DFFI obtenidos es posible obtener las expresiones en diferencias de las derivadas en las condiciones de frontera. Estas expresiones son de orden h^2 lo que conduce a un esquema de DFFI con orden global de h^2 .
- Las simulaciones numéricas muestran que los esquemas de DFFI exhiben menores errores de aproximación que los esquemas clásicos de DF y además corroboran los órdenes de aproximación global de h^2 .

3.5. Comentarios finales

En esta parte de la investigación se presenta una metodología sistemática para la obtención de esquemas de DF a partir de formulaciones integrales. La propuesta es hacer la descomposición del dominio del problema original en N subdominio, es decir, llevar a la EDP a N EDP, donde cada EDP esta acotado en un subdominio. Posteriormente las EDP son transformadas a su correspondiente FEI obteniendo así un conjunto de N ecuaciones integro-diferenciales, donde dependiendo del tipo de aproximación de las integrales en la FEI es posible obtener esquemas de DF locales y no locales. La metodología propuesta es estándar y puede ser empleada en una gran variedad de ecuaciones tipo reacción-transporte. Los resultados numéricos indican que DFFI proveen ventajas numéricas frente a DF clásicas, tales como: i) Los esquemas de DFFI locales y no locales son obtenidos mediante metodologías sistemáticas sin recurrir a reglas Heurísticas ni a soluciones analíticas. ii) No es necesario proponer una aproximación de la condiciones de frontera ya que estas se incorporan de manera exacta manteniendo ordenes globales de aproximación de h^2 . A diferencia que DF clásicas donde, dependiendo de la aproximación de la condiciones de frontera el orden global de aproximación puede variar. iii) Los errores relativos calculados con DFFI puede ser hasta en 3 órdenes de magnitud menor que los obtenidos mediante DF.

Capítulo 4

Formulaciones de Ecuaciones

Integrales para Sistemas

Reacción-Difusión con Derivadas

Fraccionales

4.1. Cálculo fraccional

Los conceptos tradicionales del cálculo integral y diferencial, pueden ser entendidos a través su significado físico. Por ejemplo, la velocidad y la aceleración son la primera y segunda derivada de la posición con respecto del tiempo, respectivamente. Mientras que la integral puede ser entendida geoméricamente como el área bajo la curva. De esta forma es como se ha desarrollado la teoría del cálculo tradicional a través de los últimos cuatro siglos y hoy en día casi todos los fenómenos físicos pueden ser expresadas por ecuaciones diferenciales. Sin embargo, existen muchos procesos donde las ecuaciones diferenciales tradicionales no describen adecuadamente los fenómenos físicos que modelan. Por otro lado, el origen del cálculo fraccional se remonta a 1695 cuando Leibnitz envía una carta a L'Hôpital acerca del posible significado de la derivada de orden fraccional (Leibnitz, 1695). Sin embargo, debido a las interpretaciones de fácil comprensión geométrica y el éxito del cálculo tradicional para modelar fenómenos físicos, el cálculo de orden fraccional no se desarrollo. No fue hasta el siglo XIX cuando se retoman las ideas de los operadores diferenciales de orden fraccional por investigadores como Laplace, Fourier, Abel, Liouville y Riemann, y a principios del siglo XX con Weyl, Laurent, Hardy, Littlewood, Riesz, Erdelyi, Copson y Snedon. En la actualidad, el cálculo fraccional ha asumido un importante papel para modelar la dinámica

anómala de numerosos procesos relacionados con sistemas complejos en muchas áreas de la ciencia y de la ingeniería. Se trata de aplicaciones donde el proceso es ordinario (es decir, sigue las leyes clásicas), pero el medio es complejo, no sólo por ser no homogéneo en el sentido clásico, sino además porque el medio puede descomponerse aleatoriamente en componentes altamente heterogéneas con muy distinta escalabilidad. Así, la herramienta fraccionaria constituye un complemento a los clásicos modelos no-lineales (Bonilla y col., 2007).

Particularmente, en procesos que surgen en ingeniería química, el estudio de los fenómenos difusivos es de gran importancia. El fenómeno de difusión anómala es cuando el desplazamiento cuadrático medio no crece linealmente en el tiempo. La razón de esto es que la manera tradicional de modelar la difusión en estos sistemas hace muchas suposiciones a priori acerca del medio donde se lleva a cabo la difusión, en particular, la homogeneidad e isotropía del espacio y las propiedades estocásticas específicas que tienen como consecuencia el movimiento difusivo. Esto hace que los modelos de RD sean poco realistas para la descripción de reacciones químicas en medios desordenados y/o en medios fuera de equilibrio termodinámico, características típicas de muchos sistemas físicos y biológicos (Perumpananni y col., 1995). Las derivadas fraccionarias son operadores que aparecen como una generalización del concepto de derivada. Estos operadores dependen de un parámetro (orden de la derivada) que puede variar de manera continua y se reducen a los operadores diferenciales típicos cuando dicho parámetro es un número entero. Como es de esperar, ya que la derivada fraccional es una generalización de la derivada ordinaria, va a perder muchas de sus propiedades básicas. Por ejemplo, pierde su interpretación geométrica o física, la derivada del producto de dos funciones es difícil de obtener y la regla de la cadena no es sencilla de aplicar. Sin embargo, los modelos fraccionarios pueden ser útiles en aplicaciones reales debido a que los operadores ordinarios son locales, mientras que los fraccionarios son no locales e incorporan a los modelos efectos de memoria y contribución de muchas escalas espaciales de manera natural.

4.2. Sistemas reacción-difusión con derivadas espaciales de orden fraccional

Los sistemas reacción difusión han sido usados en diferentes campos de la ciencia e ingeniería. Sin embargo, recientes investigaciones señalan que la ecuación clásica para la difusión (ley de Fick) no es adecuada para modelar muchas situaciones físicas reales (Perumpananni y col., 1995). Esto es, en procesos donde las partículas viajan más rápido de lo estimado por la difusión de Fick y además pueden presentar asimetría, este fenómeno es comúnmente conocido como difusión

anómala (Metzler y Klafter, 2002; Paradisi y col., 2001). La difusión anómala puede ser descrita por operadores de difusión fraccional como se describe en la siguiente ecuación diferencial parcial fraccional (EDPF)

$$\frac{\partial u(x, t)}{\partial t} = D_a^\alpha u(x, t) - R(u(x, t)) \quad x \in [a, b] \quad (4.1)$$

con condiciones de frontera generales

$$\alpha_a \frac{\partial u(a, t)}{\partial x} + \beta_a u(a, t) + \gamma_a = 0 \quad (4.2)$$

$$\alpha_b \frac{\partial u(b, t)}{\partial x} + \beta_b u(b, t) + \gamma_b = 0 \quad (4.3)$$

y condición inicial

$$u(x, 0) = \psi(x) \quad (4.4)$$

donde $D_a^\alpha = \frac{\partial^\alpha u(x, t)}{\partial x^\alpha}$ es el operador diferencial fraccional de orden $\alpha \in (1, 2]$. Las Ecs. (4.1)-(4.4) pueden ser empleadas para describir procesos de transporte de solutos en corrientes (Shen y Phanikumar, 2009), transporte turbulento en plasmas (del Castillo-Negrete y col. 2005), en la formación de patrones (Henry y Wearne, 2002; Gafiychuk y Datsko, 2006), transporte en la superficie de la tierra (Schumer y col., 2009), difusión a través de materiales porosos (Berkowitz y Scher, 1997; Valdés-Parada y col. 2009), en aplicación y control del comportamiento de materiales viscoelásticos (Glockle y Nonnemacher, 1991; Makris y col., 1991; Shimizu y Zhang, 1999), en la teoría del transporte de contaminantes (Makris y col., 1993; Addison y col., 1997), plasmas (Balescu, 1995), electromagnetismo (Engheta, 1997), termodinámica (Sokolov, 2001), mecánica (Riewe, 1997), teoría del caos (Zaslavsky, 1994; Tsallis, 2002) y fractales (Osada, 1995), geología, astrofísica, biología, química, teoría de control (Tenreiro-Machado, 1997; Matouk, 2011), economía (Mainardi, 2000; West y Picozzi, 2002), entre otros.

Varias propuestas de métodos numéricos han sido usadas para resolver ecuaciones reacción difusión fraccionales lineales y no lineales (Shen y Phanikumar, 2009; Fix y Roop, 2004; Meerschaert y Tadjeran, 2006; Chen y col., 2007). Debido a su simplicidad de implementación computacional, el esquema de diferencias finitas basados en la formula de Grunwald (DFGr) ha sido ampliamente usado para la solución de EDPF. Sin embargo, es bien conocido que la discretización de las derivadas espaciales fraccionales mediante DFGr conduce a aproximaciones de primer orden ($O(h)$) y puede conducir a inestabilidades (Tadjeran y col., 2006). Así mismo, los esquemas de diferencias finitas para sistemas RDF con condiciones de frontera tipo Dirichlet se han estudiado ampliamente. Sin embargo, la incorporación de condiciones tipo Neumann y/o Robin no ha sido estudiado con la misma frecuencia, debido a que dichas condiciones requieren la aproximación de las derivadas. Debido a las numerosas aplicaciones de los modelos fraccionales, es necesario

contar con metodologías numéricas estables que incorporen condiciones de frontera generales y que exhiban altos órdenes de aproximación. Por otro lado, estudios recientes han demostrado que los esquemas numéricos basados en formulaciones integrales pueden ser una alternativa en la solución de ecuaciones RDF, dado a que las FEI exhiben propiedades como la incorporación exacta de las condiciones de frontera y conducen a esquemas integrales estables que suavizan los errores de redondeo (Valdés-Parada y col., 2008).

En este Capítulo, presentamos la metodología general para el desarrollo de esquemas numéricos a partir de formulaciones integrales. Tal como en problemas de derivadas enteras, primero presentamos la formulación integral de la ecuación diferencial fraccional y su respectiva función de Green fraccional. Los esquemas integrales resultantes pueden ser resueltos directamente mediante reglas de cuadratura. Una alternativa es considerar las ideas de la fórmula de Grunwald, esto es, discretizar la formulación integral con un esquema hacia atrás. Lo que conduce a un esquema discreto que posee la misma estructura que el esquema de DFGr. Para ilustrar la capacidad de aproximación numérica del método, consideramos modelos RDF tanto en estado estacionario como dinámicos. Los resultados numéricos son comparados frente a las soluciones analíticas y numéricas usando DFGr. Las simulaciones numéricas muestran que el esquema propuesto mejora los órdenes de aproximación que los obtenidos mediante el esquema DFGr.

4.2.1. Definiciones básicas

Para el mejor entendimiento de los desarrollos, se inicia presentando algunas definiciones y propiedades de los operadores integrales y diferenciales fraccionales (Bai y Lu, 2005; Su y Zhang, 2009). Para el estudio de las ecuaciones diferenciales fraccionales, se han propuesto diferentes definiciones de las derivadas e integrales (Samko y col., 1993; Podlubny, 1999; Oldham y Spanier, 2006). Entre las más usadas se encuentra la definición de Caputo, la cual se usara en este trabajo para el desarrollo de las FEI. El operador integral fraccional de orden $\alpha > 0$ de una función $u(x)$ está definido como (El-Sayed, 1995; Podlubny, 1999),

$$I_a^\alpha u(x) = \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \int_a^x (x-z)^{\alpha-1} u(z) dz \quad (4.5)$$

donde I_a^α es el operador integral fraccional de orden α tipo Riemann-Liouville. Por otro lado, el operador diferencial fraccional para la función $u(x)$ está definido como (Kilbas y Marzan, 2005; Su y Zhang, 2009)

$$D_a^\alpha u(x) = \frac{1}{\Gamma(n-\alpha)} \int_a^x (x-z)^{n-\alpha-1} \frac{d^n u(z)}{dz^n} dz \quad (4.6)$$

D_a^α es la derivada de orden α tipo Caputo y n es un entero tal que $n-1 < \alpha \leq n$. Si suponemos que $u(x)$ es una función continua diferenciable y suave en trozos, tenemos que para la derivada

fraccional tipo Caputo son ciertas las siguientes consideraciones (Su y Zhang, 2009)

Lema 1. Para $\alpha > 0$, si se supone $u(x) \in C(a, b) \cap L(a, b)$, entonces una ecuación diferencial homogénea tipo Caputo ($D_a^\alpha u(x) = 0$), tiene como solución única a

$$u(x) = c_0 + c_1x + c_2x^2 + \dots + c_{N-1}x^{N-1} \quad (4.7)$$

Por otro lado, para $\alpha > 0$, si se supone $u(x) \in C(a, b)$, entonces

$$D_a^\alpha I_a^\alpha u(x) = u(x) \quad (4.8)$$

y del Lema 1 y la Ec. (4.8), se puede deducir el siguiente Lema (Su y Zhang, 2009)

Lema 2. Si $\alpha > 0$ y suponiendo que $u(x) \in C(a, b) \cap L(a, b)$, entonces

$$I_a^\alpha D_a^\alpha u(x) = u(x) + c_1 + c_2x + \dots + c_{N-1}x^{N-1} \quad (4.9)$$

donde $c_i \in R, i = 1, 2, \dots, N$. Con las propiedades dadas en las Ecs. (4.7)-(4.9) es posible desarrollar la formulación integral para las Ecs. (4.1)-(4.4).

4.2.2. Formulación integral

En esta sección, se describe brevemente el desarrollo de las formulaciones integrales fraccionales, para este fin, reescribimos la Ec. (4.1) como

$$D_a^\alpha u(x, t) = \Psi(x, t) \quad x \in [a, b] \quad (4.10)$$

donde $\Psi(x, t) = \frac{\partial u(x, t)}{\partial t} + R(u(x, t))$. Si multiplicamos la Ec. (4.10) por el operador integral Riemann-Liouville, tenemos de la Ec. (4.9) que

$$I_a^\alpha D_a^\alpha u(x, t) = u(x, t) + c_0 + c_1x = I_a^\alpha \Psi(x, t) \quad (4.11)$$

o bien

$$u(x, t) = \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \int_a^x (x-z)^{\alpha-1} \Psi(z, t) dz - c_0 - c_1x \quad (4.12)$$

Evaluando la Ec. (4.12) en la condición de frontera dada por la Ec. (4.2), obtenemos

$$c_0 = -c_1a - c_1 \frac{\alpha_a}{\beta_a} + \frac{\gamma_a}{\beta_a}$$

entonces la Ec. (4.12), toma la forma de

$$u(x, t) = \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \int_a^x (x-z)^{\alpha-1} \Psi(z, t) dz + c_1a + c_1 \frac{\alpha_a}{\beta_a} - c_1x - \frac{\gamma_a}{\beta_a} \quad (4.13)$$

Ahora si evaluamos la condición de frontera en $x = b$, tenemos que

$$c_1 = \frac{\frac{\alpha_b}{\beta_b} \int_a^b \frac{(b-z)^{\alpha-2}}{\Gamma(\alpha-1)} \Psi(z, t) dz + \int_a^b \frac{(b-z)^{\alpha-1}}{\Gamma(\alpha)} \Psi(z, t) dz + \frac{\alpha_b}{\beta_b} - \frac{\alpha_a}{\beta_a}}{b-a + \frac{\alpha_b}{\beta_b} - \frac{\alpha_a}{\beta_a}}$$

y por lo tanto, tenemos que la Ec. (4.13) es

$$u(x, t) = \left[\int_a^b \left(\frac{\alpha_b (b-z)^{\alpha-2}}{\beta_b \Gamma(\alpha-1)} + \frac{(b-z)^{\alpha-1}}{\Gamma(\alpha)} \right) \Psi(z, t) dz + \frac{\gamma_b}{\beta_b} - \frac{\gamma_a}{\beta_a} \right] \sigma(x) + \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \int_a^x (x-z)^{\alpha-1} \Psi(z, t) dz - \frac{\gamma_a}{\beta_a} \quad (4.14)$$

donde

$$\sigma(x) = \frac{x - a - \frac{\alpha_a}{\beta_a}}{b - a + \frac{\alpha_b}{\beta_b} - \frac{\alpha_a}{\beta_a}}$$

Finalmente, después de algunas manipulaciones algebraicas, la Ec. (4.14) puede ser escrita como

$$u(x, t) = (\sigma(x) + 1) \frac{\gamma_a}{\beta_a} - \sigma(x) \frac{\gamma_b}{\beta_b} + \int_a^b G(z, x) R(u(z, t)) dz + \int_a^b G(z, x) \frac{\partial u(z, t)}{\partial t} dz \quad (4.15)$$

donde $G(z, x)$ es la función de Green fraccional tipo Caputo,

$$G(z, x) = \begin{cases} -\frac{\alpha_b}{\beta_b} \frac{(b-z)^{\alpha-2}}{\Gamma(\alpha-1)} \sigma(x) - \frac{(b-z)^{\alpha-1}}{\Gamma(\alpha)} \sigma(x) + \frac{(x-z)^{\alpha-1}}{\Gamma(\alpha)} & \text{si } z < x \\ -\frac{\alpha_b}{\beta_b} \frac{(b-z)^{\alpha-2}}{\Gamma(\alpha-1)} \sigma(x) - \frac{(b-z)^{\alpha-1}}{\Gamma(\alpha)} \sigma(x) & \text{si } z \geq x \end{cases} \quad (4.16)$$

Las Ecs. (4.15)-(4.16) son la formulación integral para el sistema RDF dado por las Ecs. (4.1)-(4.5). A diferencia de la formulación integral para derivadas enteras, el desarrollo de la FEI en derivadas fraccionales trae consigo la expresión de la función de Green. Sin embargo, la estructura matemática de la FEI fraccional es la misma que las obtenidas para problemas enteros, esto es, en la Ec. (4.15) los primeros dos términos del lado derecho denotan la contribución de las condiciones de frontera, mientras que el segundo término describe como la función de Green fraccional distribuye la reacción química en todo el dominio y la última integral describe como se distribuye el término de acumulación. Nótese, que en este tipo de problemas la función de Green describe el fenómeno de difusión anómala.

Para condiciones de frontera tipo Dirichlet con $x = 0.5$ y $z \in [0, 1]$, la Figura 4.1a muestra la distribución de la función de Green fraccional en el dominio $[0, 1]$, donde se puede observar que para $1 < \alpha < 2$ la función de Green no es simétrica que es un indicativo de la distribución de la difusión anómala, mientras que para $\alpha = 2.0$ los perfiles son simétricos (difusión Fickiana). Se observa la función de Green fraccional tiende a cero únicamente en $z = 1$ mientras que en $z = 0$ la función de Green incrementa cuando disminuye α . Nótese, que cuando $\alpha \rightarrow 1$ la función de Green fraccional tiende a la función de Green para procesos difusión-convección con $Pe \gg 1$ (ver Figura (4.1a)), esto es, debido a que cuando $\alpha \rightarrow 1$ el operador fraccional tiene al operador convectivo (derivada de primer orden). Resultados similares se observan para la función de Green bajo condiciones de frontera tipo mixtas (i.e. Neumann más Dirichlet), la diferencia radica que en $x = 0$ los valores de función de Green son negativos debido a los efectos de la derivada en la condición de frontera.

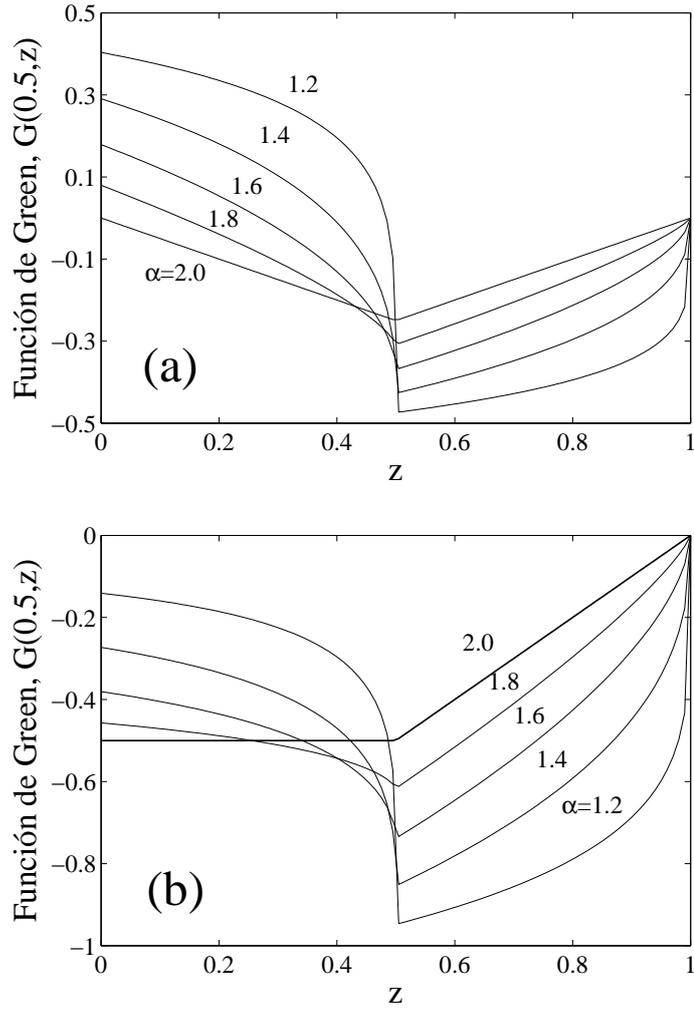


Figura 4.1: Distribución de la función de Green fraccional, para $x = 0.5$ en el dominio $[0,1]$. Función de Green para condiciones de frontera tipo a) Dirichlet y b) mixtas.

Por otro lado, si se considera a $\alpha = 2.0$, la función de Green es

$$G(z, x) = \frac{1}{b - a + \frac{\alpha_b}{\beta_b} - \frac{\alpha_a}{\beta_a}} \begin{cases} \left(z - a - \frac{\alpha_a}{\beta_a} \right) \left(x - b - \frac{\alpha_b}{\beta_b} \right) & \text{si } z < x \\ \left(z - b - \frac{\alpha_b}{\beta_b} \right) \left(x - a - \frac{\alpha_a}{\beta_a} \right) & \text{si } z \geq x \end{cases} \quad (4.17)$$

La Ec. (4.17) corresponde a la función de Green para sistemas RD en coordenadas rectangulares (Ec. (2.36)), lo que indica que la Ec. (4.17) es una expresión general para el cálculo de la función de Green de ecuaciones RD en derivadas de orden arbitrario ($\alpha \in (1, 2]$) y condiciones de frontera generales.

4.2.3. Esquemas numéricos

En esta sección, se presentan las metodologías numéricas de a) diferencias finitas basadas en la formula de Grunwald y b) formulación integral, para la solución de modelos reacción difusión fraccional dadas por las Ecs. (4.1)-(4.4).

Diferencias finitas

La formula de Grunwald es una generalización del esquema de diferencias finitas para derivadas de orden fraccional y son definidas como

$$D_a^\alpha(x_i, t) \approx \frac{1}{h^\alpha} \sum_{k=0}^{i+1} g_{\alpha,k} u_{i-k+1}(t) \quad (4.18)$$

donde los pesos $g_{\alpha,k}$ estan dados por

$$g_{\alpha,k} = \frac{\Gamma(k-1)}{\Gamma(-\alpha)\Gamma(k+1)} \quad (4.19)$$

La aproximación de la derivada espacial fraccional $D_a^\alpha(x, t)$ es de orden $O(h)$ para $\alpha < 2$. La aproximación para las Ecs. (4.1) es

$$\frac{du_i(t)}{dt} = \frac{1}{h^\alpha} \sum_{k=0}^{i+1} g_{\alpha,k} u_{i-k+1}(t) - R(u_i(t)), \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (4.20)$$

donde las condiciones de frontera (4.2) y (4.3) se discretizan y se incorporan en las ecuaciones correspondientes a los nodos en $x = x_1$ y $x = x + N$, respectivamente. Nótese que para la ecuación de difusión clásica, ($\alpha = 2$), los pesos $g_{2,k}$ son $g_{2,0} = g_{2,2} = 1$, $g_{2,1} = -2$ y para $k = 2, \dots, i+1$ $g_{2,k} = 0$. La Ec. (4.20) es un conjunto de N ecuaciones diferenciales, para obtener la solución aproximada de $u(x, t)$ las EDO pueden ser resueltas numéricamente mediante métodos tradicionales de Runge-Kutta o bien discretizar las derivadas temporales mediante esquemas explícitos o implícitos de diferencias finitas, lo que conduce a un sistema de EANs.

Formulación integral

La idea de la solución numérica es aproximar la derivada fraccional espacial para reducir la EDP (4.1) a un conjunto de EDOs que posteriormente puede ser llevado a un conjunto de EANs. Para este fin, se propone $\Delta x = h > 0$ como el tamaño de la malla espacial, $h = (b - a)/(N + 1)$ con $x_i = a + ih$ y $u_i(t) = u(x_i, t)$, para $i = 1, 2, \dots, N$. El esquema numérico propuesto es obtenido forzando a cero el residuo de la Ec. (4.15) a una malla $x = x_i$, esto es,

$$u_i(t) = (\sigma(x_i) + 1) \frac{\gamma_a}{\beta_a} - \sigma(x_i) \frac{\gamma_b}{\beta_b} + \int_a^b G(z, x_i) \left[\frac{\partial u(z, t)}{\partial t} + R(u(z, t)) \right] dz \quad (4.21)$$

donde

$$\sigma(x_i) = \frac{x_i - a - \frac{\alpha_a}{\beta_a}}{b - a + \frac{\alpha_b}{\beta_b} - \frac{\alpha_a}{\beta_a}}$$

Después, la integral en la Ec. (4.21) es aproximada mediante una cuadratura. Por ejemplo, usando la regla del trapecio obtenemos

$$u_i(t) = B_i(t) + h \sum_{j=1}^N G(z_j, x_i) \left[\frac{\partial u_j(t)}{\partial t} + R(u_j(t)) \right] \quad (4.22)$$

donde

$$\begin{aligned} B_i(t) = & \frac{h}{2} G(a, x_i) \left[\frac{\partial u_a(t)}{\partial t} + R(u_a(t)) \right] + \frac{h}{2} G(b, x_i) \left[\frac{\partial u_b(t)}{\partial t} + R(u_b(t)) \right] \\ & + (\sigma(x_i) + 1) \frac{\gamma_a}{\beta_a} - \sigma(x_i) \frac{\gamma_b}{\beta_b} \end{aligned} \quad (4.23)$$

Ahora, si $\mathbf{u} = (u_1, u_2, \dots, u_N)^T$, $\mathbf{B} = (B_1, B_2, \dots, B_N)^T$ y $\mathbf{R}(\mathbf{u}) = (R(u_1), R(u_2), \dots, R(u_N))^T$. Entonces, la Ec. (4.23) puede ser reescrita como

$$\mathbf{u}(t) = \mathbf{B}(t) + h \mathbf{G} \left[\frac{d\mathbf{u}(t)}{dt} + \mathbf{R}(\mathbf{u}(t)) \right] \quad (4.24)$$

donde los componentes de la matriz de dimensión $N \times N$, \mathbf{G} son $g_{ij} = G(x_j, x_i)$, $i, j = 1, \dots, N$, entonces, el conjunto de N ecuaciones diferenciales de valor inicial están dados por

$$\frac{d\mathbf{u}(t)}{dt} = \mathbf{G}^{-1} \frac{\mathbf{u}(t) - \mathbf{B}(t)}{h} - \mathbf{R}(\mathbf{u}(t)) \quad (4.25)$$

con condiciones iniciales $\mathbf{u}(t_0) = (\psi(x_1), \psi(x_2), \dots, \psi(x_N))^T$. Aquí, uno puede emplear paquetes estándar para la integración de EDO para encontrar la solución de $\mathbf{u}(t)$. Una alternativa es realizar una discretización completa, que incluye el término de la derivada temporal. En ese sentido, definimos $\delta = \Delta t$ como el paso de tiempo, $t_k = t_0 + k\delta$ y $u_i^k = u_i(t_k)$. Considerando un esquema de Euler implícito para la derivada temporal en la Ec. (4.25), esto es, $\frac{d\mathbf{u}(t_k)}{dt} \approx \frac{\mathbf{u}^k - \mathbf{u}^{k-1}}{\delta}$. Esto conduce a la siguiente expresión

$$\mathbf{u}^k = \mathbf{B}^k + \left(\frac{h}{\delta} \right) \mathbf{G} \left[\mathbf{u}^k - \mathbf{u}^{k-1} + \delta \mathbf{f}(\mathbf{u}^k) \right], \quad k = 1, 2, \dots \quad (4.26)$$

el cual para cada tiempo t_k , puede ser resuelto el vector \mathbf{u}^k mediante métodos iterativos. La ventaja del esquema dado por la Ec. (4.26) sobre el esquema (4.25) es que no se requiere la inversión de la matriz \mathbf{G} .

Diferencias finitas de formulaciones integrales

Una opción para la discretización de la formulación integral se basa en las ideas de la fórmula de Grunwald, donde se propone un esquema discreto hacia atrás con una malla espacial equidistante. Siguiendo esas ideas, se reescribe la Ec. (4.15) como

$$u_i(t) = (\sigma(x_i) + 1) \frac{\gamma_a}{\beta_a} - \sigma(x_i) \frac{\gamma_b}{\beta_b} + \int_a^{x_{i+1}} G(z, x) \left[\frac{\partial u(z, t)}{\partial t} + R(u(z, t)) \right] dz, \quad i = 1, \dots, N \quad (4.27)$$

donde

$$\sigma(x_i) = \frac{x_i - a - \frac{\alpha_a}{\beta_a}}{x_{i+1} - a + \frac{\alpha_b}{\beta_b} - \frac{\alpha_a}{\beta_a}}$$

y la función de Green está dada por

$$G(z, x) = \begin{cases} -\frac{\alpha_b}{\beta_b} \frac{(x_{i+1}-z)^{\alpha-1}}{\Gamma(\alpha)} \sigma(x_i) - \frac{(x_{i+1}-z)^{\alpha-2}}{\Gamma(\alpha-1)} \sigma(x_i) + \frac{(x_i-z)^{\alpha-1}}{\Gamma(\alpha)} & \text{si } z < x \\ -\frac{\alpha_b}{\beta_b} \frac{(x_{i+1}-z)^{\alpha-1}}{\Gamma(\alpha)} \sigma(x_i) - \frac{(x_{i+1}-z)^{\alpha-2}}{\Gamma(\alpha-1)} \sigma(x_i) & \text{si } z \geq x \end{cases} \quad (4.28)$$

Usando la regla del trapecio para discretizar la integral de la Ec. (4.27) obtenemos el siguiente sistema

$$u_i(t) = B_i(t) + h \sum_{j=1}^i G(z_j, x_i) \left[\frac{\partial u_i(t)}{\partial t} + R(u_i(t)) \right] \quad i = 1, \dots, N \quad (4.29)$$

donde

$$B_i(t) = \frac{h}{2} G(a, x_i) \left[\frac{\partial u_a(t)}{\partial t} + R(u_a(t)) \right] + \frac{h}{2} G(x_{i+1}, x_i) \left[\frac{\partial u_{i+1}(t)}{\partial t} + R(u_{i+1}(t)) \right] + (\sigma(x_i) + 1) \frac{\gamma_a}{\beta_a} - \sigma(x_i) \frac{\gamma_b}{\beta_b} \quad (4.30)$$

Las Ecs. (4.29) y (4.30) tienen la misma estructura que las Ecs. (4.22) y (4.23) por lo que pueden ser expresadas análogamente como un sistema de EDOs o un sistema de EANs en su forma matricial como en la Ecs. (4.25) y (4.26), respectivamente. Sin embargo, hay que resaltar que en este caso \mathbf{G} es una matriz triangular inferior que corresponde a la estructura hacia atrás del método de DFGr. Además, los pesos $\frac{g_{\alpha,k}}{h^\alpha}$ son sustituidos por $\frac{\mathbf{G}^{-1}}{h}$. Demostrando así, como en el caso donde las derivadas son enteras que mediante los esquemas integrales es posible obtener esquemas de diferencias finitas.

4.2.4. Resultados numéricos

Con la finalidad de evaluar la habilidad de las FEI en la solución numérica de ecuaciones RDF, se consideran diferentes modelos fraccionales reportados en la literatura. Comúnmente, dichos modelos carecen de significado físico, sin embargo, son considerados en el estudio numérico de modelos RDF debido están disponibles sus soluciones numéricas. Por lo tanto, se considera la

ecuación RDF (4.1) con $a = 0$ y $b = 1$. El esquema numérico usado para las FEI es el descrito en las Ecs. (4.25) ó (4.26), es decir, empleando directamente una regla de trapecio para aproximar la integral en la FEI. Los resultados numéricos son comparados con el esquema clásico de DFGr y las correspondientes soluciones analíticas. Como un índice de aproximación numérica, se calculó el error relativo que está definido mediante la Ec. (2.38).

Simulaciones en estado estacionario

Para las pruebas numéricas en estado estacionario, se considera la siguiente ecuación diferencial fraccional

$$\mathcal{D}(x)D^\alpha u(x) = R(u(x)) \quad x \in [0, 1] \quad (4.31)$$

donde $1 < \alpha \leq 2$, para ilustrar el efecto del orden fraccional (α) en la aproximación numérica de los esquemas propuestos, se consideran tres valores de α . Los esquemas discretos (EANs) son resueltos mediante técnicas de punto fijo sobre relajado.

Caso 1

Como primer ejemplo se considera la Ec. (4.31) con $\alpha = 1.8$, $\mathcal{D}(x) = \frac{\Gamma(2.2)}{6}x^{2.8}$, $R(u(x)) = u(x) + x^3(x - 1)$ y condiciones de frontera tipo Dirichlet, $u(0) = 0$ y $u(1) = 1$. La solución exacta de este problema es $u(x) = x^3$. La formulación integral está dada por

$$u(x) = x + \int_0^1 G(z, x)(u(x) + x^3(x - 1))dz \quad (4.32)$$

y la función de Green fraccional

$$G(z, x) = \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \begin{cases} -x(1 - z)^{\alpha-1} + (x - z)^{\alpha-1} & \text{si } z < x \\ -x(1 - z)^{\alpha-1} & \text{si } z \geq x \end{cases} \quad (4.33)$$

Para 30 nodos en la malla, la Figura 4.2a muestra el perfil obtenido con el esquema integral y con DFGr, donde se aprecia que los perfiles aproximados se ajustan bien al perfil exacto ($E_m = 10^{-2}$). La Figura 4.2b muestra el error (E_m) como función del número de nodos (N) en la malla computacional, los errores de aproximación son más pequeños para el esquema integral que para DFGr. Como se comentó en la sección anterior, los esquemas de DFGr exhiben órdenes de aproximación de $O(h)$, mientras el esquema integral muestra $\sim O(h^{1.8})$, por lo tanto se puede afirmar que los esquemas basados en funciones de Green presentan mejor exactitud numérica que DFGr

Por otro lado, si consideramos la Ec. (4.31) con $\alpha = 1.8$, $\mathcal{D}(x) = \frac{\Gamma(2.2)}{6}x^{2.8}$, $R(u(x)) = xu(x) + \frac{9}{11}x^5$ y condiciones de frontera tipo mixtas homogéneas ($\frac{du(0)}{dx} = 0$ y $u(1) = 0$), la solución exacta

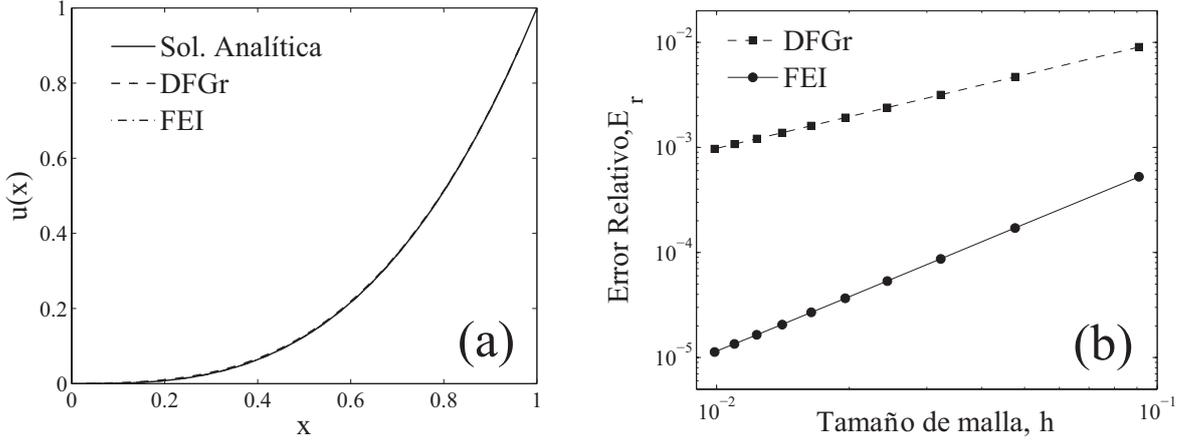


Figura 4.2: Soluciones exacta y numérica para la Ec. (4.31) con $\alpha = 1.8$ y condiciones de frontera tipo Dirichlet a) perfiles $u(x)$ y b) errores de aproximación.

es $u(x) = -x^3(x - 1)$ y la formulación integral es

$$u(x) = \int_0^1 G(z, x) (xu(x) + \frac{9}{11}x^5) dz \quad (4.34)$$

con

$$G(z, x) = \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \begin{cases} -(1-z)^{\alpha-1} + (x-z)^{\alpha-1} & \text{si } z < x \\ -(1-z)^{\alpha-1} & \text{si } z \geq x \end{cases} \quad (4.35)$$

Para $N = 30$, la Figura 4.3a muestra los perfiles $u(x)$ usando la solución exacta y las soluciones aproximadas. Como en el caso con condiciones de frontera tipo Dirichlet los máximos errores calculados para las FEI son más pequeños que los obtenidos con DFGr (Figura 4.3b).

Caso 2

Para este caso se consideran $\alpha = 1.5$, $\mathcal{D}(x) = 1$ con a) $R(u(x)) = \frac{128}{7\sqrt{\pi}}x^{3.5} - \frac{64}{5\sqrt{\pi}}x^{2.5}$ con condiciones de frontera tipo Dirichlet homogéneas ($u(0) = u(1) = 0$) y b) $R(u(x)) = \frac{128}{7\sqrt{\pi}}x^{3.5} + \frac{64}{5\sqrt{\pi}}x^{2.5}$ con $\frac{du(0)}{dx} = 0$ y $u(1) = 2$, donde las soluciones exactas son $u(x) = x^4(x - 1)$ y $u(x) = x^4(x + 1)$, respectivamente. La formulación integral para condiciones Dirichlet es

$$u(x) = \int_0^1 G(z, x) \left(\frac{128}{7\sqrt{\pi}}x^{3.5} - \frac{64}{5\sqrt{\pi}}x^{2.5} \right) dz \quad (4.36)$$

y para condiciones de frontera mixtas es

$$u(x) = 2 + \int_0^1 G(z, x) \left(\frac{128}{7\sqrt{\pi}}x^{3.5} + \frac{64}{5\sqrt{\pi}}x^{2.5} \right) dz \quad (4.37)$$

las funciones de Green están dadas por las Ec. (4.33) y (4.35), respectivamente. Los errores de aproximación se muestran en la Figura 4.4. Puede observarse que el orden de aproximación calculado con DFGr convergen a $O(h)$, mientras que para el esquema DFFG es $\sim O(h^{1.5})$.

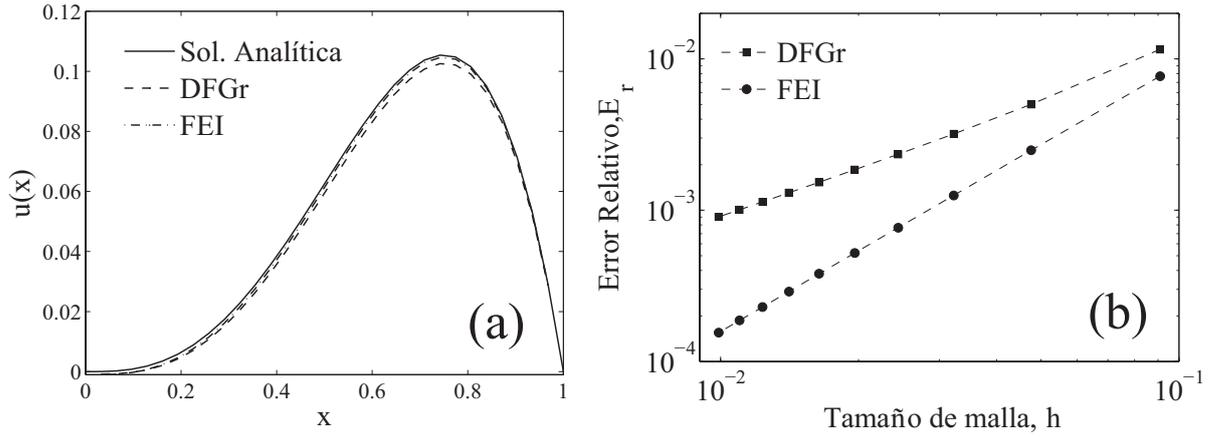


Figura 4.3: Soluciones exacta y numérica para la Ec. (4.31) con $\alpha = 1.8$ y condiciones de frontera tipo mixtas a) perfiles $u(x)$ y b) errores de aproximación.

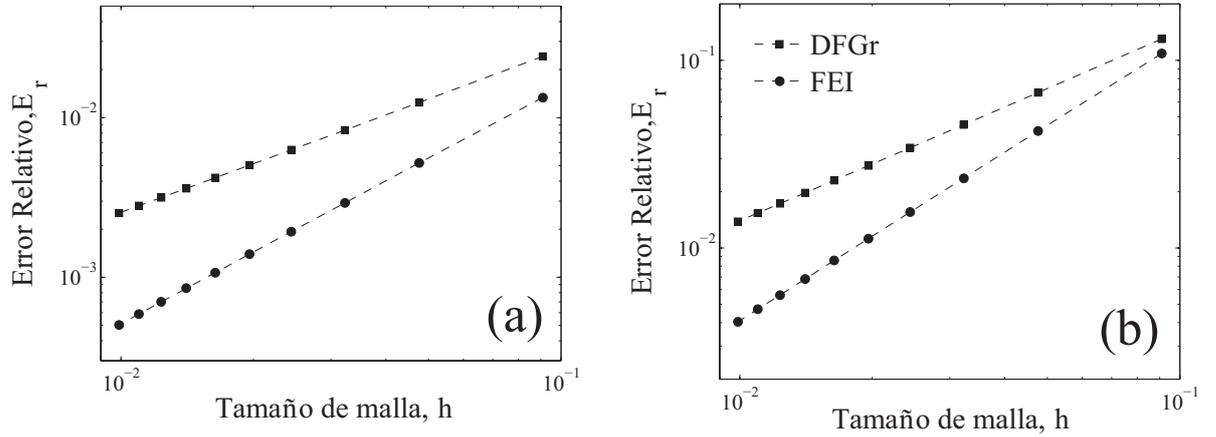


Figura 4.4: Máximo error absoluto para sistemas RDF con $\alpha = 1.5$ y condiciones de frontera tipo a) Dirichlet homogéneas y b) mixtas no homogéneas.

Caso 3

Considerando la Ec. (4.31) con $\alpha = 1.2$, $\mathcal{D}(x) = 1$, $R(u(x)) = x^3 + x^2 - \frac{6}{\Gamma(2.8)}x^{1.8} + \frac{2}{\Gamma(1.8)}x^{0.8} - u(x)$ con condiciones de frontera homogéneas. La solución exacta es $u(x) = x^2(1 - x)$ y la FEI está compuesta por las Ecs. (4.36) y (4.33). Como en los previos casos el esquema integral exhibe mejores órdenes de aproximación que DFGr (Figura 4.4). Sin embargo, se aprecia que el orden de aproximación para la FEI disminuye con el valor del orden de la derivada (α), en otras palabras, el orden de los esquemas integrales fraccionales son $\sim O(h^\alpha)$ (Tabla 4.1).

α	Condiciones de frontera	Orden de aproximación	
		DFGr	FEI
1.8	Dirichlet	1.0511	1.7750
1.8	Mixtas	1.0020	1.7890
1.5	Dirichlet	1.0093	1.4926
1.5	Mixtas	1.0049	1.4945
1.2	Dirichlet	0.9958	1.2130

Tabla 4.1: Orden de aproximación para diferentes valores de α en estado estacionario.

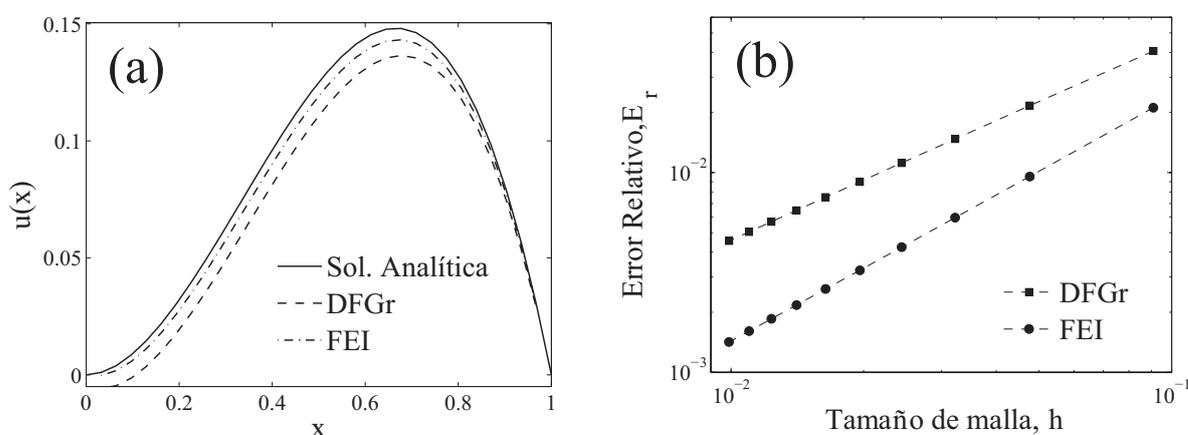


Figura 4.5: a) Soluciones numérica y aproximadas de la Ec. (4.31) con $\alpha = 1.2$ y b) errores de aproximación.

Simulaciones dinámicas

Considerando la Ec. (4.1) con $\alpha = 1.5$, $R(u(x, t)) = e^{-t} \left(\frac{128}{7\sqrt{\pi}} \right)$ con condiciones de frontera $u(0, t) = 0$, $u(1, t) = 2e^t$ y condición inicial $u(x, 0) = (x - 1)x^4$. Para este problema la solución analítica es $u(x, t) = e^t x^4 (x - 1)$ y la formulación integral es

$$u(x, t) = 2xe^t + \int_0^1 G(z, x) e^{-t} \left(\frac{128}{7\sqrt{\pi}} \right) dz + \int_0^1 G(z, x) \frac{\partial u(z, t)}{\partial t} dz \quad (4.38)$$

y la función de Green está dada por la Ec. (4.33). Para esta situación se usó el esquema dado en las Ecs. (4.20) y (4.25) para obtener un conjunto de EDO para DFGr y FEI, respectivamente. Para integrar el sistema de EDO se empleó un método de Runge-Kutta de 4/5-order con $\Delta t = 0.01$. Para $N = 100$, la Figura 4.5a muestra el perfil $u(x, t)$ considerando 5 diferentes tiempos. Como en problemas en estado estacionario, las FEI tienen mejor desempeño numérico que el esquema de DFGr. Por ejemplo, E_m en $t = 1.0$ es 0.019 y 0.0044 para DFGr y FEI, respectivamente.

Como segundo caso, tenemos que $\alpha = 1.8$, $R(u(x, t)) = e^{-t} \left[\frac{24}{\Gamma(3.2)} x^{2.2} - \frac{6}{\Gamma(2.2)} x^{1.2} + x^4 - x^3 \right]$ con condiciones de frontera homogéneas. La solución exacta para este problema es $u(x) = e^{-t} x^3(x - 1)$. Considerando las mismas condiciones que el caso anterior, la Figura 4.5b muestra las soluciones analítica y numérica. La formulación integral presenta errores de aproximación numérica cuatro veces menores que DFGr.

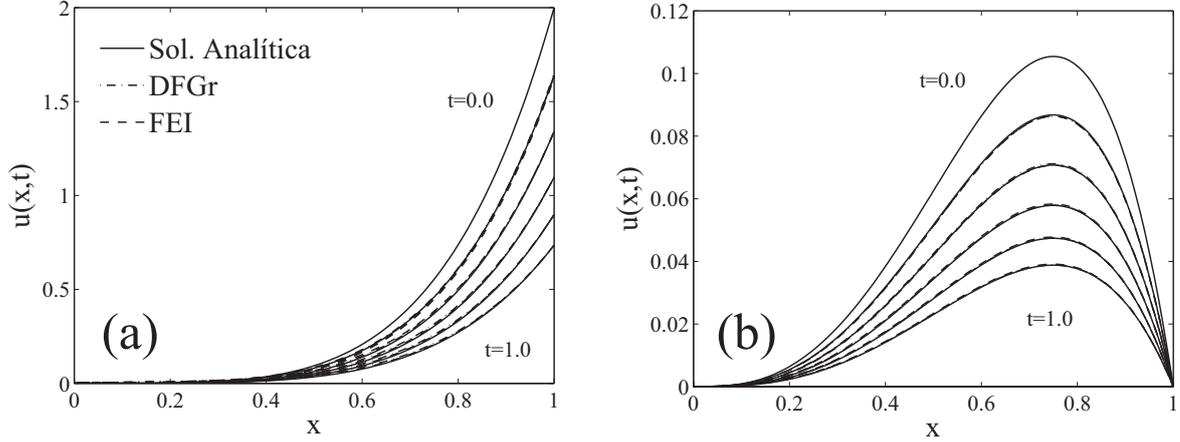


Figura 4.6: Perfiles dinámicos del sistema RDF dado por la Ec. (4.1) con a) $\alpha = 1.5$ y b) $\alpha = 1.8$.

De acuerdo a los resultados presentados arriba se hacen los siguientes comentarios:

- En general el esquema de FEI exhibe órdenes de aproximación de $O(h^\alpha)$, mientras que DFGr únicamente de $O(h)$. Esto puede ser debido al hecho de que la función de Green describe el fenómeno de la difusión anómala y el efecto de la distribución de la fuente y acumulación en todo el dominio. También, es bien conocido que la integración numérica suaviza los errores de truncamiento, mientras que la diferenciación numérica es un propagador de errores.
- El esquema de diferencias finitas basado en la fórmula de Grunwald es simple y no requiere de desarrollos analíticos previos, como en la discretización basada formulaciones integrales. Sin embargo, en general el esquema de FEI provee menores errores de aproximación numérica que DFGr.
- Los resultados presentados arriba pueden ser extendidos a diferentes definiciones de la derivada fraccional. Por ejemplo, la derivada tipo Riemann-Liouville está dada por $D_a^\alpha u(x) = \frac{1}{\Gamma(n-\alpha)} \frac{d^n}{dx^n} \int_a^x (x-z)^{\alpha+1-n} u(z) dz$ y las propiedades descritas en los Lemas 1 y 2, son $u(x) = c_1 x^{\alpha-1} + c_2 x^{\alpha-2} + \dots + c_{n-1} x^{\alpha-n-1}$ y $I_a^\alpha D_a^\alpha u(x) = u(x) + c_1 x^{\alpha-1} + c_2 x^{\alpha-2} + \dots + c_{N-1} x^{\alpha-N-1}$,

respectivamente (Bai y Lu, 2005). Dada la forma de la definición y sus propiedades, no es difícil obtener el esquema integral para la derivada fraccional tipo Riemann-Liouville.

- Como en los esquemas integrales de sistemas reacción-transporte en derivadas enteras, los tiempos de cómputo requeridos para la solución numérica de sistemas RDF son hasta 5 veces menores para FEI comparados con los obtenidos para DFGr. Esta diferencia es más significativa cuando los modelos fraccionales están sujetos a condiciones de frontera tipo Neumann.
- El orden de aproximación del método propuesto puede ser incrementado si se incorporan métodos de aceleración secuencial (e.g. extrapolación de Richardson), esos métodos han sido aplicados en los esquemas de DFGr para incrementar el orden de aproximación (Shen y Phanikumar, 2009; Tadjeran y col., 2006).

4.3. Factor de efectividad de pastillas catalíticas con difusión anómala

4.3.1. Introducción

El factor de efectividad (FE) es un parámetro de correlación para la velocidad de reacción en pastillas catalíticas donde se efectúan procesos internos de resistencia al transporte de masa y calor. La predicción del FE involucra la solución de ecuaciones tipo reacción difusión, las cuales son obtenidas a partir de los de balances de masa y calor en las pastillas catalíticas (Aris, 1975; Fogler 2002). Tradicionalmente, el transporte difusivo es descrito por la ley de Fick. Sin embargo, estudios experimentales han demostrado que el transporte difusivo no siempre sigue la ley de Fick, ocurriendo más lenta o más rápida, a este tipo de difusión se le conoce comúnmente como difusión anómala (Week y col., 1996; Atkinson y Davis, 2000, Metzler, 2000; Paradisi y col., 2001). En recientes estudios, la difusión no Fickiana se ha empleado para la descripción de diversos fenómenos físicos (Shen y Phanikumar, 2009; del-Castillo-Negrete y col., 2005; Henry y Wearne, 2002; Gafiychuk y Datsko, 2006; Schumer y col., 2009; Berkowitz y Scher, 1997; Valdés-Parada y col., 2009).

En esta sección se exploran los efectos en la estimación del FE considerando difusión no Fickiana. Para este fin, se considera un modelo RDF, donde para la solución aproximada del modelo se emplean las formulaciones integrales. Se consideran diferentes situaciones para la estimación del factor de efectividad, tales como, diferentes expresiones de velocidad de reacción en condiciones isotérmicas y no isotérmicas. Las simulaciones numéricas muestran que el factor

de efectividad tiene una fuerte relación con el tipo de difusión que describen los procesos.

Considerando el modelo de una pastilla catalítica con transporte difusivo no Fickiano, los perfiles de concentración y temperatura están dados por

$$D^\alpha c(x) = \phi^2 R(x, c, T) \quad (4.39)$$

$$D^\alpha T(x) = -\beta \phi^2 R(x, c, T) \quad (4.40)$$

donde D^α es la derivada fraccional tipo Caputo de orden $1 < \alpha \leq 2$; x es la variable espacial adimensional en la pastilla catalítica; $c(x)$ y $T(x)$ es la temperatura y concentración adimensional; $R(x, c, T)$ es la velocidad de reacción; ϕ es el módulo de Thiele y β es el calor de reacción adimensional. Las correspondientes condiciones de frontera son

$$\frac{dc(0)}{dx} = 0 \quad \text{y} \quad c(1) = 1 \quad (4.41)$$

$$\frac{dT(0)}{dx} = 0 \quad \text{y} \quad T(1) = 1 \quad (4.42)$$

Para reducir las Ecs. (4.39)-(4.40) a una sola ecuación diferencial, consideramos un desarrollo análogo al reportado por Prater (1958). Entonces, si definimos $y = \beta c + T$, es posible obtener la siguiente ecuación diferencial

$$D^\alpha y(x) = 0 \quad (4.43)$$

con condiciones de frontera

$$\frac{dy(0)}{dx} = 0 \quad \text{y} \quad y(1) = \beta + 1 \quad (4.44)$$

De acuerdo a el Lema 1 (Ec. (4.7)), la solución de las Ecs. (4.43) y (4.44) es $y(x) = \beta + 1$. En ese sentido, la concentración y la temperatura están relacionados por

$$T(x) = 1 + \beta(c(x) - 1) \quad (4.45)$$

Este resultado indica que, únicamente es necesario resolver el sistema (4.39) y (4.41) para el cálculo de la concentración y para el perfil de temperaturas se emplea la Ec. (4.45). El parámetro β es un indicativo del tipo de reacción, si $\beta < 0$ es un proceso endotérmico, si $\beta > 0$ es un proceso exotérmico y si $\beta = 0$ es un proceso isotérmico.

Factor de efectividad

En el estudio de la catálisis heterogénea es muy importante conocer los efectos del transporte de masa y calor dentro de las partículas catalíticas. El parámetro que indica las magnitudes relativas

de los fenómenos de difusión y de reacción química, se define como factor de efectividad (η), el cual está definido como

$$\eta = \frac{\text{Lo que reacciona en toda la partícula}}{\text{Lo que reacciona en la superficie externa}} \quad (4.46)$$

De acuerdo a la definición, si $\eta = 1$ (en condiciones isotérmicas) indica que no existen impedimentos difusivos para la velocidad total del proceso y el control se debe a la energía de activación de la reacción que tiene lugar en la superficie de la partícula catalítica. Si $\eta < 1$ indica que los aspectos difusivos son importantes en el control de la velocidad global de reacción. Se puede presentar el caso donde $\eta > 1$ e indica que los efectos del transporte de calor son importantes, sin embargo, esta situación puede conducir a la desactivación del catalizador originada por las altas temperaturas dentro de la partícula.

El FE puede ser calculado mediante el uso de las soluciones analíticas o aproximadas. En procesos RD con difusión Fickiana ($\alpha = 2.0$), para la estimación de η se han reportado diversas metodologías numéricas sin la necesidad del cálculo previo del perfil $c(x)$ (Ochoa-Tapia y col., 2005; Lee y Kim, 2006; 2007). En este trabajo, se estima el factor de efectividad mediante el cálculo de los perfiles de concentración aproximados. De acuerdo a la expresión (4.46), el cálculo del FE puede ser obtenido mediante

$$\eta = \frac{\int_0^1 \phi^2 R(x, c, T) dx}{\int_0^1 \phi^2 R(x, c, T)|_{x=1} dx} \quad (4.47)$$

El FE relaciona a la reacción química en la pastilla catalítica considerando los efectos de la resistencia al transporte interno entre la reacción química dada en la superficie de la pastilla (i.e. sin resistencia al transporte interno). Debido a que la reacción y la difusión son procesos diferentes, la Ec. (4.46) permite calcular el FE en pastillas catalíticas con y sin difusión Fickiana. Sin embargo, la reacción química será afectada por el tipo de difusión dentro de la partilla catalítica. Entre los parámetros que tienen mayor influencia en el valor del factor de efectividad se encuentran la geometría de las partículas (Smith, 1956; Carberry, 1961; Morbidelli y col., 1982; Doraiswamy y Sharma, 1984) y la expresión de la velocidad de reacción (Krasuk, 1965; Wakao y col., 1978; Lee, 1986; Morbidelli y Varma, 1983; Wohlfahrt, 1982). El objetivo de esta parte del trabajo es explorar el efecto que tiene la difusión anómala sobre el factor de efectividad.

4.3.2. Formulación integral

Siguiendo el desarrollo presentada en la sección anterior, el esquema integral de las Ecs. (4.39) y (4.41) es el siguiente

$$c(x) = 1 + \int_0^1 G(z, x) R(z, c, T) dz \quad (4.48)$$

donde $G(z, x)$ es la función de Green fraccional y es descrita por

$$G(z, x) = \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \begin{cases} (x - z)^{\alpha-1} - (1 - z)^{\alpha-1} & \text{si } z < x \\ -(1 - z)^{\alpha-1} & \text{si } z \geq x \end{cases} \quad (4.49)$$

Considerando el esquema dado por la Ec. (4.24) con $\frac{d\mathbf{u}}{dt} = 0$, entonces el esquema discreto de la formulación integral (4.48) es

$$\mathbf{u} = \mathbf{B} + h\mathbf{GR}(\mathbf{u}) \quad (4.50)$$

donde $B_i = 1 + \frac{h}{2}G(x_a, x_i)R(u_a)$, $i = 1, \dots, N$. La Ec. (4.51) es un conjunto de EAN que son resueltos mediante esquemas iterativos de punto fijo.

4.3.3. Simulaciones numéricas

Para apreciar el efecto de la difusión anómala sobre el factor de efectividad, se calculó η usando expresiones de velocidad de reacción lineales y no lineales bajo condiciones isotérmicas y no isotérmicas. Para la solución numérica del sistema (4.39), usamos el esquema (4.49) con 100 nodos en la malla, mismos que fueron usados para el cálculo del factor de efectividad en la Ec. (4.47)

Condiciones isotérmicas

Los perfiles $c(x)$ para $\alpha < 2.0$ indican la influencia de la difusión no Fickiana sobre el proceso. Si la reacción química no cambia, uno puede apreciar que cuando $\alpha \rightarrow 2$ disminuye la resistencia al transporte interno (i.e. el proceso es controlado por la reacción química). Este comportamiento puede verse en la Figura 4.7 y corresponde con estudios experimentales, donde se ha demostrado que en procesos únicamente difusivos (i.e., sin reacción química) la ley de Fick sobre estima la distribución de concentración (Roeloffs, 1988; Metzler y Klafter, 2000; 2004).

En la Figura 4.8 se muestra el factor de efectividad como una función del modulo de Thiele para diferentes valores de α . Para todos los valores de α , es posible identificar que, cuando $\phi \rightarrow 0$ el FE tiende a 1.0, (i.e., no hay resistencia al transporte interno) y cuando $\phi \rightarrow \infty$, $\eta \rightarrow 0$. Sin embargo, cuando la resistencia al transporte interno incrementa ($\alpha < 2$), la pastilla catalítica es más ineficiente (Figura 4.8a). Por ejemplo, para $\phi = 5.0$, el FE es 0.201, 0.1395 y 0.0765 para $\alpha = 2.0, 1.6$ y 1.2 respectivamente. Resultados similares fueron obtenidos para una velocidad de reacción tipo Langmuir-Hinshewood (Figura 4.8b).

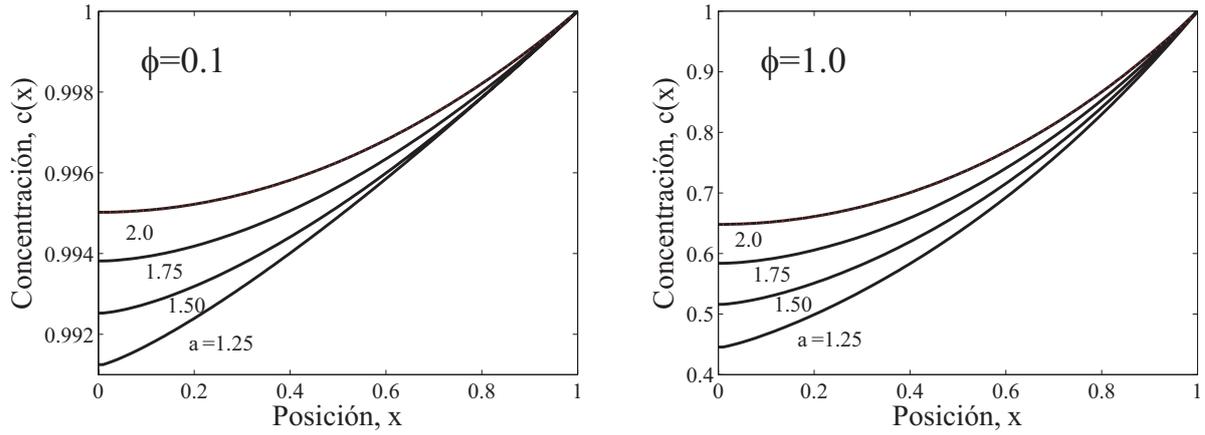


Figura 4.7: Perfil de concentraciones, $c(x)$, en estado estacionario.

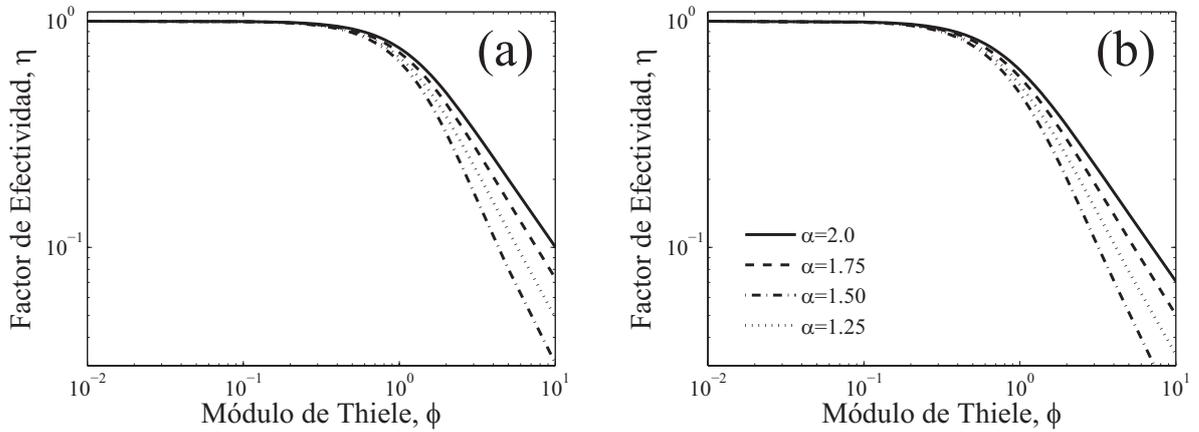


Figura 4.8: Factor de efectividad isotérmico vs. módulo de Thiele para diferentes valores de α , para (a) velocidad de reacción de primer orden, $R(x, c) = c(x)$ y (b) velocidad de reacción tipo Langmuir-Hinshelwood, $R(x, c) = c(x) \frac{(1+c(x))^2}{(1+\theta c(x))^2}$, $\theta = 0.5$.

Condiciones no isotérmicas

En este caso, consideramos la Ec. (4.39) con una velocidad de reacción no isotérmica, la cual es definida como

$$R(x, c, T) = \exp\left(\frac{\beta\delta(1-c(x))}{1+\gamma(1-c(x))}\right) c(x) \quad (4.51)$$

β es el calor de reacción adimensional y δ es el número de Arrhenius. Para condiciones exotérmicas ($\beta > 0$), dadas las limitaciones en el transporte de calor interno, hay un incremento en la constante de velocidad, por lo que la velocidad de reacción interna es más grande que la velocidad de reacción

en la superficie de la pastilla catalítica, conduciendo a valores del FE más grandes que la unidad (Aris, 1975). Para $\delta = 20.0$, la Figura 4.9 muestra a η vs. ϕ para diferentes valores de α y β , donde es posible identificar tres regiones: i) $\phi < 0.1$, $\eta \rightarrow 1$, ii) $0.1 < \phi < 2$ el FE incrementa hasta el punto máximo y iii) $\phi > 2$, $\eta \rightarrow 0$. En general, el FE en la región i) tiene un comportamiento similar al FE calculado a condiciones isotérmicas. La región ii) se reduce cuando $\alpha \rightarrow 1$ (i.e., disminuye la resistencia al transporte interno) y para la región iii) se observa que el FE disminuye más rápido cuando $\alpha \rightarrow 1$, esto es debido a que se incrementa la resistencia al transporte de masa y calor. El punto máximo del FE también disminuye cuando α disminuye (Figura 4.42a). Este efecto puede apreciarse con mayor intensidad cuando la energía de activación de la reacción incrementa (incremento de la velocidad de reacción interna), dando origen a la formación de múltiples estados estacionarios en los perfiles de η . Bajo esas condiciones se observa que la multiplicidad desaparece como $\alpha \rightarrow 1$, debido al efecto de la disminución del transporte difusivo másico y térmico (Figura 4.10b).

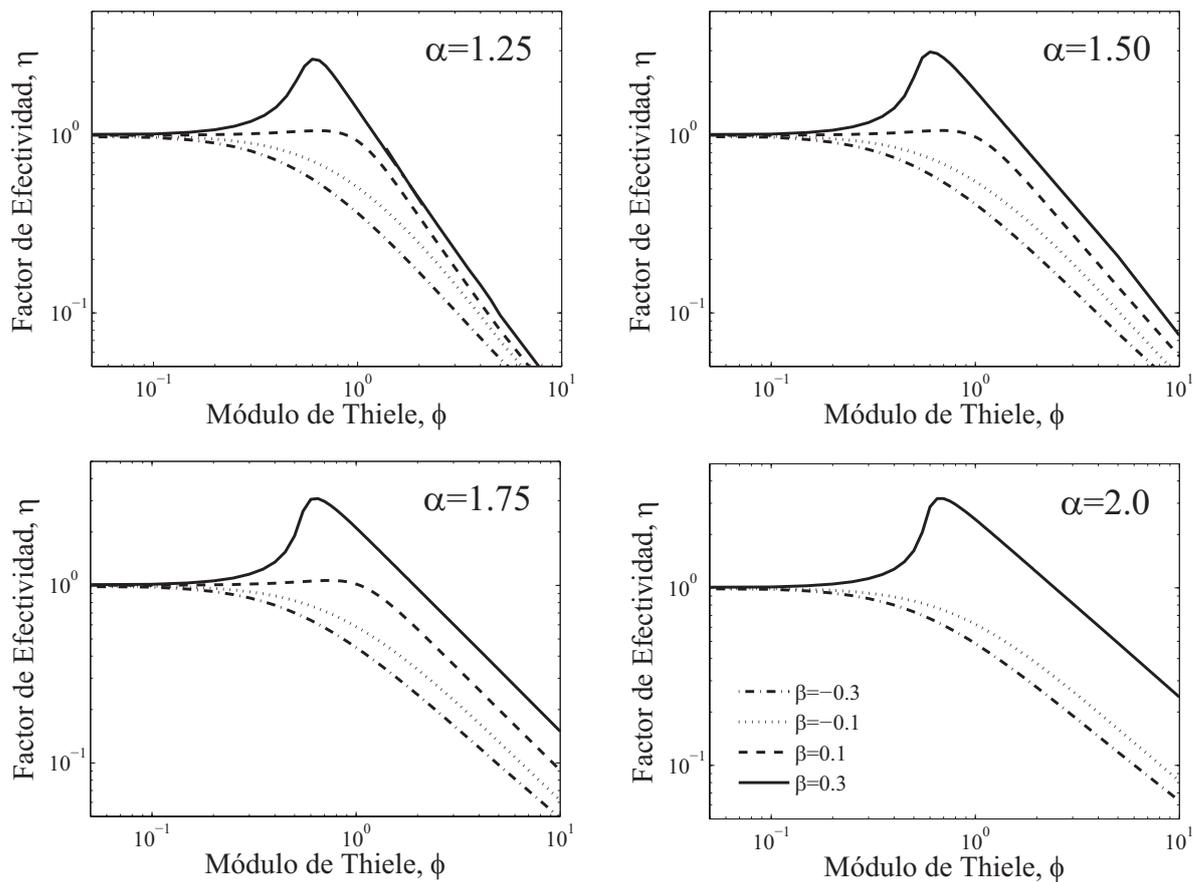


Figura 4.9: Factor de efectividad con velocidad de reacción no isotérmica con cuatro valores de β .

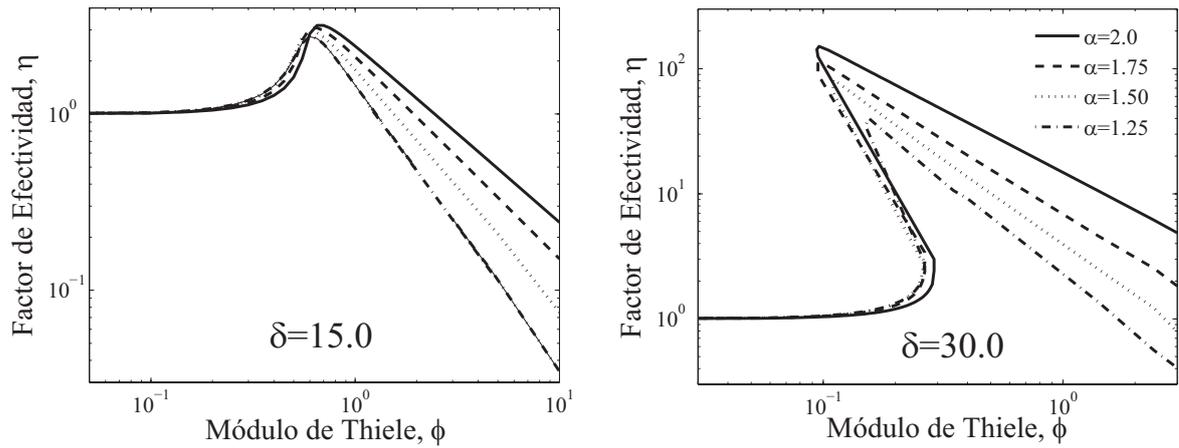


Figura 4.10: η en condiciones no isotérmicas con $\beta = 0.4$. Nótese que, el factor de efectividad exhibe múltiples estados estacionarios cuando $\delta > 20$ y tienden a desaparecer cuando $\alpha \rightarrow 1$.

De acuerdo a los resultados presentados arriba se hacen los siguientes comentarios:

- Las FEI son una buena alternativa para la solución de sistemas RD con derivadas espaciales de orden fraccional, tales como las describen los perfiles de concentración y temperatura en las pastillas catalíticas conducidas por fenómenos de difusión anómala.
- Las ecuaciones RD con derivadas de orden fraccional ($1 < \alpha \leq 2$) pueden describir fenómenos de difusión anómala. En procesos isotérmicos, el orden de la derivada indica que tan importante es el transporte difusivo en el sistema RD, a medida que $\alpha \rightarrow 1$ la difusión tiene menor importancia en el proceso global y viceversa. Por otro lado, en procesos no isotérmicos la influencia de α se ve reflejada en los fenómenos de transporte de calor.
- Debido a que el orden de la derivada indica la importancia de la difusión interna, entonces para un valor de ϕ dado, el valor del factor de efectividad muestra el valor más grande cuando $\alpha = 2$.
- Similar a los procesos isotérmicos el FE presenta sus valores más grandes cuando $\alpha = 2$. En este caso se suman los efectos del transporte difusivo térmico. De hecho, cuando el FE exhibe múltiples estados estacionarios, el valor de α influye en los perfiles de η , de tal manera que cuando α disminuye, los múltiples estados estacionarios tienden a desaparecer.

4.4. Comentarios finales

En muchos procesos donde existen interacciones entre reacciones químicas y los fenómenos transporte, el transporte difusivo puede no ser bien representado por la ley de Fick. En ese sentido, para describir los fenómenos difusivos se puede emplear la ley de Fick fraccional que lleva ecuaciones RD con derivadas espaciales de orden fraccional. En este Capítulo se presentaron las formulaciones de ecuaciones integrales para la solución de sistemas reacción-difusión con derivadas espaciales de orden fraccional. Para el desarrollo de las FEI se hace uso de los conceptos básicos del cálculo fraccional. Como en problemas con derivadas enteras, las FEI son metodologías sistemáticas que permiten incorporar de manera exacta condiciones de frontera generales. Además, a partir de los esquemas integrales discretos es posible obtener un esquema análogo al esquema de diferencias finitas basado en la fórmula de Grunwald. Mediante FEI se resolvieron diferentes problemas RDF y los resultados numéricos se compararon con las soluciones analíticas y numéricas obtenidas mediante DFGr. Como era de esperarse, las simulaciones muestran que los esquemas de DFGr exhiben órdenes de aproximación de $O(h)$, mientras que los esquemas de FEI exhiben $O(h^\alpha)$.

Como un caso particular se resolvieron sistemas RDF que describen las interacciones reacción-difusión anómala en pastillas catalíticas, con el fin de explorar los efectos de la difusión anómala sobre el factor de efectividad. Los resultados indican que el orden de la derivada fraccional está ligado a la resistencia al transporte de masa y calor interno de las partículas catalíticas. Esto es, cuando $\alpha \rightarrow 1$ se incrementa la resistencia al transporte interno, conduciendo a la disminución del factor de efectividad. Para observar dichas variaciones se calculó el FE a diferentes condiciones en las expresiones de velocidad de reacción. Los resultados numéricos indican que el FE de pastillas catalíticas depende directamente del grado de resistencia al transporte interno.

Capítulo 5

Conclusiones Generales y Perspectivas

En este trabajo, se desarrollaron diversos esquemas numéricos para la solución de ecuaciones reacción-transporte descritos por ecuaciones diferenciales parciales con derivadas enteras y fraccionales. Los esquemas numéricos presentados están basados en formulaciones integrales que surgen de la inversión analítica de los operadores diferenciales espaciales. Las metodologías propuestas son la generalización de los esquemas reportados por Valdés-Parada y col., (2007) y Alvarez-Ramirez y col., (2007) que describen la obtención y solución de las formulaciones integrales y el desarrollo de esquemas de diferencias finitas no estándar a partir de formulaciones integrales, respectivamente. Basados en estos trabajos se obtuvieron diferentes alternativas numéricas para la solución de problemas reacción-transporte generales, tales como, i) la directa discretización de las integrales en las formulaciones integrales mediante el uso de reglas de cuadratura; ii) esquemas de diferencias finitas no estándar con información local del término fuente que se obtiene de la descomposición del dominio en subdomnios conduciendo a un sistema de N ecuaciones integrales, cuyas integrales se aproximan mediante reglas de cuadratura; iii) esquemas de diferencias finitas no estándar con información no local del término $\Psi(x, t)$, para este caso se aproxima $\Psi(x, t)$ mediante una función lineal y la integrales se resuelven directamente; iv) esquemas numéricos para sistemas reacción-difusión en derivadas fraccionales que de acuerdo a como se presenten las formulaciones integrales es posible obtener esquemas análogos a los métodos de diferencias finitas basados en la fórmula de Grunwald. En cada Capítulo se consideró un apartado para la discusión de resultados, sin embargo es conveniente mencionar aquí las características más importantes de los esquemas numéricos propuestos

- Los esquemas numéricos basados en formulaciones integrales exhiben $O(h^2)$ para diferentes

situaciones que surgen en procesos reacción-transporte (i.e. reacción-difusión, reacción-difusión-convección para 1D y 2D), esto debido a la propiedad de incorporación exacta de las condiciones de frontera.

- Debido a que las formulaciones integrales se basan en la inversión analítica del operador de transporte, los esquemas numéricos muestran mejor desempeño numérico cuando los fenómenos de transporte tienen mayor importancia en el proceso. Sin embargo, cuando en los esquemas de DFFI se incorporan estructuras no locales en los términos reactivos y de acumulación, los esquemas numéricos no se ven afectados cuando disminuyen los efectos de los fenómenos de transporte en el proceso global.
- En general, los resultados numéricos indican que los esquemas numéricos desarrollados en este trabajo exhiben menores errores de aproximación numérica y menores tiempos de cómputo que los esquemas tradicionales de diferencias finitas. Particularmente, cuando los problemas reacción-transporte están sujetos a condiciones de frontera tipo mixtas.
- Las formulaciones integrales permiten el seguimiento dinámico de los aportes individuales que componen las interacciones reacción transporte, lo que permite visualizar el peso que tiene cada fenómeno en el proceso global. Es importante resaltar que la función de Green es la encargada de representar la distribución de los fenómenos de transporte en todo el dominio.

Siguiendo la línea de investigación de este trabajo y con la idea de enriquecer lo desarrollado aquí, se pueden abordar los siguientes temas de investigación:

- i) El tratamiento de modelos reacción transporte mediante formulaciones integrales que consideren tanto los operadores diferenciales espaciales como temporales, los esquemas presentados en este trabajo se basan únicamente de la inversión del operador diferencial espacial y para obtener la aproximación de la derivada temporal se emplean métodos de implícitos de Euler o de Runge-Kutta (método de líneas). Es posible que el uso de formulaciones integrales globales (i.e. espacial y temporal) se mejoren los órdenes de aproximación del proceso dinámico.
- ii) Esquemas de diferencias finitas bidimensionales a partir de la formulación integral bidimensional, es decir obtener esquemas de DFFI mediante el tratamiento de las dobles integrales que surgen en la fórmula de Green. Esto puede conducir a un esquema con acoplamiento de los operadores diferenciales discretos en las direcciones espaciales.

- iii) Metodologías para obtener esquemas no locales mediante la solución directa (e.g., integración por partes) de las integrales en cada subdominio. Aproximar al término $\Psi(x, t)$ como una función lineal introduce cierto margen de error (que se reduce a medida que se incrementa el número de nodos), sin embargo tratar directamente la integral mediante la integración por partes puede reducir los errores de aproximación.
- iv) Extensión de los esquemas numéricos fraccionales a problemas reacción-transporte fraccionales generales. En este trabajo solo se explora la solución numérica de problemas reacción-difusión fraccionales en coordenadas rectangulares en 1D, sin embargo, mediante el adecuado tratamiento de las ecuaciones fraccionales es posible obtener la formulación integral para modelos más generales.

Bibliografía

- [1] Addison, P. S., Qu, B., Nisbet, A. & Pender, G. (1997). A non-Fickian particle-tracking diffusion model based on fractional Brownian motion, *Int. J. Numer. Methods Fluids*, 25(12), (1997) 1373-1384.
- [2] Alhumaizi, K. (2006). A moving collocation method for the solution of the transient convection-diffusion-reaction problems. *J. Comput. and Appl. Math.* 193, 484-496.
- [3] Alhumaizi, K. Henda, R. & Alhumaiz, K. (2003). Numerical analysis of a reaction-diffusion-convection systems. *Comp. & Chem. Eng.*, 27(4) 79-594.
- [4] Alvarez-Ramirez, J., Valdés-Parada, F., Alvarez J. & Ochoa-Tapia, A. (2009a). Non-standard finite-differences schemes for reaction-diffusion equations in curvilinear coordinates. *Comp. & Chem. Eng.*, 33, 277-286
- [5] Alvarez-Ramirez, J., Valdés-Parada, F., Alvarez J. & Ochoa-Tapia, A. (2007). A Green's function formulation for finite-differences schemes. *Chem. Eng. Sci.*, 62, 3083-3091
- [6] Alvarez-Ramirez, J. & Valdés-Parada, F. (2009b). Non-standard finite-differences schemes for reaction-diffusion equations with generalized coordinates. *J. Comput. Appl. Math.*, 228, 334-343
- [7] Amundson, N.R. & Schilson, R.E. (1961). Intraparticle reaction and conduction in porous catalysts I. Single reactions, *Chem. Eng. Sci.* 13, 226-236.
- [8] Anguelov, R. & Lubuma, JM. (2001). Contributions to the mathematics of the nonstandard finite difference method and applications, *Numer. Meth. Partial Differential Equations* 17, 518-543.
- [9] Anguelov, R., Lubuma, JM. & Mahudu, SK. (2003). Qualitatively stable finite difference schemes for advection-reaction equations. *J. Comput. Appl. Math.*, 158, 19-30.

- [10] Anguelov, R., Kama, P. & Lubuma, JM. (2005). On nonstandard finite difference models of reaction-diffusion equations. *J. Comput. Appl. Math.*, 175, 11-29.
- [11] Aris, R. (1975). *The mathematical theory of diffusion and reaction in permeable catalysts*, Vol. I. Clarendon Press, Oxford.
- [12] Ascher, U., Ruuth, S. & Wetton, B. (1995). Implicit-explicit methods for time-dependent partial differential equations. *SIAM J. Numer. Anal.* 32(3), 797-823.
- [13] Ataie-Ashtiani, B. & Hosseini, S.A. (2005). Error analysis of finite difference methods for two-dimensional advection-dispersion-reaction equation. *Advances in Water Resources*, 28(8), 793-806.
- [14] Atkinson, T.C & Davis, P.M. (2000). Longitudinal dispersion in natural channels: Experimental results from the River Severn UK. *Hydrol. Earth Syst. Sci.*, 4 (3), 345-53
- [15] Axelsson, O. & Gololobov, S.V. (2003). A combined method of local Green's functions and central difference method for singularly perturbed convection-diffusion problems. *J. Comput. Appl. Math.*, 161, 245-257.
- [16] Baeumer, B., Kovács, M. & Meerschaert, M. (2000). Numerical solutions for fractional reaction-diffusion equations. *Comp. & Math. with Appl.*, 55, 2212-2226.
- [17] Bai, Z. & Lu H. (2005). Positive solutions for boundary value problems of nonlinear fractional differential equation, *J. Math. Anal. Appl.* 311, 495-505.
- [18] Balescu, R. (1995). Anomalous transport in turbulent plasmas and continuous time random walks, *Phys. Rev. E*, 51(5), 807-822.
- [19] Balakotaiah, V., Dommeti, S. & Gupta, N. (1999). Bifurcation analysis of chemical reactors and reacting flows. *Chaos* 9 (1), 13-34.
- [20] Bayliss, A. (1989). An Adaptive Pseudo-Spectral Method for Reaction Diffusion Problems. *Journal of computational physics* 81, 421443.
- [21] Barrer, R.M. (1945). Measurement of diffusion and thermal conductivity constants in non-homogeneous media, and in media where these constants depend respectively on concentration or temperature. *Proc. Phys. Soc.*, 58, 321-331.
- [22] Benson, D. L., Sherratt, J. A. & Maini, P. K. (2008). Diffusion driven instability in an inhomogeneous domain. *Bull. Math. Biol.* 1992, 55(2), 365-384.

- [23] Berkowitz, B. & Scher H. (1997). Anomalous transport in random fracture networks, *Phys. Rev. Lett.* 79, 4038-4041.
- [24] Bermejo, R. & Carpio, J. (2008). An adaptive finite element semi-Lagrangian implicit-explicit Runge-Kutta-Chebyshev method for convection dominated reaction-diffusion problems. *Appl. Numer. Math.*, 58, 16-39.
- [25] Bonilla, B., Rivero, M., Rodriguez-Germá, L. & Trujillo, J.J. (2007). Fractional differential equations as alternative models to nonlinear differential equations. *Appl. Math. Comp.*, 187(1), 79-88.
- [26] Burghardt, A. & Kubaczka, A. (1996). Generalization of the effectiveness factor for any shape of a catalyst pellet, *Chem. Eng. Process.* 35, 65-74.
- [27] Carberry J. (1961). The catalytic effectiveness factor under nonisothermal conditions. *AICHE J.*, 7(2), 350-351.
- [28] Carey G.F. & Finlayson B. (1974). Orthogonal collocation on finite elements, *Chem. Eng. Sci.*, 30(5), 587-596.
- [29] Chechkin, A. V., Gonchar, V. Y., & Szydlowski, M. (2002). Fractional kinetics for relaxation and superdiffusion in a magnetic field, *Phys. Plasma*, 9(1), 78-88.
- [30] Chen, C.M.; Liu, F.; Turner, I. & Anh, V (2007). A Fourier method for the fractional diffusion equation describing subdiffusion, *J. Comp. Physics.* 227, 886-897.
- [31] Chock, D.P. (1985). A comparison of numerical methods for solving the advection equation, II. *Atmosphere and the Environment.* 19: 571-586.
- [32] Cole, K.D. & Ken, D.H. (2001). Green's functions, temperature and heat flux in the rectangle. *Int. J. Heat and Mass Transfer*, 44, 3883-3894.
- [33] Colin, P. & Balakotaiah, V. (1994). Analysis of concentration and temperature patterns on catalytic surfaces. *J. Chem. Phys.* 100 (7), 5338-5352.
- [34] Danckwerts, P.V. (1953). Continuous flow systems distribution of residence times, *Chem. Eng. Sci.* 2, 2-3.
- [35] Dargush, G.F. & Banerjee, P. (1991). Application of the boundary element method to transient heat conduction. *Int. J. Numer. Meth. in Eng.*, 31, 1231-1247.

- [36] del-Castillo-Negrete, D., Carreras B.A. & Lynch V.E. (2005). Non-diffusive Transport in Plasma Turbulence: A Fractional Diffusion Approach, *Phys. Rev. Lett.* 94, 065003.
- [37] Dixit, R.S. & Tavlarides, L. (1982). Integral Method of analysis of Fischer-Tropsch synthesis reactions in a catalyst pellets. *Chem. Eng. Sci.*, 37, 539-544
- [38] Dramé A. K., Dochain D. & Winkin J.J. (2008). Asymptotic Behavior and Stability for Solutions of a Biochemical Reactor Distributed Parameter Model, *IEEE Trans. on Autom. Control*, 53, 1.
- [39] Doraiswamy L. & Sharma M. (1984). Heterogeneous reactions: analysis, examples and reactor desing. John Wiley and Sons, New York.
- [40] Duffin, R.J. & Mcwhirter, J.H. (1974). An Integral Equation Formulation of Maxwell's Equations. *J. of The Franklin Institute*, 298 (5), 385-394.
- [41] El-Sayed, A.M. (1995). Fractional order evolution equations. *J. Fract. Calc.*, 7, 89-100.
- [42] Engheta, N. (1997). On the role of fractional calculus in electromagnetic theory, *IEEE Antenn. Propag.*, 39(4), 3546.
- [43] Epstein, I. & Pojman, J. (1998). An introduction to nonlinear chemical dynamic. Oxford University Press, New York USA.
- [44] Eymard, R., Gallouet, T. and Herbin, R. (1997). Finite Volume Methods. *Handbook of Numerical Analysis*, 7, 713-1020.
- [45] Fatehi R., Manzari, M.T. & Hannani, S. K. (2009). A finite-volume ELLAM for non-linear flux convection-diffusion problems. *Int. J. of Non-Linear Mechanics* 44, 130-137.
- [46] Fernández-García, G. (2008). PhD. thesis: Estructuras espacio-temporales en sistemas de reacción-difusión-advección. Santiago de Compostela University, España.
- [47] Fix, G.J. & Roop, J.P. (2004). Least squares finite element solution of a fractional order two-point boundary value problem, *Comp. Math. Appl.* 48 1017-1033.
- [48] Froment, G.F. & Bischoff, K.B. (1990). *Chemical Reactor Analysis and Design*. Second Edition, John Wiley and Sons, Inc.
- [49] Gafiychuk, V.V. & Datsko, B.Y. (2006). Pattern formation in a fractional reaction-diffusion system, *Physica A*, 365, 300-306.

- [50] Geankoplis, J.C. (2003). Process transport and separation process principles (Includes unit operations). Pearson Education, USA.
- [51] Glockle, W. G. & Nonnemacher, T. F. (1991). Fractional integral operators and Fox functions in theory of viscoelasticity, *Macromolecules*, 24(24), 6426-6434.
- [52] Goldber, A. (1996). Biochemical oscillations and cellular rhythms. Cambridge UK, Cambridge University Press.
- [53] Gottlieb, D. & Hesthaven, J. (2001). Spectral methods for hyperbolic problems. *J. Comput. Appl. Math.*, 128(1), 83-131.
- [54] Gray, P. & Scott, S. (1990). Chemical oscillations and instabilities. Clarendon Press, Oxford.
- [55] Greenberg, M. D. (1971). Applications of Green's Functions in Science and Engineering. Prentice Hall, New York
- [56] Haberman, R. (2004). Applied Partial Derivatives Equations with Fourier series and boundary problems. New Jersey, Prentice Hall, USA
- [57] Henda, R. & Alhumaiz, K. (2002). Spatiotemporal patterns in a two-dimensional reaction-diffusion-convection system: Effect of transport parameters. *Math. and Comp. Modelling*, 36(11-13), 1361-1373.
- [58] Henry, B.I. & Wearne S.L. (2002). Existence of Turing instabilities in a two-species fractional reaction-diffusion system, *SIAM J. Appl. Math.* 62(3), 870-887.
- [59] Hernandez-Martinez, E. (2008). Simulación, dinámica y control de reactores tubulares mediante formulaciones de ecuaciones integrales. Tesis de maestría, Universidad Autonoma Metropolitana, México D.F.
- [60] Hildebrand, F. (1968). Finite-Difference Equations and Simulations. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ.
- [61] Hoff, D. (1978). Stability and convergence of finite difference methods for systems of nonlinear reaction-diffusion equations. *SIAM J. Numer. Anal.* 15(6), 1161-1177.
- [62] Janicki, M., De-Mey G. & Napieralski, A. (2002). Application of Green's functions for analysis of transient thermal states in electronic circuits. *Microelectronics Journal*, 33, 733-738

- [63] Jiménez-Islas, H. (1999). Modelamiento Matemático de los Procesos de Transferencia de Momentum, Calor y Masa. Tesis Doctoral, Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa, México D. F.
- [64] Kesten, A.S. (1969). An integral equation method for evaluating the effects of film and pore diffusion of heat and mass on reaction rates in porous catalyst particles, *AICHE Journal* 15, 128-131
- [65] Khalid, A., Redhoune H. & Mostar S. (2003). Numerical analysis of reaction-diffusion-convection systems, *Comp. and Chem. Eng.* 27, 579-594
- [66] Kilbas, A.A. & Marzan, S.A. (2005). Nonlinear differential equations with the Caputo fractional derivative in the space of continuously differentiable functions. *Differ. Equ.*, 41, 84-89.
- [67] Krasuk, J. & Smith M. (1965). Effectiveness factor with surface diffusion. *Ind. Eng. Sci.*, 34, 5-9.
- [68] Kreiss, H.O. (1968). Stability theory of difference approximations for mixed initial boundary value problems. I. *Math. of Comp.*, 22, 703-714.
- [69] Lax, P. D. & Richtmyer, R. D. (1956). Survey of the stability of linear finite difference equations. *Comm. on Pure and Appl. Math.*, 9, 267-293.
- [70] Lee, H. (1979). Effectiveness factor for solid-catalyzed gas-solid reactions. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 4, 102-106.
- [71] Lee, J. & Kim D.H. (2006). An approximation method for the effectiveness factor in porous catalysts. *Chem. Eng. Sci.*, 61, 5127-5136
- [72] Lee, J. & Kim D.H. (2007). Effectiveness factor approximations for multiple steady states in porous catalyst. *Chem. Eng. Sci.*, 62, 2179-2186
- [73] Lefevre, L. Dochain, D. Fejo de Azevedo, S. & Magnus A. (2000). Optimal selection of orthogonal polynomials applied to the integration of chemical reactor equations by collocation methods. *Comp. and Chem. Eng.* 24 2571-2588
- [74] Lele S.K. (1992). Compact Finite Difference Schemes with Spectral-like Resolution. *J. Comput. Physics*, 103, 16-42.

- [75] Leibnitz, G. W. (1695). Letter from hanover, Germany, september 30, 1695 to g. a. L'Hopital. Leibnizen Mathematische Schriften. Olms Verlag, Hildesheim, Germany, 1962, First published in 1849.
- [76] Leonard, B.P. (1979). A stable and accurate convective modelling procedure based on quadratic upstream interpolation. *Comp. Meth. Appl. Mech. Eng.*, 19: 59-98.
- [77] Li, N., Steiner, J. & Tang, S.M. (1994). Convergence and stability analysis of an explicit finite difference method for 2-dimensional reaction-diffusion equations. *J. Aust. Math. Soc. Ser. B* 36(2), 234-241.
- [78] Luyben W. (1990). *Process modeling, simulation and control for chemical engineers*. Mc Graw-hill.
- [79] Mainardi, F., Raberto, M., Gorenflo, R., & Scalas, E. (2000). Fractional calculus and continuous-time finance II: the waiting-time distribution, *Physica A*, 287(3-4), 468-481.
- [80] Maini, P.K., Benson, D. L. & Sherratt, J. (1992). Pattern formation in reaction-diffusion models with spatially inhomogeneous diffusion coefficients. *J. of Math. Appl. in Med. & Biol.*, 9, 197-213.
- [81] Malchow, H., Sergei, P. & Venturino, E. (2008) *Spatiotemporal patterns in ecology and epidemiology*. Taylor and Francis Group, USA.
- [82] Mansur, W.J., Vasconcellos, C.A., Zambrozuski, N.J. & Rotunno, O.C. (2009). Numerical solutions for linear transient heat conduction equation using an explicit Green's approach. *Int. J. of Heat and Mass Transfer*, 52, 694-701.
- [83] Makris, N., Dargush, G. F., & Constantinou, M. C. (1993). Dynamic analysis of generalized viscoelastic fluids, *ASCE J. Engrg. Mech.*, 119(8), 1663-1679.
- [84] Malchow, H. (2008). *Spatiotemporal patterns in ecology and epidemiology*. Chapman and Hall, London.
- [85] Mansour, M.A. (2008). A Numerical Study of Traveling Wave Fronts for a Reaction-Diffusion-Advection Model. *Acta Appl. Math.*, 109(3), 939-947.
- [86] Matouk, A.E. (2011). Chaos, feedback control and synchronization of a fractional-order modified Autonomous Van der Pol-Duffing circuit. *Commun. Nonlinear Sci. Numer. Simulat.* 16, 975-986

- [87] Matthiessen, K. & Müller, S.C. (1996). Chemically driven convection in the Belousov-Zhabotinsky reaction. *Lecture Notes in Physics*, 464, 371-384.
- [88] Meerschaert, M.M. & Tadjeran C. (2006). Finite difference approximations for two-sided space-fractional partial differential equations, *Appl. Numer. Math.* 56(1), 80-90.
- [89] Melenk, J.M. & Babuska, I. (1996). The partition of unity finite element method: Basic theory and applications. *Comp. Methods in Appl. Mechanics and Eng.*, 139(1), 289-314.
- [90] Metzler, R. & Klafter, J. (2000). The random walk's guide to anomalous diffusion: a fractional dynamics approach. *Phys. Rep.*, 339.
- [91] Metzler, R. & Klafter, J. (2004) The restaurant at the end of the random walk: Recent developments in the description of anomalous transport by fractional dynamics, *J. Phys. A* 37, R161-R208
- [92] Mickens, R.E. (1994). *Nonstandard Finite Difference Models of Differential Equations*, World Scientific, Singapore.
- [93] Mickens, R.E. (1999). Discretizations of nonlinear differential equations using explicit nonstandard methods. *J. Comput. Appl. Math.*, 110, 181-185.
- [94] Mickens, R.E. (2000). *Applications of nonstandard finite differences schemes*. Word Scientific Publishing, Singapore.
- [95] Morari, M. & Zafiriou, E. (1989). *Robust process control*, Prentice-Hall, New York.
- [96] Morbidelli, M. & Varma, A. (1983). Isothermal diffusion-reaction in slab catalyts with bimolecular Langmuir-Hinshelwood kinetics. *Chem. Eng. Sci.*, 38(2), 289-296.
- [97] Morbidelli, M., Servida, A. & Varma, A. (1982). Optimal catalyts activity profiles in pellets. *Ind. Chem. Fundam.* 21, 278-284.
- [98] Mukkavilli S. & Tavlarides L. T. (1987a). Integral Method of analysis for chemical reaction in no isothermal finite cylindrical catalyst pellet-I Dirichlet Problem. *Chem. Eng. Sci.*, 42 27-33.
- [99] Mukkavilli S. & Tavlarides L. T. (1987b). Integral Method of analysis for chemical reaction in no isothermal finite cylindrical catalyst pellet-II Robin Problem. *Chem. Eng. Sci.*, 42 35-40.
- [100] Murray, D. J. (2001). *Mathematical Biology*, Springer-Verlang, N.Y., Third Edition

- [101] Noeres C., Kenig E.Y. & Górak A. (2003). Modelling of reactive separation processes: reactive absorption and reactive distillation, *Chem. Eng. and Proc.*, 42(3), 157-178.
- [102] Ochoa-Tapia, J.A.; Valdés-Parada, F.J. & Alvarez-Ramirez, J. (2005). Short-Cut Method for the Estimation of Isothermal Effectiveness Factors. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 3947-3953
- [103] Oldham K.B., & Spanier J. (2006) *The fractional calculus*, New York: Dover Publications.
- [104] Onyejekwe, O. (1996). A Green element description of transfer mass in reacting systems Part-B. *Num. heat transfer*, 30 483-498.
- [105] Onyejekwe, O. (2002). Green element solutions of nonlinear diffusion-reaction model. *Comp. and Chem. Eng.*, 26 423-427.
- [106] Osada, H. (1995). Self-similar diffusions on a class of infinitely ramified fractals, *J. Math. Soc. Japan*, 47(4), 591-616.
- [107] Othmer, H.G. & Pate, E. (1980). Scale-invariance in reaction-diffusion models of spatial pattern formation. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 77, 4180-4184.
- [108] Ozisik M.N. (1980). *Heat Conduction*. Wiley, New York.
- [109] Page, K.M., Maini, P. & Monk A.M. (2005). Complex pattern formation in reaction diffusion systems with spatially varying parameters. *Physica D*, 202, 95-115.
- [110] Pan L. (1997). Boundary element strategies and discretized Green's functions: applications in composite materials and wave mechanics. Thesis Doctor of Philosophy, Iowa, USA.
- [111] Pao, C. (2002). Finite difference reaction-diffusion systems with coupled boundary conditions and time delays. *J. Math. Anal.* 272, 407-434.
- [112] Papadias, D., Edsberg, L., & Björnbom, P. (2000). Simplified method of effectiveness factor calculations for irregular geometries of washcoats: A general case in a 3D concentration field, *Catal. Today* 60, 11-20.
- [113] Paradisi, P., Cesari, R. Mainardi, F. & Tampieri, F. (2001). The fractional Fick's law for non-local transport processes. *Physica A*, 293, 1-2, 130-142.
- [114] Perumpananni, A.J., Sherratt, J.A. & Maini P. (1995). Phase differences in reaction-diffusion-advection systems and applications to morphogenesis. *J. Appl. Math.*, 55,19-33
- [115] Podlubny, I. (1999). *Fractional differential equations*. San Diego: Academic Press.

- [116] Rice R. & Do D. (1995). Applied mathematics and modeling for chemicals Engineers, John Wiley and Sons, Inc., New York USA.
- [117] Riewe, F. (1997). Mechanics with fractional derivative, *Phys. Rev. E*, 55(3), 581-592.
- [118] Roach, G. F. (1982). Green's Functions. Second Edition, Cambridge University Press, Great Britain.
- [119] Roeloffs, E.A. (1988). Fault Stability Changes Induced Beneath a Reservoir With Cyclic Variations in Water Level. *J. Geophys. Res.*, 93, 2107
- [120] Samko, S.G.; Kilbas, A.A. & Marichev O.I. (1993). Fractional integrals and derivatives: theory and applications. Switzerland, Philadelphia, PA, USA: Gordon and Breach Science Publishers.
- [121] Schnackenberg, (1979). J. Simple chemical reaction systems with limit cycle behaviour. *J. Theor. Biol.*, 81, 389-400
- [122] Schumer, R.; Meerschaert, M.M. & Baeumer B. (2009). Fractional advection-dispersion equations for modeling transport at the Earth surface, *J. Geophys. Res.* 114.
- [123] Segel, L.A. & Jackson, J.L. (1972). Dissipative structure: an explanation and an ecological example. *J. Theor. Biol.*, 37, 545-559.
- [124] Sheintuch, M. (1996). Spatiotemporal patterns in a heterogeneous model of a catalyst particle. *J. Chem. Phys.* 105 (1), 289-298.
- [125] Sheintuch, M. & Nekhamkina, O. (2001). Pattern formation in models of fixed bed reactors. *Catalysis Today* 70, 369-382.
- [126] Shen, C. & Phanikumar, M.S. (2009). An efficient space-fractional dispersion approximation for stream solute transport modeling, *Advances in Water Resources* 32, 1482-1494.
- [127] Sherratt, J., Lewis, M. & Fowler, A. (1995). Ecological chaos in the wake of invasions. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 92, 2525-2528.
- [128] Shimizu, N. & Zhang, W. (1999). Fractional calculus approach to dynamic problems of viscoelastic materials, *JSME Internat. J. C*, 42(4), 825-837.
- [129] Shuster, S., Marthl, M. & Hofer, T. (2002) Modelling of simple and complex calcium oscillations: from single-cell responses to intracellular signalling. *Eur. J. Biochem.* 269, 1333.

- [130] Smith, G. D. (1978). Numerical Solution of Partial Differential Equations: Finite Difference Methods. Clarendon Press. Oxford, G.B
- [131] Smith, J. (1956). Chemical engineering kinetics. Mc Graw Hill, New York.
- [132] Sokolov, I. M. (2001). Thermodynamics and fractional Focker-Planck equations, Phys. Rev. E, 63(5), 6111.
- [133] Su, X.; Zhang, S. (2009). Solution to boundary-value problems for nonlinear differential equations of fractional order, Electronic J. Diff. Equations, 26, 1-15.
- [134] Su L.; Wang, W. & Xu Q. (2010). Finite difference methods for fractional dispersion equations. Appl. Math. & Comp., 216, 3329-3334.
- [135] Tadjeran, C.; Meerschaert, M.M. & Scheffler H. (2006). A second-order accurate numerical approximation for the fractional diffusion equation, J. Comp. Physics. 213, 205-213.
- [136] Taigbenu, A.E. & Liggett, J.A. (1985). Boundary element calculations for diffusion equation. J. Eng. Mechanics, 111 (3) 311-328.
- [137] Taigbenu, A.E. & Onyejekwe, O. (1998). Green's function-based integral approaches to linear transient boundary-value problems and their stability characteristics (I). Appl. Math. Modelling 22, 687-702
- [138] Taigbenu, A.E. & Onyejekwe O. (1999). Green's function-based integral approaches to linear transient boundary-value problems and their stability characteristics (II). Appl. Math. Modelling 23, 241-253
- [139] Tenreiro-Machado, J. A. (1997). Analysis and design of fractional-order digital control systems, J. Systems Anal. Model. Simul., 27, 107-122.
- [140] Thomée, V. (2001). From Finite differences to finite elements. A short history of numerical analysis of partial differential equations. J. Comput. and Appl. Math., 128, 1-4.
- [141] Tsallis, C. (2002). Entropic nonextensivity: A possible measure of complexity chaos, Chaos Solit. Fract., 13(3), 371-391.
- [142] Valdés-Parada, F.J., Ochoa-Tapia, J.A & Alvarez-Ramirez, J. (2007). Diffusive mass transport in the fluid-porous medium inter-region: Closure problem solution for the one-domain approach. Chem. Eng. Sci., 62, 6054 - 6068.

- [143] Valdés-Parada, F.J., Sales-Cruz, M., Ochoa-Tapia, J.A. & Alvarez-Ramirez, J. (2008a). On Green's function methods to solve nonlinear reaction-diffusion systems. *Comp. and Chem. Eng.* 32, 503-511.
- [144] Valdés-Parada, F.J., Sales-Cruz, M., Ochoa-Tapia, J.A. & Alvarez-Ramirez, J. (2008b). An Integral Equation Formulation for Solving Reaction-Diffusion-Convection Boundary-Value Problems, *Int. J. Chem. React. Eng.* Vol. 6, A61.
- [145] Valdés-Parada, F.J.; Ochoa-Tapia, J.A. & Alvarez-Ramirez, J. (2009). Effective medium equations for fractional Fick's law in porous media. *Physic A*, 373.
- [146] Varma, A. & Aris, R. (1977). Stirred pots and empty tubes. In L. Lapidus and Admunson N. R. *Chemical Reactor Theory*", Prentice Hall, USA.
- [147] Villadsen, J. & Stewart, W.E. (1967). Solution of boundary-value problems by orthogonal collocation. *Chemical Engineering Science*, 22(11), 1483-1501.
- [148] Walleczec, J. (2000). *The frontiers and challenges of biodynamics research, in self-organized biological dynamics and nonlinear control.* Cambridge University Press, Cambridge, UK.
- [149] Wang, Y. & Hutter, K. (2001). Comparisons of numerical methods with respect to convectively dominated problems. *Int. J. Numer. Meth. Fluids*, 37, 721-745.
- [150] Weeks, E.R., Urbach, J.S. & Swinney, H.L. (1996). Anomalous diffusion in asymmetric random walks with a quasi-geostrophic flow example. *Physica D*, 97, 291.
- [151] West, B. J. & Picozzi, S. (2002). Fractional Langevin model of memory in financial time series. *Phys. Rev. E*, 65(3), (2002) 7106.
- [152] Wohlfahrt, K. (1982). The desing of catalyts pellets. *Chem. Eng. Sci.*, 37(2), 283-290.
- [153] Zaslavsky, G. M. (1994). Fractional kinetic equation for Hamiltonian chaos, *Physica D*, 76(1-3), 110-122.
- [154] Zhang, Y. (2009). A finite difference method for fractional partial differential equation. *Appl. Math. and Comput.*, 215, 524-529.

Apéndice A

Desarrollos de los esquemas de DFFI locales y no locales

En el Capítulo 3 se presentaron los desarrollos generales para la obtención de los esquemas de diferencias finitas basadas en formulaciones integrales. Con la idea de no distraer al lector con extensos desarrollos algebraicos, se derivaron los esquemas de DFFI para problemas sujetos a condiciones de frontera tipo Dirichlet (i.e., únicamente para los nodos interiores). En este apartado se describen dichos desarrollos, para los problemas estudiados en el Capítulo 3 considerando los nodos en las fronteras, es decir, evaluando las condiciones de frontera generales. Siguiendo el desarrollo planteado en el Capítulo 3, primero se derivan los esquemas de DFFI locales y posteriormente los esquemas no locales.

A.1. Sistemas reacción-difusión

Considerando el siguiente sistema de reacción-difusión

$$\frac{\partial u(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial^2 u(x, t)}{\partial x^2} - R(u(x, t)) \quad x \in [a, b] \quad (\text{A.1.1})$$

con condición inicial

$$u(x, 0) = \psi(x) \quad (\text{A.1.2})$$

y con condiciones de frontera generales

$$\alpha_a \frac{\partial u(a, t)}{\partial x} + \beta_a u(a, t) + \gamma_a = 0 \quad (\text{A.1.3})$$

$$\alpha_b \frac{\partial u(b, t)}{\partial x} + \beta_b u(b, t) + \gamma_b = 0 \quad (\text{A.1.4})$$

donde α_i, β_i y γ_i , $i = a, b$ son parámetros constantes. De acuerdo a los resultados del Capítulo 2, la formulación integral de las Ecs. (A.1.1)-(A.1.4) es

$$u(x, t) = \int_a^b G(z, x)R(u(z, t))dz + \int_a^b G(z, x)\frac{\partial u(z, t)}{\partial t}dz + \frac{\partial G(x_b, x)}{\partial z}\frac{\gamma_b}{\beta_b} - \frac{\partial G(x_a, x)}{\partial z}\frac{\gamma_a}{\beta_a} \quad (\text{A.1.5})$$

y su respectiva la función de Green

$$G(z, x) = \frac{1}{b - a + \frac{\alpha_b}{\beta_b} - \frac{\alpha_a}{\beta_a}} \begin{cases} \left(z - a - \frac{\alpha_a}{\beta_a}\right)\left(x - b - \frac{\alpha_b}{\beta_b}\right) & \text{si } z < x \\ \left(x - a - \frac{\alpha_a}{\beta_a}\right)\left(z - b - \frac{\alpha_b}{\beta_b}\right) & \text{si } z \geq x \end{cases} \quad (\text{A.1.6})$$

Siguiendo el desarrollo reportado por Alvarez-Ramirez y col., (2007), se considera la descomposición parcial del dominio $D = [a, b]$ en $D_i = [x_{i-1}, x_{i+1}]$, $i = 1, \dots, N$ (ver Figura 3.1), lo que resulta un sistema N de EDP. Si para cada EDP se obtiene su correspondiente formulación integral, tenemos

- Para D_1

$$u(x, t) = \int_a^{x_2} G_1(z, x)\Psi(z, t)dz - \frac{\partial G_1(x_2, x)}{\partial z}u_2(t) - \frac{\partial G_1(x_a, x)}{\partial z}\frac{\gamma_a}{\beta_a}$$

- Para D_i , $i = 2 \dots N - 1$

$$u(x, t) = \int_{x_{i-1}}^{x_{i+1}} G_i(z, x)\Psi(z, t)dz - \frac{\partial G_i(x_{i+1}, x)}{\partial z}u_{i+1}(t) + \frac{\partial G_i(x_{i-1}, x)}{\partial z}u_{i-1}(t)$$

- Para D_N

$$u(x, t) = \int_{x_{N-1}}^b G_N(z, x)\Psi(z, t)dz + \frac{\partial G_N(b, x)}{\partial z}\frac{\gamma_b}{\beta_b} + \frac{\partial G_N(x_{N-1}, x)}{\partial z}u_{N-1}(t) \quad (\text{A.1.7})$$

y de la Ec. (A.1.6) se obtienen las funciones de Green correspondientes,

$$G_1(z, x) = \frac{1}{x_2 - x_a - \frac{\alpha_a}{\beta_a}} \begin{cases} (x - x_2)(z - x_a - \frac{\alpha_a}{\beta_a}) & \text{si } z < x \\ (x - x_a - \frac{\alpha_a}{\beta_a})(z - x_2) & \text{si } z \geq x \end{cases}$$

$$G_i(z, x) = \frac{1}{x_{i+1} - x_{i-1}} \begin{cases} (z - x_{i-1})(x - x_{i+1}) & \text{si } z < x \\ (z - x_{i+1})(x - x_{i-1}) & \text{si } z \geq x \end{cases}$$

$$G_N(z, x) = \frac{1}{x_b - x_{N-1} + \frac{\alpha_b}{\beta_b}} \begin{cases} (z - x_{N-1})(x - x_b - \frac{\alpha_b}{\beta_b}) & \text{si } z < x \\ (z - x_b - \frac{\alpha_b}{\beta_b})(x - x_{N-1}) & \text{si } z \geq x \end{cases}$$

Si las Ecs. (A.1.7) son evaluadas en su punto interior x_i , del subdominio D_i , $i = 1, \dots, N$, se obtienen las siguientes expresiones

- Para D_1

$$u_1 = \int_a^{x_2} G_1(z, x)\Psi(z, t)dz + \frac{h - \frac{\alpha_a}{\beta_a}}{2h - \frac{\alpha_a}{\beta_a}}u_2(t) - \frac{h}{2h - \frac{\alpha_a}{\beta_a}}\frac{\gamma_a}{\beta_a}$$

- Para D_i , $i = 2 \dots N - 1$

$$u_i = \int_{x_{i-1}}^{x_{i+1}} G_i(z, x) \Psi(z, t) dz + \frac{1}{2} u_{i-1}(t) + \frac{1}{2} u_{i+1}(t)$$

- Para D_N

$$u_N = \int_{x_{N-1}}^b G_N(z, x) \Psi(z, t) dz + \frac{h + \frac{\alpha_b}{\beta_b}}{2h + \frac{\alpha_b}{\beta_b}} u_{N-1}(t) - \frac{h}{2h + \frac{\alpha_b}{\beta_b}} \frac{\gamma_b}{\beta_b} \quad (\text{A.1.8})$$

En este punto se tiene N ecuaciones integro-diferenciales, las cuales para resolverlas es necesario discretizar las integrales mediante reglas de cuadratura. Dependiendo del esquema que se utilice para aproximar la integral, podemos obtener diferentes soluciones aproximadas de $u(x, t)$.

A.1.1. Esquema local de diferencias finitas

Si consideramos la aplicación de la regla del trapecio basada en tres puntos equidistantes $[x_{i-1}, x_i, x_{i+1}]$ se pueden aproximar las integrales como

- Para D_1

$$\int_a^{x_2} G_1(z, x) \Psi(z, t) dz \approx -\frac{h - \frac{3}{2} \frac{\alpha_a}{\beta_a}}{2h - \frac{\alpha_a}{\beta_a}} h^2 \Psi_1(t)$$

- Para D_i , $i = 2 \dots N - 1$

$$\int_{x_{i-1}}^{x_{i+1}} G_i(z, x) \Psi(z, t) dz \approx -\frac{1}{2} h^2 \Psi_i(t)$$

- Para D_N

$$\int_{x_{N-1}}^b G_N(z, x) \Psi(z, t) dz \approx -\frac{h + \frac{3}{2} \frac{\alpha_b}{\beta_b}}{2h + \frac{\alpha_b}{\beta_b}} h^2 \Psi_N(t) \quad (\text{A.1.9})$$

Sustituyendo las Ecs. (A.1.9) en las Ecs. (A.1.8), tenemos

- Para D_1

$$u_1(t) = -\frac{h - \frac{3}{2} \frac{\alpha_a}{\beta_a}}{2h - \frac{\alpha_a}{\beta_a}} h^2 \Psi_1(t) + \frac{h - \frac{\alpha_a}{\beta_a}}{2h - \frac{\alpha_a}{\beta_a}} u_2(t) - \frac{h}{2h - \frac{\alpha_a}{\beta_a}} \frac{\gamma_a}{\beta_a}$$

- Para D_i , $i = 2 \dots N - 1$

$$u_i(t) = -\frac{1}{2} h^2 \Psi_i(t) + \frac{1}{2} u_{i-1}(t) + \frac{1}{2} u_{i+1}(t)$$

- Para D_N

$$u_N(t) = -\frac{h + \frac{3}{2} \frac{\alpha_b}{\beta_b}}{2h + \frac{\alpha_b}{\beta_b}} h^2 \Psi_N(t) + \frac{h + \frac{\alpha_b}{\beta_b}}{2h + \frac{\alpha_b}{\beta_b}} u_{N-1}(t) - \frac{h}{2h + \frac{\alpha_b}{\beta_b}} \frac{\gamma_b}{\beta_b} \quad (\text{A.1.10})$$

Si re arreglamos las Ecs. (A.1.10) obtenemos el siguiente sistema

$$\begin{aligned}\Psi_1(t) &= \frac{\left(h - \frac{\alpha_a}{\beta_a}\right) u_2(t) - \left(2h - \frac{\alpha_a}{\beta_a}\right) u_1(t) - h \frac{\gamma_a}{\beta_a}}{\left(h - \frac{3}{2} \frac{\alpha_a}{\beta_a}\right) h^2} \\ \Psi_i(t) &= \frac{u_{i+1}(t) - 2u_i(t) + u_{i-1}(t)}{h^2}, \quad i = 2, \dots, N-1 \\ \Psi_N(t) &= \frac{-h \frac{\gamma_b}{\beta_b} - \left(2h + \frac{\alpha_b}{\beta_b}\right) u_N(t) + \left(h + \frac{\alpha_b}{\beta_b}\right) u_{N-1}(t)}{\left(h + \frac{3}{2} \frac{\alpha_b}{\beta_b}\right) h^2}\end{aligned}$$

o bien dado que $\Psi_i(t) = \frac{du_i(t)}{dt} + R(u_i(t))$, tenemos

$$\begin{aligned}\frac{du_1(t)}{dt} &= \frac{w_{1,1}u_2(t) - w_{2,1}u_1(t) - w_{1,0} \frac{\gamma_a}{\beta_a}}{h^2} - R(u_1(t)) \\ \frac{du_i(t)}{dt} &= \frac{u_{i+1}(t) - 2u_i(t) + u_{i-1}(t)}{h^2} - R(u_i(t)), \quad i = 2, \dots, N-1 \\ \frac{du_N(t)}{dt} &= \frac{-g_{1,0} \frac{\gamma_b}{\beta_b} - g_{2,1}u_N(t) + g_{1,1}u_{N-1}(t)}{h^2} - R(u_N(t))\end{aligned}\tag{A.1.11}$$

donde

$$w_{i,j} = \frac{ih - j \frac{\alpha_a}{\beta_a}}{h - \frac{3}{2} \frac{\alpha_a}{\beta_a}} \quad y \quad g_{i,j} = \frac{ih + j \frac{\alpha_b}{\beta_b}}{h + \frac{3}{2} \frac{\alpha_b}{\beta_b}}$$

En las Ecs. (A.1.11) las ecuaciones correspondientes a la frontera, en $x = x_1$ y $x = x_N$ los factores $w_{i,j}$ y $g_{i,j}$ también afectan a los nodos x_2 y x_{N-1} . Mientras que el esquema clásico de DF depende del tipo de discretización de las derivadas en las condiciones de frontera, por ejemplo, usando esquemas de diferencias hacia atrás y hacia adelante, dichos parámetros sólo afectan hasta x_1 y x_N , respectivamente. Nótese, que las condiciones de frontera tipo Neumann y Dirichlet pueden ser obtenidas como un caso límite de las condiciones tipo Robin en (A.1.11).

A.1.2. Esquema no local de diferencias finitas

En la sección anterior se demostró que discretizando las integrales de las Ecs. (A.1.8) mediante la regla del trapecio se recupera un esquema de DFNE con término fuente local. Con el objetivo de obtener esquemas de diferencias no locales (DFNL), se consideran las Ecs. (A.1.8) y se descomponen las integrales en los intervalos $[x_{i-1}, x_i]$ y $[x_i, x_{i+1}]$, $i = 1, \dots, N$, es decir

- Para D_1

$$\int_a^{x_2} G_1(z, x) \Psi(x, t) dz = \int_a^{x_1} G_1(z, x) \Psi(x, t) dz + \int_{x_1}^{x_2} G_1(z, x) \Psi(x, t) dz$$

- Para D_i , $i = 2 \dots N-1$

$$\int_{x_{i-1}}^{x_{i+1}} G_i(z, x) \Psi(x, t) dz = \int_{x_{i-1}}^{x_i} G_i(z, x) \Psi(x, t) dz + \int_{x_i}^{x_{i+1}} G_i(z, x) \Psi(x, t) dz$$

▪ Para D_N

$$\int_{x_{N-1}}^b G_N(z, x) \Psi(x, t) dz = \int_{x_{N-1}}^{x_N} G_N(z, x) \Psi(x, t) dz + \int_{x_N}^b G_N(z, x) \Psi(x, t) dz \quad (\text{A.1.12})$$

En las Ecs. (A.1.12) se observa que para $z \in [x_{i-1}, x_i]$ únicamente están disponibles los valores en la frontera $\Psi(x_{i-1}, t)$ y $\Psi(x_i, t)$, así que para conocer el valor de $\Psi(z, t)$ en cualquier valor de z se propone la siguiente aproximación lineal

$$\Psi(z, t) = \Psi_{i-1}(t) + \frac{\Psi_i(t) - \Psi_{i-1}(t)}{h} (z - x_{i-1}) \quad (\text{A.1.13})$$

donde $\Psi_i(t) = \Psi(x_i, t)$. Dados los límites de la integral, tenemos que $z < x$, así que la función de Green es

$$G_i(z, x) = \frac{(z - x_{i-1})(x - x_{i+1})}{x_{i+1} - x_{i-1}} \quad (\text{A.1.14})$$

entonces tenemos

$$\int_{x_{i-1}}^{x_i} G_i(z, x) \Psi(z, t) dz \approx \int_{x_{i-1}}^{x_i} \frac{(z - x_{i-1})(x - x_{i+1})}{x_{i+1} - x_{i-1}} \left[\Psi_{i-1}(t) + \frac{\Psi_i(t) - \Psi_{i-1}(t)}{h} (z - x_{i-1}) \right] dz \quad (\text{A.1.15})$$

Evaluando la integral (A.1.15) en $x = x_i$, se obtiene

$$\int_{x_{i-1}}^{x_i} G_i(x_i, x) \Psi_i(t) dz \approx - \int_{x_{i-1}}^{x_i} \frac{\Psi_{i-1}(t)}{2} (z - x_{i-1}) dz - \int_{x_{i-1}}^{x_i} \frac{\Psi_i(t) - \Psi_{i-1}(t)}{2h} (z - x_{i-1})^2 dz \quad (\text{A.1.16})$$

Como las funciones en las integrales de la Ec. (A.1.16) son lineales, es posible integrar directamente, de tal forma que

$$\begin{aligned} \int_{x_{i-1}}^{x_i} \frac{\Psi_{i-1}(t)}{2} (z - x_{i-1}) dz &= \frac{\Psi_{i-1}(t)}{4} (x_i - x_{i-1})^2 = \frac{\Psi_{i-1}(t)}{4} h^2 \\ \int_{x_{i-1}}^{x_i} \frac{\Psi_i(t) - \Psi_{i-1}(t)}{2h} (z - x_{i-1})^2 dz &= \frac{\Psi_i(t) - \Psi_{i-1}(t)}{6h} (z - x_{i-1})^3 = \frac{\Psi_i(t) - \Psi_{i-1}(t)}{6} h^2 \end{aligned}$$

Lo que conduce a que la Ec. (A.1.16) se simplifique a

$$\int_{x_{i-1}}^{x_i} G_i(z, x) \Psi(z, t) dz \approx -\frac{h^2}{12} \Psi_{i-1}(t) - \frac{h^2}{6} \Psi_i(t) \quad (\text{A.1.17})$$

Haciendo lo mismo para la integral en el dominio $z \in [x_i, x_{i+1}]$, tenemos

$$\int_{x_i}^{x_{i+1}} G_i(z, x) \Psi(z, t) dz \approx -\frac{h^2}{12} \Psi_{i+1}(t) - \frac{h^2}{6} \Psi_i(t) \quad (\text{A.1.18})$$

Por lo tanto,

$$\int_{x_{i-1}}^{x_{i+1}} G_i(z, x) \Psi(z, t) dz \approx -\frac{h^2}{2} \left[\frac{1}{6} \Psi_{i-1}(t) + \frac{2}{3} \Psi_i(t) + \frac{1}{6} \Psi_{i+1}(t) \right] \quad (\text{A.1.19})$$

Bajo las mismas ideas se obtienen las aproximaciones de las integrales en los subdominio D_1 y D_N como

$$\begin{aligned} \int_{x_a}^{x_2} G_1(z, x) \Psi(z, t) dz &\approx -\frac{h^2}{2h - \frac{\alpha_a}{\beta_a}} \left(\frac{1}{6}h - \frac{\alpha_a}{\beta_a} \right) \Psi_a(t) - \frac{h^2}{2h - \frac{\alpha_a}{\beta_a}} \left(\frac{4}{6}h - \frac{5}{6} \frac{\alpha_a}{\beta_a} \right) \Psi_1(t) \\ &\quad - \frac{h^2}{2h - \frac{\alpha_a}{\beta_a}} \left(\frac{1}{6}h - \frac{1}{6} \frac{\alpha_a}{\beta_a} \right) \Psi_2(t) \end{aligned} \quad (\text{A.1.20})$$

$$\begin{aligned} \int_{x_{N-1}}^{x_b} G_N(z, x) \Psi(z, t) dz &\approx -\frac{h^2}{2h + \frac{\alpha_b}{\beta_b}} \left(\frac{1}{6}h + \frac{3}{6} \frac{\alpha_b}{\beta_b} \right) \Psi_b(t) - \frac{h^2}{2h + \frac{\alpha_b}{\beta_b}} \left(\frac{4}{6}h + \frac{5}{6} \frac{\alpha_b}{\beta_b} \right) \Psi_N(t) \\ &\quad - \frac{h^2}{2h + \frac{\alpha_b}{\beta_b}} \left(\frac{1}{6}h + \frac{1}{6} \frac{\alpha_b}{\beta_b} \right) \Psi_{N-1}(t) \end{aligned} \quad (\text{A.1.21})$$

Sustituyendo las Ecs. (A.1.19)-(A.1.21) en el esquema integral (A.1.8), obtenemos

$$\begin{aligned} w_{1,1} \frac{du_2(t)}{dt} + w_{4,5} \frac{du_1(t)}{dt} + w_{1,3} \frac{du_0(t)}{dt} &= \frac{w_{6,0} \frac{\gamma_a}{\beta_a} - w_{12,6} u_1(t) + w_{6,6} u_2(t)}{h^2} - \mathcal{R}_1(t) \\ \frac{1}{6} \frac{du_{i+1}(t)}{dt} + \frac{4}{6} \frac{du_i(t)}{dt} + \frac{1}{6} \frac{du_{i-1}(t)}{dt} &= \frac{u_{i+1}(t) - 2u_i(t) + u_{i-1}(t)}{h^2} - \mathcal{R}_i(t) \\ g_{1,3} \frac{du_{N+1}(t)}{dt} + g_{4,5} \frac{du_N(t)}{dt} + g_{1,1} \frac{du_{N-1}(t)}{dt} &= \frac{g_{6,6} u_{N-1}(t) + g_{12,6} u_N(t) + g_{6,0} \frac{\gamma_b}{\beta_b}}{h^2} - \mathcal{R}_N(t) \end{aligned} \quad (\text{A.1.22})$$

donde

$$\begin{aligned} \mathcal{R}_1(t) &= w(1, 1)R(u_2(t)) + w(4, 5)R(u_1(t)) + w(1, 3)R(u_0(t)) \\ \mathcal{R}_i(t) &= \frac{1}{6}R(u_{i+1}(t)) + \frac{4}{6}R(u_i(t)) + \frac{1}{6}R(u_{i-1}(t)) \\ \mathcal{R}_N(t) &= g(1, 3)R(u_{N+1}(t)) + g(4, 5)R(u_N(t)) + g(1, 1)R(u_{N-1}(t)) \end{aligned}$$

y los factores de peso w y g son

$$w_{i,j} = \frac{\frac{i}{6}h - \frac{j}{6} \frac{\alpha_a}{\beta_a}}{h - \frac{3}{2} \frac{\alpha_a}{\beta_a}} \quad \text{y} \quad g_{i,j} = \frac{\frac{i}{6}h + \frac{j}{6} \frac{\alpha_b}{\beta_b}}{h + \frac{3}{2} \frac{\alpha_b}{\beta_b}}$$

La discretización del operador diferencial espacial en el esquema (A.1.22) coincide con el esquema no estándar dado por el sistema (A.1.11). Sin embargo, en el esquema (A.1.22) se consideran términos no locales tanto para la reacción como para la derivada temporal. A diferencia de los esquemas no locales propuestos por Mickens, (1994), el esquema propuesto no hace uso de reglas Heurísticas para la aproximación no local de los términos de reacción y de acumulación.

A.2. Sistemas reacción-difusión-convección

Considerando el siguiente sistema reacción-difusión-convección adimensional

$$\frac{\partial u(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial^2 u(x, t)}{\partial x^2} - Pe \frac{\partial u(x, t)}{\partial x} - R(x, u(x, t)) \quad x \in [a, b] \quad (\text{A.2.1})$$

con condición inicial y condiciones de frontera generales, como

$$u(x, 0) = \psi(x) \quad (\text{A.2.2})$$

$$\alpha_a \frac{\partial u(a, t)}{\partial x} + \beta_a u(a, t) + \gamma_a = 0 \quad (\text{A.2.3})$$

$$\alpha_b \frac{\partial u(b, t)}{\partial x} + \beta_b u(b, t) + \gamma_b = 0 \quad (\text{A.2.4})$$

donde α_i, β_i y γ_i , $i = a, b$ son parámetros constantes. De acuerdo a los resultados del Capítulo 2, la formulación integral de las Ecs. (A.2.1)-(A.2.4) es

$$u(x, t) = \exp(-Pea) \frac{\gamma_a}{\beta_a} \frac{\partial G(a, x)}{\partial z} - \exp(-Peb) \frac{\gamma_b}{\beta_b} \frac{\partial G(b, x)}{\partial z} + \int_a^b \frac{G(z, x)}{\exp(Pez)} \left[\frac{\partial u(z, t)}{\partial t} + R(u(z, t)) \right] dz \quad (\text{A.2.5})$$

y la función de Green correspondiente es

$$G(z, x) = \frac{1}{A_G} \begin{cases} (\exp(Pex) - \exp(Peb)k_b) (\exp(Pez) - \exp(Pea)k_a) & \text{si } z < x \\ (\exp(Pez) - \exp(Peb)k_b) (\exp(Pex) - \exp(Pea)k_a) & \text{si } z \geq x \end{cases} \quad (\text{A.2.6})$$

donde $k_a = Pe \frac{\alpha_a}{\beta_a} + 1$, $k_b = Pe \frac{\alpha_b}{\beta_b} + 1$ y $A_G = Pe [\exp(Peb)k_b - \exp(Pea)k_a]$. Las Ecs. (A.2.5) y (A.2.6) constituyen la formulación integral del sistema RDC con condiciones de frontera generales. Por simplicidad en la notación se define $\xi_i = \exp(Pex_i)$ y retomando las ideas de la discretización espacial (Figura 3.1) e invirtiendo los operadores diferenciales a operadores integrales, se obtiene Para D_1

$$u(x, t) = -\frac{\partial G_1(x_2, x)}{\partial z} \frac{u_2(t)}{\xi_2} + \frac{\partial G_1(x_a, x)}{\partial z} \frac{\gamma_a}{\xi_a \beta_a} + \int_a^{x_2} \frac{G_1(z, x)}{\exp(Pez)} \Psi(z, t) dz$$

Para D_i , $i = 2 \dots N - 1$

$$u(x, t) = -\frac{\partial G_i(x_{i+1}, x)}{\partial z} \frac{u_{i+1}(t)}{\xi_{i+1}} + \frac{\partial G_i(x_{i-1}, x)}{\partial z} \frac{u_{i-1}(t)}{\xi_{i-1}} + \int_{x_{i-1}}^{x_{i+1}} \frac{G_i(z, x)}{\exp(Pez)} \Psi(z, t) dz$$

Para D_N

$$u(x, t) = -\frac{\partial G_N(x_b, x)}{\partial z} \frac{\gamma_b}{\xi_b \beta_b} + \frac{\partial G_N(x_{N-1}, x)}{\partial z} \frac{u_{N-1}(t)}{\xi_{N-1}} + \int_{x_{N-1}}^b \frac{G_N(z, x)}{\exp(Pez)} \Psi(z, t) dz \quad (\text{A.2.7})$$

donde las funciones de Green para cada subdominio se pueden obtener a partir de la Ec. (A.2.6) y son

$$G_1(z, x) = \frac{1}{Pe (\xi_2 - \xi_a k_a)} \begin{cases} (\exp(Pex) - \xi_2) (\exp(Pez) - \xi_a k_a) & \text{si } z < x \\ (\exp(Pez) - \xi_2) (\exp(Pex) - \xi_a k_a) & \text{si } z \geq x \end{cases}$$

$$G_i(z, x) = \frac{1}{Pe (\xi_{i+1} - \xi_{i-1})} \begin{cases} (\exp(Pex) - \xi_{i+1}) (\exp(Pez) - \xi_{i-1}) & \text{si } z < x \\ (\exp(Pez) - \xi_{i+1}) (\exp(Pex) - \xi_{i-1}) & \text{si } z \geq x \end{cases}$$

$$G_N(z, x) = \frac{1}{Pe(\xi_b k_b - \xi_{N-1})} \begin{cases} (\exp(Pex) - \xi_b k_b)(\exp(Pez) - \xi_{N-1}) & \text{si } z < x \\ (\exp(Pez) - \xi_b k_b)(\exp(Pex) - \xi_{N-1}) & \text{si } z \geq x \end{cases}$$

Si las Ecs. (A.2.7) son evaluadas en su punto interior x_i , para cada subdominio $D_i, i = 1, \dots, N$, se obtienen las siguientes expresiones

- Para D_1

$$u_1(t) = -\frac{(\xi_1) - \xi_a k_a) u_2(t) - (\xi_1 - \xi_2) \frac{\gamma_a}{\beta_a}}{Pe(\xi_2 - \xi_a k_a)} + \int_a^{x_2} \frac{G_1(z, x)}{\exp(Pez)} \Psi(z, t) dz$$

- Para $D_i, i = 2 \dots N - 1$

$$u_i(t) = -\frac{(\xi_i - \xi_{i-1}) u_{i+1}(t) - (\xi_i - \xi_{i+1}) u_{i-1}(t)}{Pe(\xi_{i+1} - \xi_{i-1})} + \int_{x_{i-1}}^{x_{i+1}} \frac{G_i(z, x)}{\exp(Pez)} \Psi(z, t) dz$$

- Para D_N

$$u_N(t) = -\frac{(\xi_N) - \xi_{N-1}) \frac{\gamma_b}{\beta_b} - (\xi_N - \xi_b k_b) u_{N-1}(t)}{Pe(\xi_b k_b - \xi_{N-1})} + \int_{x_{N-1}}^b \frac{G_N(z, x)}{\exp(Pez)} \Psi(z, t) dz \quad (\text{A.2.8})$$

Lo que resta es aproximar las integrales de las Ecs. (A.2.8) mediante la metodología planteada para problemas RD, lo que conduce a esquemas locales y no locales de DF.

A.2.1. Esquema local de diferencias finitas

Si se aproximan las integrales mediante la regla del trapecio para tres puntos equidistantes, se obtiene

- Para D_1

$$\int_a^{x_2} \frac{G_1(z, x)}{\exp(Pez)} \Psi(z, t) dz \approx \frac{(\xi_1 - \xi_2) \left(\xi_1 - \xi_a \left[1 + \frac{3}{2} \frac{\alpha_a}{\beta_a} Pe \right] \right)}{Peh\xi_1 \left(\xi_2 - \xi_a \left[1 - \frac{\alpha_a}{\beta_a} Pe \right] \right)} h^2 \Psi_1(t)$$

- Para $D_i, i = 2 \dots N - 1$

$$\int_{x_{i-1}}^{x_{i+1}} \frac{G_i(z, x)}{\exp(Pez)} \Psi(z, t) dz \approx \frac{(\xi_i - \xi_{i-1}) (\xi_i - \xi_{i+1})}{Peh\xi_i (\xi_{i+1} - \xi_{i-1})} h^2 \Psi_i(t)$$

- Para D_N

$$\int_{x_{N-1}}^b \frac{G_N(z, x)}{\exp(Pez)} \Psi(z, t) dz \approx \frac{(\xi_N - \xi_{N-1}) \left(\xi_N - \xi_b \left[1 + \frac{3}{2} \frac{\alpha_b}{\beta_b} Pe \right] \right)}{Peh\xi_N \left(\xi_b \left[1 - \frac{\alpha_b}{\beta_b} Pe \right] - \xi_{N-1} \right)} h^2 \Psi_N(t) \quad (\text{A.2.9})$$

Suatiuyendo las Ecs. (A.2.9) en las Ecs. (A.2.8), tenemos

- Para D_1

$$u_1(t) = \frac{\left(\xi_1 - \xi_a \left[\frac{\alpha_a}{\beta_a} Pe + 1\right]\right) u_2(t) - (\xi_1 - \xi_2) \frac{\gamma_a}{\beta_a}}{Pe \left(\xi_2 - \xi_a \left[\frac{\alpha_a}{\beta_a} Pe + 1\right]\right)} + \frac{(\xi_1 - \xi_2) \left(\xi_1 - \xi_a \left[1 + \frac{3}{2} \frac{\alpha_a}{\beta_a} Pe\right]\right)}{Peh\xi_1 \left(\xi_2 - \xi_a \left[1 - \frac{\alpha_a}{\beta_a} Pe\right]\right)} h^2 \Psi_1(t)$$

- Para $D_i, i = 2 \dots N - 1$

$$u_i(t) = -\frac{(\xi_i - \xi_{i-1}) u_{i+1}(t) - (\xi_i - \xi_{i+1}) u_{i-1}(t)}{Pe (\xi_{i+1} - \xi_{i-1})} + \frac{(\xi_i - \xi_{i-1}) (\xi_i - \xi_{i+1})}{Peh\xi_i (\xi_{i+1} - \xi_{i-1})} h^2 \Psi_i(t)$$

- Para D_N

$$u_N(t) = -\frac{(\xi_N - \xi_{N-1}) \frac{\gamma_b}{\beta_b} - \left(\xi_i - \xi_b \left[\frac{\alpha_b}{\beta_b} Pe + 1\right]\right) u_{N-1}(t)}{Pe \left(\xi_b \left[\frac{\alpha_b}{\beta_b} Pe + 1\right] - \xi_{N-1}\right)} + \frac{(\xi_N - \xi_{N-1}) \left(\xi_N - \xi_b \left[1 + \frac{3}{2} \frac{\alpha_b}{\beta_b} Pe\right]\right)}{Peh\xi_N \left(\xi_b \left[1 - \frac{\alpha_b}{\beta_b} Pe\right] - \xi_{N-1}\right)} h^2 \Psi_N(t) \quad (\text{A.2.10})$$

Finalmente como $\Psi_i(t) = \frac{du_i(t)}{dt} + R(u_i(t))$ el sistemas de EDO (A.2.10) puede ser reescrito como

$$\begin{aligned} \frac{du_1(t)}{dt} &= \frac{\theta_1 \frac{\gamma_a}{\beta_a} - \kappa_1 u_1 + \mu_1 u_2}{h^2} - R(u_1(t)) \\ \frac{du_i(t)}{dt} &= \frac{\theta_i u_{i-1} - \kappa_i u_i + \mu_i u_{i+1}}{h^2} - R(u_i(t)), \quad i = 2, \dots, N - 1 \\ \frac{du_N(t)}{dt} &= \frac{\theta_N u_{N-1} - \kappa_N u_N + \mu_N \frac{\gamma_b}{\beta_b}}{h^2} - R(u_N(t)) \end{aligned} \quad (\text{A.2.11})$$

donde

$$\begin{aligned} \theta_1 &= -\frac{Peh\xi_1}{\xi_1 - \left(1 + \frac{3}{2} \frac{\alpha_a}{\beta_a} Pe\right) \xi_a} & \theta_i &= -\frac{Peh\xi_i}{\xi_i - \xi_{i-1}} & \theta_N &= \frac{\xi_N - \left(1 + \frac{\alpha_b}{\beta_b} Pe\right) \xi_b}{\xi_N - \xi_{N-1}} \mu_N \\ \kappa_1 &= \frac{\xi_2 - \left(1 + \frac{\alpha_a}{\beta_a} Pe\right) \xi_a}{\xi_1 - \xi_2} \theta_1 & \kappa_i &= \frac{\xi_{i+1} - \xi_{i-1}}{\xi_{i+1} - \xi_i} \theta_i & \kappa_N &= \frac{\xi_{N-1} - \left(1 + \frac{\alpha_b}{\beta_b} Pe\right) \xi_b}{\xi_N - \xi_{N-1}} \mu_N \\ \mu_1 &= \frac{\xi_1 - \left(1 + \frac{\alpha_a}{\beta_a} Pe\right) \xi_a}{\xi_2 - \xi_1} \theta_1 & \mu_i &= \frac{Peh\xi_i}{\xi_{i+1} - \xi_i} & \mu_N &= \frac{Peh\xi_N}{\xi_N - \left(1 + \frac{3}{2} \frac{\alpha_b}{\beta_b} Pe\right) \xi_b} \end{aligned}$$

El sistema (A.2.11) es el esquema de diferencias no estándar para sistemas reacción-difusión-convección en coordenadas rectangulares y condiciones de frontera generales. Los parámetros de ponderación θ_i, κ_i y $\mu_i, i = 1, \dots, N$, son funciones exponenciales que surgen debido al factor integrante empleado para volver adjunto el operador diferencial espacial. Debido a su naturaleza,

los parámetros θ_i , κ_i y μ_i son difíciles de simplificar. Sin embargo, si tomamos el límite cuando $Pe \rightarrow 0$ la Ec. (A.2.11) toma la forma

$$\begin{aligned}\frac{du_1(t)}{dt} &= \frac{w_{1,0}\frac{\gamma_a}{\beta_a} - w_{2,1}u_1 + w_{1,1}u_2}{h^2} - R(u_1(t)) \\ \frac{du_i(t)}{dt} &= \frac{u_{i+1} - 2u_i + u_{i-1}}{h^2} - R(u_i(t)), \quad i = 2, \dots, N-1 \\ \frac{du_N(t)}{dt} &= \frac{g_{1,1}u_{N-1} - g_{2,1}u_N + g_{1,0}\frac{\gamma_b}{\beta_b}}{h^2} - R(u_N(t))\end{aligned}\tag{A.2.12}$$

donde

$$w_{i,j} = \frac{ih - j\frac{\alpha_a}{\beta_a}}{h - \frac{3}{2}\frac{\alpha_a}{\beta_a}} \quad \text{y} \quad g_{i,j} = \frac{ih + j\frac{\alpha_b}{\beta_b}}{h + \frac{3}{2}\frac{\alpha_b}{\beta_b}}$$

Este resultado corresponde al esquema de DFFI para sistemas reacción-difusión desarrollado en la sección anterior. Si $Pe \rightarrow 0$ indica que el transporte convectivo no es importante en el proceso, es decir, que sólo existen interacciones reacción-difusión.

A.2.2. Esquema no local de diferencias finitas

Siguiendo la metodología planteada en el apartado B.1.2, es decir, la descomposición de la integral de cada subdominio en dos intervalos, $x \in [x_{i-1}, x_i]$ y $x \in [x_i, x_{i+1}]$. Por lo tanto, de las Ecs. (A.2.8), tenemos que para D_i , $i = 1 \dots N$, las integrales se descomponen en

- Para D_1

$$\int_a^{x_2} \frac{G_1(z, x)}{\exp(pez)} \Psi(x, t) dz = \int_a^{x_1} \frac{G_1(z, x)}{\exp(pez)} \Psi(x, t) dz + \int_{x_1}^{x_2} \frac{G_1(z, x)}{\exp(pez)} \Psi(x, t) dz$$

- Para D_i , $i = 2 \dots N-1$

$$\int_{x_{i-1}}^{x_{i+1}} \frac{G_i(z, x)}{\exp(pez)} \Psi(x, t) dz = \int_{x_{i-1}}^{x_i} \frac{G_i(z, x)}{\exp(pez)} \Psi(x, t) dz + \int_{x_i}^{x_{i+1}} \frac{G_i(z, x)}{\exp(pez)} \Psi(x, t) dz$$

- Para D_N

$$\int_{x_{N-1}}^b \frac{G_N(z, x)}{\exp(pez)} \Psi(x, t) dz = \int_{x_{N-1}}^{x_N} \frac{G_N(z, x)}{\exp(pez)} \Psi(x, t) dz + \int_{x_N}^b \frac{G_N(z, x)}{\exp(pez)} \Psi(x, t) dz \tag{A.2.13}$$

Si para el primer intervalo $x \in [x_{i-1}, x_i]$, $i = 1, \dots, N$, se aproxima a $\Psi(x, t)$ mediante una función lineal (Ec. (A.1.13)) y se evalúa la función de Green, obtenemos

- Para D_1 , $\int_a^{x_1} \frac{G_1(z, x)}{\exp(pez)} \Psi(z, t) dz \approx$

$$\frac{\xi_1 - \xi_2}{Pe(\xi_2 - \xi_a k_a)} \int_a^{x_1} [1 - k_a \exp(Pe(a - z))] \left[\Psi_a(t) - \frac{\Psi_1(t) - \Psi_a(t)}{h} (a - z) \right] dz$$

- Para D_i , $\int_{x_{i-1}}^{x_i} \frac{G_i(z,x)}{\exp(Pez)} \Psi(z,t) dz \approx$

$$\frac{\xi_i - \xi_{i+1}}{Pe(\xi_{i+1} - \xi_{i-1})} \int_{x_{i-1}}^{x_i} [1 - \exp(Pe(x_{i-1} - z))] \left[\Psi_{i-1}(t) - \frac{\Psi_i(t) - \Psi_{i-1}(t)}{h} (x_{i-1} - z) \right] dz$$

- Para D_N , $\int_{x_{N-1}}^{x_N} \frac{G_N(z,x)}{\exp(Pez)} \Psi(z,t) dz \approx$

$$\frac{\xi_N - \xi_b k_b}{\xi_b k_b - \xi_{N-1}} \int_{x_{N-1}}^{x_N} \frac{1 - \exp(Pe(x_{N-1} - z))}{Pe} \left[\Psi_{N-1}(t) - \frac{\Psi_N(t) - \Psi_{N-1}(t)}{h} (x_{N-1} - z) \right] dz \quad (\text{A.2.14})$$

donde $k_a = \frac{\alpha_a}{\beta_a} Pe + 1$ y $k_b = \frac{\alpha_b}{\beta_b} Pe + 1$. Integrando las Ecs. (A.2.14), obtenemos

- Para D_1

$$\int_a^{x_1} \frac{G_1(z,x)}{\exp Pez} \Psi(z,t) dz \approx \frac{\xi_1 - \xi_2}{\xi_2 - \xi_a k_a} [B_{1,1} \Psi_a(t) + B_{2,1} \Psi_1(t)] h^2$$

- Para D_i

$$\int_{x_{i-1}}^{x_i} \frac{G_i(z,x)}{\exp(Pez)} \Psi(z,t) dz \approx \frac{\xi_i - \xi_{i+1}}{\xi_{i+1} - \xi_{i-1}} [B_{1,i} \Psi_{i-1}(t) + B_{2,i} \Psi_i(t)] h^2$$

- Para D_N

$$\int_{x_{N-1}}^N \frac{G_N(z,x)}{\exp(Pez)} \Psi(z,t) dz \approx \frac{\xi_N - \xi_b k_b}{\xi_b k_b - \xi_{N-1}} [B_{1,N} \Psi_{N-1}(t) + B_{2,N} \Psi_N(t)] h^2 \quad (\text{A.2.15})$$

donde

$$\begin{aligned} B_\alpha &= \frac{1 - \exp(-Peh)}{Pe^2 h^2} - \frac{1}{Peh}, & B_\beta &= \frac{\exp(-Peh)}{Peh} + \frac{\exp(-Peh) - 1}{Pe^2 h^2} \\ B_{1,1} &= \frac{1}{Peh} \left(\frac{1}{2} + B_\alpha k_a \right), & B_{2,1} &= \frac{1}{Peh} \left(\frac{1}{2} + B_\beta k_a \right) \\ B_{1,i} &= \frac{1}{Peh} \left(\frac{1}{2} + B_\alpha \right), & B_{2,i} &= \frac{1}{Peh} \left(\frac{1}{2} + B_\beta \right), \quad i = 2, \dots, N \end{aligned}$$

En forma similar, para el intervalo $x \in [x_i, x_{i+1}]$, tenemos

- Para D_1

$$\int_1^{x_2} \frac{G_1(z,x)}{\exp Pez} \Psi(z,t) dz \approx \frac{\xi_1 - \xi_a k_a}{\xi_2 - \xi_a k_a} [B_{3,1} \Psi_1(t) + B_{4,1} \Psi_2(t)] h^2$$

- Para D_i

$$\int_{x_i}^{x_{i+1}} \frac{G_i(z,x)}{\exp(Pez)} \Psi(z,t) dz \approx \frac{\xi_i - \xi_{i-1}}{\xi_{i+1} - \xi_{i-1}} [B_{3,i} \Psi_i(t) + B_{4,i} \Psi_{i+1}(t)] h^2$$

- Para D_N

$$\int_{x_N}^{N+1} \frac{G_N(z,x)}{\exp(Pez)} \Psi(z,t) dz \approx \frac{\xi_N - \xi_{N-1}}{\xi_b k_b - \xi_{N-1}} [B_{3,N} \Psi_N(t) + B_{4,N} \Psi_b(t)] h^2 \quad (\text{A.2.16})$$

donde

$$\begin{aligned}
B_\gamma &= \frac{1}{Pe h} + \frac{1 - \exp(Peh)}{Pe^2 h^2}, & B_\omega &= \frac{\exp(Peh) - 1}{Pe^2 h^2} - \frac{\exp(Peh)}{Pe h} \\
B_{3,i} &= \frac{1}{Pe h} \left(\frac{1}{2} + B_\gamma \right), & B_{4,i} &= \frac{1}{Pe h} \left(\frac{1}{2} + B_\omega \right), & i &= 1, \dots, N-1 \\
B_{3,N} &= \frac{1}{Pe h} \left(\frac{1}{2} + B_\gamma k_b \right), & B_{4,N} &= \frac{1}{Pe h} \left(\frac{1}{2} + B_\omega k_b \right)
\end{aligned}$$

Sustituyendo las Ecs. (A.2.15) y (A.2.16) en las Ecs. (A.2.8)

▪ Para D_1

$$\begin{aligned}
u_1(t) &= - \frac{(\xi_1 - \xi_a k_a) u_2(t) - (\xi_1 - \xi_2) \frac{\gamma_a}{\beta_a}}{Pe (\xi_2 - \xi_a k_a)} + \frac{\xi_1 - \xi_2}{\xi_2 - \xi_a k_a} [B_{1,1} \Psi_a(t) + B_{2,1} \Psi_1(t)] h^2 \\
&\quad + \frac{\xi_1 - \xi_a k_a}{\xi_2 - \xi_a k_a} [B_{3,1} \Psi_1(t) + B_{4,1} \Psi_2(t)] h^2
\end{aligned}$$

▪ Para $D_i, i = 2 \dots N-1$

$$\begin{aligned}
u_i(t) &= - \frac{(\xi_i - \xi_{i-1}) u_{i+1}(t) - (\xi_i - \xi_{i+1}) u_{i-1}(t)}{Pe (\xi_{i+1} - \xi_{i-1})} + \frac{\xi_i - \xi_{i+1}}{\xi_{i+1} - \xi_{i-1}} [B_{1,i} \Psi_{i-1}(t) + B_{2,i} \Psi_i(t)] h^2 \\
&\quad + \frac{\xi_i - \xi_{i-1}}{\xi_{i+1} - \xi_{i-1}} [B_{3,i} \Psi_i(t) + B_{4,i} \Psi_{i+1}(t)] h^2
\end{aligned}$$

▪ Para D_N

$$\begin{aligned}
u_N(t) &= \frac{(\xi_N - \xi_{N-1}) \frac{\gamma_b}{\beta_b} - (\xi_N - \xi_b k_b) u_{N-1}(t)}{Pe (\xi_b k_b - \xi_{N-1})} + \frac{\xi_N - \xi_b k_b}{\xi_b k_b - \xi_{N-1}} [B_{1,N} \Psi_{N-1}(t) + B_{2,N} \Psi_N(t)] h^2 \\
&\quad + \frac{\xi_N - \xi_{N-1}}{\xi_b k_b - \xi_{N-1}} [B_{3,N} \Psi_N(t) + B_{4,N} \Psi_b(t)] h^2 \tag{A.2.17}
\end{aligned}$$

Después de algunas manipulaciones algebraicas, el sistema de ecuaciones (A.2.17) puede ser presentado como

$$\begin{aligned}
\Theta(x_a, x_1, x_2) &= \frac{\theta_1 \frac{\gamma_a}{\beta_a} - \kappa_1 u_1 + \mu_1 u_2}{h^2} \\
\Theta(x_{i-1}, x_i, x_{i+1}) &= \frac{\theta_i u_{i-1} - \kappa_i u_i + \mu_i u_{i+1}}{h^2}, & i &= 2, \dots, N-1 \\
\Theta(x_{N-1}, x_N, x_b) &= \frac{\theta_N u_{N-1} - \kappa_N u_N + \mu_N \frac{\gamma_b}{\beta_b}}{h^2} \tag{A.2.18}
\end{aligned}$$

donde

$$\begin{aligned}
\Theta(x_a, x_1, x_2) &= \theta_1 B_{1,1} \Psi_a(t) + (\theta_1 B_{2,1} + \mu_1 B_{3,1}) \Psi_1(t) + \mu_1 B_{4,1} \Psi_2(t) \\
\Theta(x_{i-1}, x_i, x_{i+1}) &= \theta_i B_{1,i} \Psi_{i-1}(t) + (\theta_i B_{2,i} + \mu_i B_{3,i}) \Psi_i(t) + \mu_i B_{4,i} \Psi_{i+1}(t) \\
\Theta(x_{N-1}, x_N, x_b) &= \theta_N B_{1,N} \Psi_{N-1}(t) + (\theta_N B_{2,N} + \mu_i B_{3,N}) \Psi_N(t) + \mu_N B_{4,N} \Psi_b(t)
\end{aligned}$$

los parámetros θ_i , κ_i y μ_i , $i = 1, \dots, N$ están definidos en el esquema de DFFI local dado por las Ecs. (A.2.11). Por otro lado, si consideramos a la Ec. (A.2.18) cuando $Pe \rightarrow 0$, se recupera el esquema (A.1.22), es decir, el esquema de DFFI no local para el sistema RD.

A.3. Sistemas RD en 2 dimensiones

Para el tratamiento de sistemas bidimensionales se considera la siguiente ecuación RD en 2D adimensional

$$\frac{\partial u(x, y, t)}{\partial t} = \frac{\partial^2 u(x, y, t)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u(x, y, t)}{\partial y^2} - R(u(x, y, t)) \quad (\text{A.3.1})$$

con condiciones de frontera generales,

$$\alpha_{x,a} \frac{\partial u(0, y, t)}{\partial x} + \beta_{x,a} u(0, y, t) + \gamma_{x,a} = 0$$

$$\alpha_{x,b} \frac{\partial u(L, y, t)}{\partial x} + \beta_{x,b} u(L, y, t) + \gamma_{x,b} = 0 \quad (\text{A.3.2})$$

$$\alpha_{y,a} \frac{\partial u(x, 0, t)}{\partial y} + \beta_{y,a} u(x, 0, t) + \gamma_{y,a} = 0$$

$$\alpha_{y,b} \frac{\partial u(x, H, t)}{\partial y} + \beta_{y,b} u(x, H, t) + \gamma_{y,b} = 0 \quad (\text{A.3.3})$$

donde $\alpha_{j,i}$, $\beta_{j,i}$ y $\gamma_{j,i}$, $j = x, y$, $i = a, b$ son constantes. Como primer paso, se propone solo invertir el operador diferencial en la dirección x a un operador integral. Para ello re-escribimos la Ec. (A.3.1) como

$$\frac{\partial^2 u(x, y, t)}{\partial x^2} = \Theta(x, y, t) \quad (\text{A.3.4})$$

donde $\Theta(x, y, t) = \Psi(x, y, t) - \frac{\partial^2 u(x, y, t)}{\partial y^2}$ y $\Psi(x, y, t) = \frac{\partial u(x, y, t)}{\partial t} + R(u(x, y, t))$. Agrupar al operador diferencial espacial en la dirección y dentro del término fuente, nos provee la ventaja de trabajar con un sistema unidimensional. Nótese que la Ec. (A.3.4) tiene la misma estructura que la Ec. (??), por lo que la formulación integral es

$$u(x, y, t) = \int_a^b G(z, x) \Theta(z, y, t) dz + \frac{\partial G(L, x)}{\partial z} \frac{\gamma_{x,b}}{\beta_{x,b}} - \frac{\partial G(0, x)}{\partial z} \frac{\gamma_{x,a}}{\beta_{x,a}} \quad (\text{A.3.5})$$

y de la Ec.(A.1.6), tenemos que la función de Green es

$$G(z, x) = \frac{1}{L + \frac{\alpha_{x,b}}{\beta_{x,b}} - \frac{\alpha_{x,a}}{\beta_{x,a}}} \begin{cases} \left(z - \frac{\alpha_{x,a}}{\beta_{x,a}} \right) \left(x - L - \frac{\alpha_{x,b}}{\beta_{x,b}} \right) & \text{si } z < x \\ \left(x - \frac{\alpha_{x,a}}{\beta_{x,a}} \right) \left(z - L - \frac{\alpha_{x,b}}{\beta_{x,b}} \right) & \text{si } z \geq x \end{cases} \quad (\text{A.3.6})$$

En ese sentido, empleando los resultados de la Sección 3.1 para esquemas locales, tenemos que el esquema de DFFI de la Ec. (A.3.4) es

$$\begin{aligned}\Psi_1(y, t) &= \frac{\partial^2 u_1(y, t)}{\partial y^2} + \frac{gx_{1,0} \frac{\gamma_{x,a}}{\beta_{x,a}} - gx_{2,1} u_1(y, t) + gx_{1,1} u_2(y, t)}{h_x^2} \\ \Psi_i(y, t) &= \frac{\partial^2 u_i(y, t)}{\partial y^2} + \frac{u_{i+1}(y, t) - 2u_i(y, t) + u_{i-1}(y, t)}{h_x^2}, \quad i = 2, \dots, N-1 \\ \Psi_N(y, t) &= \frac{\partial^2 u_N(y, t)}{\partial y^2} + \frac{wx_{1,1} u_{N-1}(y, t) - wx_{2,1} u_N(y, t) + wx_{1,0} \frac{\gamma_{x,b}}{\beta_{x,b}}}{h_x^2}\end{aligned}\quad (\text{A.3.7})$$

donde

$$gx_{i,j} = \frac{ih - j \frac{\alpha_{x,a}}{\beta_{x,a}}}{h - \frac{3}{2} \frac{\alpha_{x,a}}{\beta_{x,a}}} \quad \text{y} \quad wx_{i,j} = \frac{ih + j \frac{\alpha_{x,b}}{\beta_{x,b}}}{h + \frac{3}{2} \frac{\alpha_{x,b}}{\beta_{x,b}}}\quad (\text{A.3.8})$$

y con las siguientes condiciones de frontera

$$\begin{aligned}\alpha_{y,a} \frac{\partial u_i(0, t)}{\partial y} + \beta_{y,a} u_i(0, t) + \gamma_{y,a} &= 0 \quad i = 1, \dots, N \\ \alpha_{y,b} \frac{\partial u_i(H, t)}{\partial y} + \beta_{y,b} u_i(H, t) + \gamma_{y,b} &= 0 \quad i = 1, \dots, N\end{aligned}\quad (\text{A.3.9})$$

Para determinar el esquema de DF en la dirección y se reagrupan los términos del sistema (A.3.7), de tal forma que

$$\frac{\partial^2 u_i(y, t)}{\partial y^2} = \Theta_i(y, t), \quad i = 1, \dots, N\quad (\text{A.3.10})$$

donde

$$\begin{aligned}\Theta_1(y, t) &= \Psi_1(y, t) - \frac{g_{1,0} \frac{\gamma_{x,a}}{\beta_{x,a}} - g_{2,1} u_1(y, t) + g_{1,1} u_2(y, t)}{h_x^2} \\ \Theta_i(y, t) &= \Psi_i(y, t) - \frac{u_{i+1}(y, t) - 2u_i(y, t) + u_{i-1}(y, t)}{h_x^2}, \quad i = 2, \dots, N-1 \\ \Theta_N(y, t) &= \Psi_N(y, t) - \frac{w_{1,1} u_{N-1}(y, t) - w_{2,1} u_N(y, t) + w_{1,0} \frac{\gamma_{x,b}}{\beta_{x,b}}}{h_x^2}\end{aligned}\quad (\text{A.3.11})$$

Ahora, repitiendo el desarrollo para la obtención de DFFI en cada una de las ecuaciones diferenciales que conforman el sistema (A.3.10) con sus respectivas condiciones de frontera, tenemos que

Para $i = 1$ y $j = 1, \dots, N$

$$\begin{aligned}\Psi_{1,1}(t) &= \frac{gx_{1,0} \frac{\gamma_{x,a}}{\beta_{x,a}} - gx_{2,1} u_{1,1}(t) + gx_{1,1} u_{2,1}(t)}{h_x^2} + \frac{gy_{1,0} \frac{\gamma_{y,a}}{\beta_{y,a}} - gy_{2,1} u_{1,1}(t) + gy_{1,1} u_{1,2}(t)}{h_y^2} \\ \Psi_{1,j}(t) &= \frac{gx_{1,0} \frac{\gamma_{x,a}}{\beta_{x,a}} - gx_{2,1} u_{1,j}(t) + gx_{1,1} u_{2,j}(t)}{h_x^2} + \frac{u_{1,j+1}(t) - 2u_{1,j}(t) + u_{1,j-1}(t)}{h_y^2} \\ \Psi_{1,N}(t) &= \frac{gx_{1,0} \frac{\gamma_{x,a}}{\beta_{x,a}} - wx_{2,N} u_{1,1}(t) + gx_{1,1} u_{2,N}(t)}{h_x^2} + \frac{wy_{1,1} u_{1,N-1}(t) - wy_{2,1} u_{1,N}(t) + wy_{1,0} \frac{\gamma_{y,b}}{\beta_{y,b}}}{h_y^2}\end{aligned}$$

Para $i = N$ y $j = 1, \dots, N$

$$\begin{aligned}\Psi_{N,1}(t) &= \frac{wx_{1,1}u_{N-1,1}(t) - wx_{2,1}u_{N,1}(t) + wx_{1,0}\frac{\gamma_{x,b}}{\beta_{x,b}}}{h_x^2} + \frac{gy_{1,0}\frac{\gamma_{y,a}}{\beta_{y,a}} - gy_{2,1}u_{N,1}(t) + gy_{1,1}u_{N,2}(t)}{h_y^2} \\ \Psi_{N,j}(t) &= \frac{wx_{1,1}u_{N-1,j}(t) - wx_{2,1}u_{N,j}(t) + wx_{1,0}\frac{\gamma_{x,b}}{\beta_{x,b}}}{h_x^2} + \frac{u_{N,j+1}(t) - 2u_{N,j}(t) + u_{N,j-1}(t)}{h_y^2} \\ \Psi_{N,N}(t) &= \frac{wx_{1,1}u_{N-1,N}(t) - wx_{2,1}u_{N,N}(t) + wx_{1,0}\frac{\gamma_{x,b}}{\beta_{x,b}}}{h_x^2} + \frac{wy_{1,1}u_{N,N-1}(t) - wy_{2,1}u_{N,N}(t) + wy_{1,0}\frac{\gamma_{y,b}}{\beta_{y,b}}}{h_y^2}\end{aligned}$$

Para $j = 1$ y $i = 1, \dots, N$

$$\begin{aligned}\Psi_{1,1}(t) &= \frac{gx_{1,0}\frac{\gamma_{x,a}}{\beta_{x,a}} - gx_{2,1}u_{1,1}(t) + gx_{1,1}u_{2,1}(t)}{h_x^2} + \frac{gy_{1,0}\frac{\gamma_{y,a}}{\beta_{y,a}} - gy_{2,1}u_{1,1}(t) + gy_{1,1}u_{1,2}(t)}{h_y^2} \\ \Psi_{i,1}(t) &= \frac{u_{i+1,1}(t) - 2u_{i,1}(t) + u_{i-1,1}(t)}{h_x^2} + \frac{gy_{1,0}\frac{\gamma_{y,a}}{\beta_{y,a}} - gy_{2,1}u_{i,1}(t) + gy_{1,1}u_{i,2}(t)}{h_y^2} \\ \Psi_{N,1}(t) &= \frac{wx_{1,1}u_{N-1,1}(t) - wx_{2,1}u_{N,1}(t) + wx_{1,0}\frac{\gamma_{x,b}}{\beta_{x,b}}}{h_x^2} + \frac{gy_{1,0}\frac{\gamma_{y,a}}{\beta_{y,a}} - gy_{2,1}u_{N,1}(t) + gy_{1,1}u_{N,2}(t)}{h_y^2}\end{aligned}$$

Para $j = N$ y $i = 1, \dots, N$

$$\begin{aligned}\Psi_{1,N}(t) &= \frac{gx_{1,0}\frac{\gamma_{x,a}}{\beta_{x,a}} - wx_{2,N}u_{1,1}(t) + gx_{1,1}u_{2,N}(t)}{h_x^2} + \frac{wy_{1,1}u_{1,N-1}(t) - wy_{2,1}u_{1,N}(t) + wy_{1,0}\frac{\gamma_{y,b}}{\beta_{y,b}}}{h_y^2} \\ \Psi_{i,N}(t) &= \frac{u_{i+1,N}(t) - 2u_{i,N}(t) + u_{i-1,N}(t)}{h_x^2} + \frac{wy_{1,1}u_{i,N-1}(t) - wy_{2,1}u_{i,N}(t) + wy_{1,0}\frac{\gamma_{y,b}}{\beta_{y,b}}}{h_y^2} \\ \Psi_{N,N}(t) &= \frac{wx_{1,1}u_{N-1,N}(t) - wx_{2,1}u_{N,N}(t) + wx_{1,0}\frac{\gamma_{x,b}}{\beta_{x,b}}}{h_x^2} + \frac{wy_{1,1}u_{N,N-1}(t) - wy_{2,1}u_{N,N}(t) + wy_{1,0}\frac{\gamma_{y,b}}{\beta_{y,b}}}{h_y^2}\end{aligned}$$

Para $i = 2, \dots, N-1$ y $j = 2, \dots, N-1$

$$\Psi_{i,j}(t) = \frac{u_{i,j+1}(t) - 2u_{i,j}(t) + u_{i,j-1}(t)}{h_y^2} + \frac{u_{i+1,j}(t) - 2u_{i,j}(t) + u_{i-1,j}(t)}{h_x^2} \quad (\text{A.3.12})$$

Dado que las condiciones de frontera (A.3.9) tienen la misma estructura que las condiciones de frontera para el operador diferencial en la dirección x , obtendremos factores de ponderación similares a los presentados en la Ec. (A.3.8)

$$gy_{i,j} = \frac{ih - j\frac{\alpha_{y,a}}{\beta_{y,a}}}{h - \frac{3}{2}\frac{\alpha_{y,a}}{\beta_{y,a}}} \quad \text{y} \quad wy_{i,j} = \frac{ih + j\frac{\alpha_{y,b}}{\beta_{y,b}}}{h + \frac{3}{2}\frac{\alpha_{y,b}}{\beta_{y,b}}}$$

En los esquemas de DF, para evaluar los valores de $u(x, y, t)$ en las fronteras ($y = x = 0$, $x = L$ y $y = H$), típicamente se discretizan las derivadas en las condiciones de frontera para despejar los valores de u e incorporarlos en las ecuaciones correspondientes en los nodos de las fronteras. En los esquemas de DFFI las condiciones de frontera se incorporan directamente, sin embargo es posible hacer el desarrollo inverso para encontrar la forma discreta de las derivadas en las condiciones de

frontera. Entonces, de las Ecs. (A.3.7) es posible obtener las expresiones en diferencias para las derivadas de las condiciones de frontera (A.3.2), dichas expresiones son

$$\begin{aligned}\frac{\partial u(0, y)}{\partial x} &\approx \frac{-3u_0(y) + 4u_1(y) - u_2(y)}{2h_x} \\ \frac{\partial u(L, y)}{\partial x} &\approx \frac{3u_{N+1}(y) - 4u_N(y) + u_{N-1}(y)}{2h_x}\end{aligned}\tag{A.3.13}$$

Haciendo el desarrollo para obtener el esquema no estándar en la dirección y encontramos que las derivadas de las condiciones de frontera son aproximadas mediante:

$$\begin{aligned}\frac{\partial u(x, 0)}{\partial y} &\approx \frac{-3u_0(x) + 4u_1(x) - u_2(x)}{2h_y} \\ \frac{\partial u(x, H)}{\partial y} &\approx \frac{3u_{N+1}(x) - 4u_N(x) + u_{N-1}(x)}{2h_y}\end{aligned}\tag{A.3.14}$$

Las Ecs. (A.3.13) y (A.3.14) indican que las derivadas en las condiciones de frontera son aproximadas mediante esquemas de diferencias de orden h^2 , lo que conduce a esquemas de DF con ordenes de aproximación global de h^2 . Este resultado resalta la importancia de la propiedad de incorporación exacta de las condiciones de frontera del método integral estudiado, donde no es necesario proponer un esquema en diferencias para las derivadas de las condiciones de frontera y el orden h^2 surge en forma natural.