

SOBRE LOS ASPECTOS INTEGRALES DEL METODO DE COLOCACION ORTOGONAL EN LA CINETICA DEL INTERCAMBIO IONICO BAJO CONTROL MIXTO

Angel Larreal, Idelfonso Arrieta y César García
Escuela de Ingeniería Química
Facultad de Ingeniería
Universidad del Zulia
Maracaibo, Venezuela

SUMARIO

El proceso de transferencia de masa para sistemas de intercambio iónico binario incluidos los flujos de Fick y Nernst-Planck, bajo control mixto de las fases líquida y sólida, conduce a un sistema de ecuaciones diferenciales no lineales cuya resolución por el método de colocación ortogonal ofrece rápida convergencia con incremento del número de puntos de colocación. Se establecen comparaciones en función de los parámetros generadores de las aproximaciones polinomiales: Factor pesante, simetría y número de puntos de colocación sobre la distribución transiente de los iones intercambiados en partículas esféricas de intercambio iónico. Los resultados demuestran que el patrón de distribución obedece al desarrollo polinomial simétrico sin mayores diferencias por la influencia de los factores pesantes $w(x) = 1.0$ y $w(x) = 1-x^2$.

SUMMARY

The mass-transfer process for binary ion-exchange systems included the Fick and Nernst-Planck fluxes, under mixed control of the liquid and solid phases, is expressed by a set of non linear differential equations and their solution by the orthogonal collocation method offers fast convergence with increment of the orthogonal collocation points. Comparisons are established in function of the generating parameters on the polynomial approximation: weighting factor, symmetry and the collocation points on the transient distribution of the exchanging ions in the spherical particle of ion-exchange. The results show that the pattern distribution obeys to the symmetric polynomial development without significant differences by the influence of the weighting factors $w(x) = 1.0$ and $w(x) = 1-x^2$.

I. INTRODUCCION

Los métodos de aproximación encuentran cada vez mayor utilización en el análisis de procesos de transferencia de momento calor o masa por su fácil adaptación a esquemas de computación, con

ventajas en la convergencia y tiempo de computación. Excelente revisión de los métodos de residuos pesados puede ser encontrada en los libros por Finlayson (1,2), Villadsen y Michelson (3) y Holland y Liapis (4).

En particular el método de colocación ortogonal ha sido de gran aceptación para resolver fenómenos de transferencia no-lineales de Ingeniería Química en sus diferentes áreas de aplicación. Así por ejemplo, Christiansen y Frødenlund (3) usaron el método de colocación ortogonal dentro de un esquema de consistencia termodinámica para calcular composiciones de equilibrio líquido-vapor a partir de datos P-T-X para sistemas binarios; el método puede ser usado para datos isotérmicos o isobáricos y se aplica a cualquiera de los estados estandar. Caban y Chapman (6) proponen desarrollos polinomiales con factores pesantes e^{-x^β} , $\beta = 1,2,3$ para el análisis por el método de capa límite de problemas de transporte de masa con reacción química, en un dominio semi-infinito y por colocación ortogonal. Srivastava y Joseph (7) utilizaron el método de colocación ortogonal para simulación de procesos de separación (absorción y destilación) en lechos empacados.

El modelo diferencial es basado en la Teoría de Doble Película de Calor y Masa en conjunción a correlaciones experimentales para los coeficientes de transferencia. El algoritmo desarrollado converge rápidamente con incremento del número de puntos de colocación ortogonal y con facilidad de extensión a sistemas multicomponentes con variación en las tasas de flujo.

Intercambio iónico es un proceso controlado por mecanismos difusionales entre la solución acuosa y la fase sólida, con la generación de un potencial electrostático en la dirección de transferencia del ión más lento hasta preservar la condición de electroneutralidad para el sistema de diferentes movilidades iónicas (8,9). El objetivo general de este trabajo de investigación es analizar los aspectos integrales del método de colocación ortogonal en la cinética de intercambio iónico binario para control mixto de las fases líquida y sólida sobre el proceso de transferencia de masa.

II. FUNDAMENTOS TEORICOS

La distribución de la fracción iónica equivalente en una partícula esférica de intercambio iónico, despreciando las contribuciones de difusión de masa en las direcciones angulares, puede expresarse a través del siguiente balance diferencial para el ion saliente de la resina :

$$\frac{\partial x}{\partial \tau} = \frac{1}{\bar{r}^2} \frac{\partial}{\partial \bar{r}} \left[\bar{r}^2 \frac{1+\beta x}{1+\alpha x} \frac{\partial x}{\partial \bar{r}} \right] \quad (1)$$

En la interfase se considera que el flujo a través del espesor de película resulta igual al flujo de transferencia de masa a la superficie del intercambiador, así

$$\frac{1+\alpha x}{1+\beta x} \frac{\partial x}{\partial \bar{r}} \Big|_{\bar{r}=1} = \lambda \text{Sh } R_i (n^0 - n^i) \quad (2)$$

Los valores a la interfase para las fases líquida y sólida se consideran relacionadas por las expresiones de equilibrio como valores asintóticos de transferencia, así en función del coeficiente de selectividad :

$$\alpha_i = x^i (1-n^i) / (1-x^i) n^i \quad (3)$$

El factor R_i para la fase líquida expresa la relación entre los flujos asociados de Nernst - Planck y Fick y el flujo puramente difusional de Fick para las mismas condiciones de transferencia y la integración basada en el Modelo de Transferencia de Masa de Película, resulta (10) :

$$R_i = \frac{P}{(n^0 - n^i)} \left\{ \left[\left(1 - \frac{Z_2}{Z_1}\right) n^0 + T \right] - \left[\left(1 - \frac{Z_2}{Z_1}\right) n^i + T \right] \right. \\ \left. \left[\frac{S - Qn^0 \left(-\frac{Z_3}{Z_2}\right)^M}{S - Qn^i \left(-\frac{Z_3}{Z_2}\right)} \right] \right\} \quad (4)$$

donde las variables P, Q, M, S y T están dadas por :

$$P = \frac{Z_1 D_1}{Z_1 D_1 - Z_2 D_2}, \quad Q = 1 - P \left(1 - \frac{Z_2}{Z_1}\right)$$

$$M = \frac{-Z_3}{\frac{Q}{1 - Z_3}}, \quad S = \frac{\frac{Z_3}{1 - \frac{Z_3}{Z_1}} (-Z_3)}{\left(\frac{Q}{1 - Z_3} - Z_3\right)} F$$

$$T = \left(1 - \frac{Z_3}{Z_1}\right) \left(-\frac{Z_2}{Z_3}\right)$$

La resina se considera inicialmente saturada en la forma del ion entrante a la solución, sobre el borde de la película la concentración iónica equivalente se considera de composición constante e igual al valor del seno de la solución y en el centro de la película el flujo del ion saliente se considera despreciable,

$$x = 1 \quad \text{para } 0 < \bar{r} < 1 \quad \text{y} \quad \tau = 0 \quad (5)$$

$$n = n^0 \quad \text{para } y \geq \delta \quad \text{y} \quad \forall \tau \quad (6)$$

$$\frac{\partial x}{\partial \bar{r}} = 0 \quad \text{para } \bar{r} = 0 \quad \text{y} \quad \forall \tau \quad (7)$$

Aplicando el método de colocación ortogonal para distribución asimétrica de la fracción iónica equivalente, la Ec. (1) se transforma en un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias no-lineales:

$$\frac{dX_J}{d\tau} = \frac{1+\beta X_J}{1+\alpha X_J} \sum_{i=1}^{N+2} B_{Ji} X_i +$$

$$\frac{\beta - \alpha}{(1+\alpha X_J)^2} \left(\sum_{i=1}^{N+2} A_{Ji} X_i \right)^2 \quad (8)$$

con $J = 2, \dots, N+1$

donde X_J corresponde a la fracción iónica equiva-

lente del ión saliente en el punto de colocación \bar{r}_j al tiempo adimensional τ , con los extremos $i = 1$ para $\bar{r} = 0$ y $i = N + 2$ para $\bar{r}_{N+2} = 1$.

Aplicando colocación ortogonal a la Ec. de Interfase o Ec. (2) :

$$\frac{1+\beta}{1+\alpha} \frac{X_{N+2}}{X_{N+2}} \cdot \sum_{i=1}^{N+2} A_{N+2,i} X_i = \lambda \operatorname{Sh} R_2 (n^0 - n_{N+2}^0) \quad (9)$$

donde $R = F(n^0, n_{N+2}^0, Z_1, Z_2, Z_3, D_1, D_2)$ según Ec. (4).

El factor de separación en notación de colocación ortogonal :

$$\alpha_1 = \frac{X_{N+2} (1 - n_{N+2}^0)}{(1 - X_{N+2}) (n_{N+2}^0)} \quad (10)$$

Las condiciones iniciales y de borde pueden escribirse así :

$$X_j = 1, 0, \quad j = 1, 2, \dots, N+1 \quad \tau = 0 \quad (11)$$

$$n^0 = \lambda^0, \quad \forall \tau, \quad 0 < \lambda^0 < 1 \quad (12)$$

Aplicando colocación ortogonal a la Ec. (7) :

$$\sum_{i=1}^{N+2} A_{li} X_i = 0 \quad (13)$$

La fracción iónica promedio $X(\tau)$ para una partícula de geometría esférica puede expresarse por la fórmula de cuadratura,

$$X_2(\tau) = \frac{\sum_{j=1}^{N+2} W_j X(\bar{r}_j, \tau)}{\sum_{j=1}^{N+2} W_j} \quad (14)$$

La fracción iónica equivalente en el centro de la partícula puede expresarse por la siguiente cuadratura :

$$X_2(0, \tau) = d_1 = \sum_{i=1}^{N+2} \left[\bar{Q}^{-1} \right]_{li} X_2(\bar{r}_i, \tau) \quad (15)$$

El sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias no-lineales Ec.(8) producto de la transformación por colocación ortogonal en conjunto con las ecuaciones a la interfase, Ec. (9) y Ec.(10) y condiciones de borde Ec. (11), Ec. (12) y Ec.(13), se resuelve a través de un procedimiento iterativo (11) con el método de Runge-Kutta de cuarto orden.

III. DISCUSION DE RESULTADOS

El método de colocación ortogonal permite analizar la distribución de la fracción iónica equivalente a distintas posiciones radiales como función del Número de Fourier de Masa (F_0) para las distintas variables de transferencia y sistema iónico, previa resolución del sistema de ecuaciones diferenciales simultáneas. Para el análisis del modelo de difusión con migración iónica bajo control mixto de las fases líquida y sólida, se utilizaron los siguientes valores característicos (12): Relación difusional - fase sólida $-0.2 < \alpha < 1.50$; Relación difusional - fase líquida $0.50 < \Omega < 2.0$; Relación de Valencias iónicas $-0.5 < \beta < 2.0$; Factor de distribución $\lambda = 0.020$; Factor de Separación $0.20 < \beta < 5.0$; Composición en la fase líquida $n^0 = 0.80$; y composición en la fase sólida $x(R, 0) = 1.0$.

En la Figura No. 1 se presenta la distribución iónica para aproximación simétrica polinomial con factores pesante $W(X) = 1-X$ y seis (6) puntos de colocación ortogonal. Para geometría esférica, los puntos de colocación ortogonal corresponden a las posiciones radiales $(r/R) = 0, 0.215, 0.421, 0.764, 0.885, 0.965$ y 1. En dicha figura se presentan los valores en el centro de la partícula ($r/R = 0$), a las posiciones 0.421, 0.764, en la superficie ($r/R = 1$) y la fracción promedio. Para la fracción promedio se utilizó la cuadratura dada por la Ec. (14) que le corresponde con la expresión integral

$$X_A(F_0) = \frac{\int_0^R X_A(r, \tau) r^2 dr}{\int_0^R r^2 dr} \quad (16)$$

$$X_A(F_0) = \frac{\sum_{i=1}^{N+1} X_i W_i}{\sum_{i=1}^{N+1} W_i}$$

mientras la fracción iónica equivalente en el centro de la partícula es determinado por la Ec. (17) δ ,

$$X_A(0, F_0) = \sum_{i=1}^{N+1} |\bar{Q}^{-1}|_{1i} X_A(\bar{r}_i, F_0) \quad (17)$$

La distribución ofrece valores diferentes para $F_0 < 0.80$, luego convergen al valor estacionario de $X^\infty = 0.9525$ para todo el volumen de la partícula. La distribución iónica en la partícula obedece a los patrones de regeneración con niveles mayores hacia el centro de la partícula, con la dirección de transferencia ocurriendo desde la partícula hacia la solución en relación al ion A considerado de equilibrio favorable por la resina y equivalentemente para el ion B desde la solución. Resulta coincidente la fracción iónica promedio con la fracción iónica equivalente a la posición $r/R = 0.764$ para toda variación con el número de F_0 .

La característica generalizada del perfil de fracción iónica equivalente bajo flujo convectivo es la alta velocidad de transferencia para bajos valores de F_0 , con variación lineal al inicio en toda la geometría interna de la partícula. La distribución estacionaria para $F_0 = 0.80$ ilustra parámetros de saturación, así por ejemplo, una partícula de 10^{-2} cm de radio promedio tomaría 80 segundos la saturación mientras una partícula de 10^{-1} cm de radio tomaría 800 segundos.

En la Figura No. 2 se muestra el efecto del Número de Puntos de Colocación Ortogonal sobre la aproximación a la distribución iónica en función de la fracción promedio. Resultados anteriores (5) demuestran que para la cinética de intercambio iónico bajo control de la fase sólida, la aproximación entre datos experimentales y el ajuste polinomial se logra incrementando el número de puntos de colocación ortogonal, con total reproductividad de los datos experimentales para $N = 5$ ó 6 . De la figura se ilustran algunas consideraciones de interés:

- i) Todas las aproximaciones siguen la misma tendencia de distribución para $N = 1, 2, 3, 4, 5, 6$ puntos de colocación, alta transferencia al inicio del proceso hasta converger a valores asintóticos.
- ii) La diferencia de valores para la fracción iónica equivalente entre las aproximaciones disminuye con incremento del número de puntos de colocación. El valor asintótico para $N=1$ resulta $X^\infty = 0.99879$ mientras para $N = 4, X^\infty = 0.999675$; $N = 5, X^\infty = 0.999850$; $N = 6, X^\infty = 0.999890$.

El porcentaje de error para la solución $N = 1$ referido a la solución $N = 6$ es de 0.11%, que sería una aproximación de magnitud para el proceso; para la solución $N = 4$ es de 0.021% que sería una aproximación de segundo orden; y para la solución $N = 5$ es de 0.004% que podrá considerarse solución del proceso de transferencia.

iii) La aproximación para $N = 6$ será considerado como la solución numérica de la mayor convergencia a la probable distribución iónica para la fase sólida bajo las condiciones de transferencia del sistema en referencia y control mixto de las fases líquida y sólida.

En la Figura No. 3 se presenta el efecto del factor de convergencia sobre la aproximación a la distribución iónica en función de la fracción promedio. En la determinación de los polinomios ortogonales intervienen dos factores de convergencia $W(X) = 1.0$ y $W(X) = 1 - X^2$. Las raíces de los polinomios o puntos de colocación ortogonal para desarrollo par (aproximación simétrica) y $N=6$ son:

$$W(X) = 1 \quad 0 \quad 0.23 \quad 0.45 \quad 0.64 \quad 0.80 \quad 0.92 \quad 0.98 \quad 1.00$$

$$W(X) = 1-X^2 \quad 0 \quad 0.22 \quad 0.42 \quad 0.61 \quad 0.76 \quad 0.81 \quad 0.97 \quad 1.00$$

De la Figura se observan las siguientes características sobre la aproximación polinomial:

- i) La solución en términos de la fracción promedio para $W(X) = 1-X^2$ resulta por debajo de la solución para $W(X) = 1.0$ para todos los puntos de colocación ortogonal. La distribución según $W(X) = 1$ resulta desplazada hacia la superficie de la partícula y coincide en los puntos de mayor concentración para la evaluación de la fracción promedio en comparación a la distribución para $W(X) = 1-X^2$.
- ii) La diferencia de valores entre las aproximaciones se incrementa con disminución del orden del desarrollo polinomial; esto demuestra la convergencia de las soluciones polinomiales a la distribución iónica con la variación de los factores $W(X)$ e incremento del orden de la aproximación;
- iii) La distribución iónica para $W(X) = 1-X^2$ y $N=6$, presenta una ubicación discreta en la geometría esférica más representativa para la fracción iónica promedio. Obsérvese los valores estacionarios para $N=6, X^\infty = 0.999839$ con $W(X) = 1-X^2$ y $X^\infty = 0.999866$ con $W(X) = 1.0$ para una diferencia absoluta de $2.7 \cdot 10^{-5}$ ó de 0.0027%, que para estimaciones groseras podrían utilizarse igualmente.

En la Figura No. 4 se muestra el efecto de la simetría sobre la aproximación a la distribución iónica en función de la fracción promedio. En la resolución integro-numérica se consideraron dos aproximaciones polinomiales, una en desarrollo par y otra de desarrollo generalizado (combinación de términos pares e impares). La asimetría en el perfil de concentración está representado por la inclusión del término $(2/r)(1+\alpha x)/(1+\beta x) \cdot \partial x/\partial r$ en la expresión diferencial de continuidad, que representa el balance diferencial exacto. La aproximación asimétrica parece expresar la situación real de intercambio binario en un volumen infinito de solución. De la figura se destacan las siguientes características:

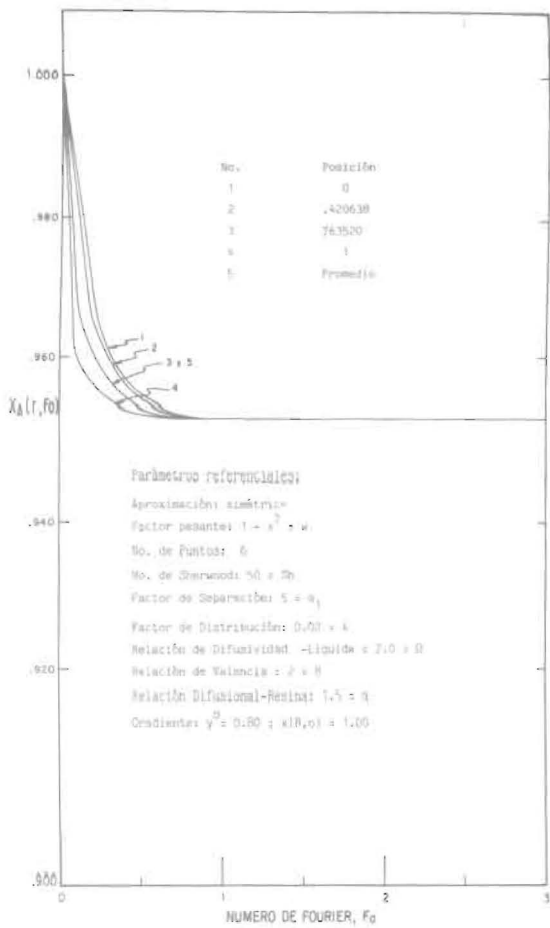


Fig. No. 1.- Distribución del ion entrante a la solución como función del Número de Fourier de Masa.

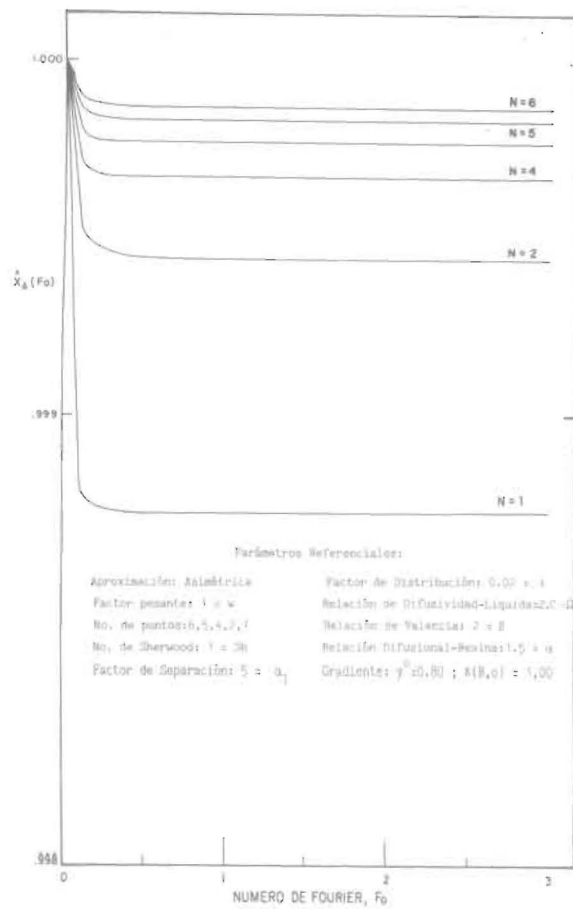


Fig. No. 2.- Efectos del número de puntos de colocación sobre la fracción promedio como función de F_o .

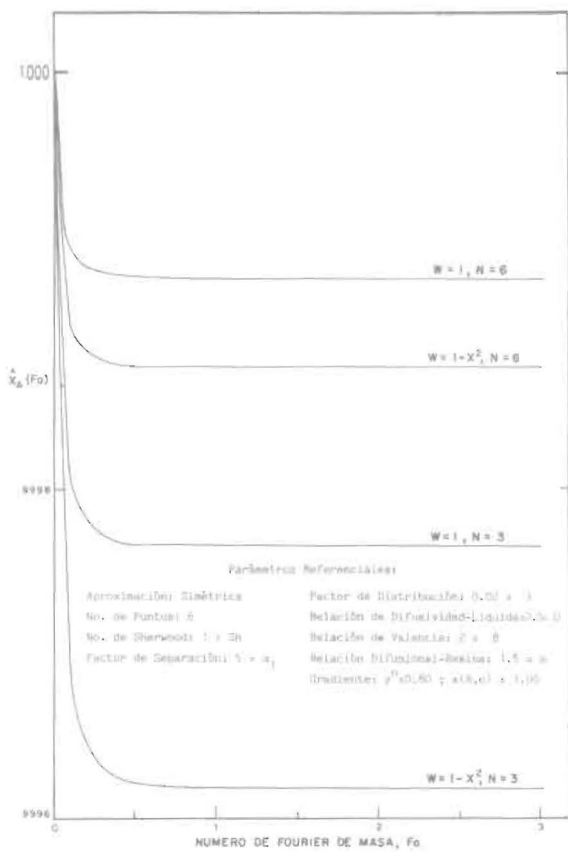


Fig. No. 3.- Efectos del Factor de Convergencia sobre la Aproximación polinomial para \hat{X}_A vs F_o .

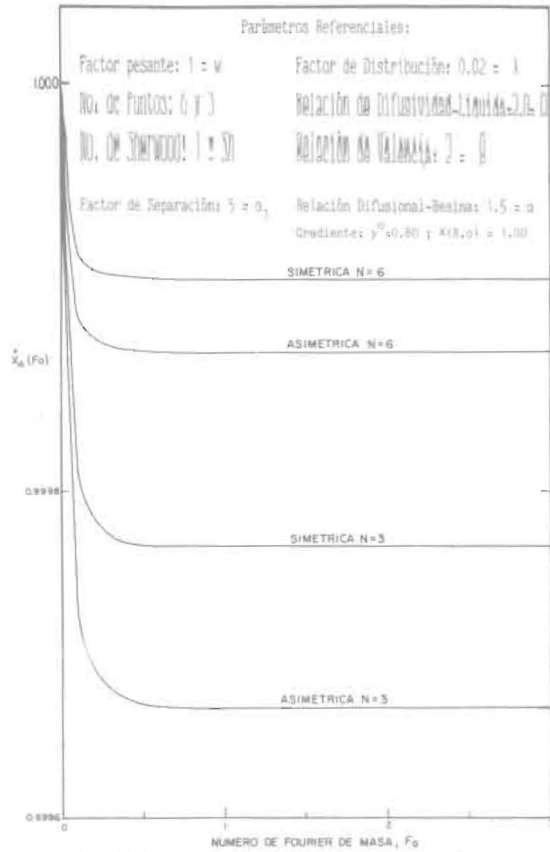


Fig. No. 4.- Efectos de la simetría sobre la Distribución Iónica como función del Número de Fourier.

i) La solución simétrica expresa valores mayores respecto a la solución generalizada, sin embargo, esta diferencia se reduce con incremento en el número de puntos de colocación ortogonal. La diferencia entre los valores estacionarios de $X^{\infty} = 0.999844$ para la aproximación simétrica y $X^{\infty} = 0.999866$ para la aproximación asimétrica es de $2.2 \cdot 10^{-7}$, esta diferencia es aun menor para bajos valores del F_0 .

ii) La tendencia entre las distribuciones para las aproximaciones simétrica y asimétrica obedece al patrón generado por difusión radial y condiciones de borde en la solución simétrica, no se observan mayores deformaciones en el perfil por la introducción del término no lineal $(2/r)(1+\alpha X)/(1+\beta X)(\partial X/\partial r)$.

Para partículas sintéticas de intercambio iónico de gran estabilidad química y mecánica con distribución característica de tamaño entre 0.001 μm - 0.10 μm en contacto con soluciones de electrolitos en movimiento uniforme a través de la geometría de flujo, el perfil de concentración sin consideraciones de singularidades internas en la estructura interna de la partícula se aproxima a conservar círculos simétricos para los iones intercambiables.

IV. CONCLUSIONES

Del análisis comparativo de los resultados numéricos encontrados por el Método de Colocación Ortogonal -en aproximación simétrica y generalizada- sobre el proceso de difusión con migración iónica, pueden derivarse las siguientes conclusiones:

1. Todas las aproximaciones siguen la misma tendencia de distribución iónica en la fase sólida para $N = 1, 2, 3, 4, 5, 6$ puntos de colocación ortogonal, alta transferencia de masa al inicio del proceso de intercambio hasta converger a valores asintóticos para números de Fourier de Masa mayores de 0.80.

2. La diferencia de valores de fracción iónica equivalente entre las aproximaciones disminuye con incremento del número de Puntos de Colocación. Encontrándose un porcentaje de error de 0.021% para la solución a $N = 4$ como aproximación de segundo orden a la distribución iónica y de 0.004% para la solución a $N = 5$ puntos de colocación.

3. La distribución iónica para el factor pesante $W(X) = 1-X^2$ resultó más representativa que para el factor pesante $W(X) = 1.0$ entre el centro de la partícula ($\bar{r}=0$) y la superficie ($\bar{r}=1$). La diferencia absoluta de valores para la fracción iónica promedio resultó de $2.7 \cdot 10^{-5}$, que para estimaciones groseras podrán utilizarse igualmente las aproximaciones para $W(X) = 1$ ó $W(X) = 1-X^2$.

4. La tendencia entre las distribuciones iónicas para las aproximaciones simétrica y asimétrica o-

bedece al patrón generado por difusión radial y a las condiciones de borde en la solución de desarrollo par, no se observan mayores deformaciones en el perfil por la introducción del término no lineal $((2/r)(1+\alpha X)/(1+\beta X)(\partial X/\partial r))$, en el balance diferencial de continuidad.

NOMENCLATURA

- A_{ji} = Matriz de Colocación para la Primera Derivada en Geometría Esférica.
- B_{ji} = Matriz de Colocación para la Segunda Derivada en Geometría Esférica.
- D_i = Autodifusividad del ión i en la solución (cm^2/s)
- \bar{D}_i = Autodifusividad del ión i en la resina (cm^2/s)
- N = Número de puntos de colocación ortogonal, $1 < N < 6$.
- n_i = Fracción iónica equivalente en la solución,

$$n_i = \frac{Z_i C_i}{Z C_0}$$
- x_i = Fracción iónica equivalente en la resina,

$$x_i = \frac{Z_i q_i}{w a}$$
- \bar{r} = Distancia radial adimensionada, $\bar{r} = r/R$
- R_i = Factor R_i en la fase líquida para el Modelo de Película
- Sh = Número de Sherwood, $Sh = K D_p / D_2$.
- Z_i = Valencia iónica
- W_1 = Matriz de Cuadratura en Geometría Esférica
- α = relación difusional en la fase sólida,

$$\alpha = \frac{Z_A \bar{D}_A}{Z_B \bar{D}_B} - 1$$
- α_1 = Factor de separación
- β = Relación de Valencias iónicas
- λ = Factor de distribución,

$$\lambda = \frac{1}{2} \frac{Z_3 C_0 D_2}{w a \bar{D}_2}$$
- λ^* = Valor de la mezcla para la fase líquida
- $\tau = F_0$ = Parámetro adimensional de tiempo ó Número de Fourier de transferencia de masa,

$$F_0 = \bar{D}_A t / r_p$$
- Q_{ji}^{-1} = Matriz inversa de los puntos de colocación

SUPRAINDICES

- o = Composición promedio en el seno de la fase.
i = Composición a la interfase líquido-sólido.

SUBINDICES

- 1 = ión entrante a la resina.
2 = ión saliente de la resina.
3 = ión común.

LITERATURA CITADA

- 1) FINLAYSON, B. : "The Method of Weighted residuals and Variatidual Principles", Academic Press, New York (1972).
- 2) FINLAYSON, B. : "Nonlinear Analysis in Chemical Engineering", McGraw-Hill Book Co., New York (1980).
- 3) VILLADSEN, J. and MICHELSEN, M. : "Solution of Differential Equations by Polynomial Approximation", Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J. (1978).
- 4) HOLLAND, CH. and LIAPIS, A. : "Computer Method for Solving dynamic separations problems", Book Co., New York (1983).
- 5) CHRISTIANSEN, L. and FREDENSLUND, A : A.I.Ch. E.J., 21, 49 (1975).
- 6) CABAN, R. and CHAPMON, T. : "Chemical engineering Science", 36, 849 (1981).
- 7) SRIVASTAVA, R. and JOSEPH, B. : "Computers and Chemical Engineering", 8, 43 (1984).
- 8) HELFFERICH, F. : "Ion Exchange", McGraw-Hill Book Co., New York (1962).
- 9) NEWMAN, J. : Ind. Eng. Chem. Fundamentals, 2, 525 (1966).
- 10) GARCIA, C. : "Evaluación del Campo Eléctrico Autoinducido en Sistemas Multicomponentes de Intercambio Iónico", Revista Técnica, Facultad de Ingeniería, LUZ, Vol. 6, Pág. 32-44 (1983).
- 11) RAMIREZ, R., GARCIA, C. (Asesor) : "Análisis por Colocación Ortogonal de la Cinética de Intercambio Iónico controlado por la fase sólida", Tesis de Grado, Escuela de Ingeniería Química, LUZ, Maracaibo, Mayo (1981).
- 12) LARREAL, A., ARRIETA, I. y GARCIA, C. : "Evaluación del Efecto de Migración Iónica en Sistemas de Intercambio Iónico bajo control mixto". Revista Técnica, Facultad de Ingeniería, LUZ, Vol. 8, No.2, Pág. 37 (1985).

Recibido el 7 de Febrero de 1986