Pérdida de actividad de un catalizador depositado en el contorno en modelos de reacción-difusión

G. Díaz[1,2] J.I. Díaz[1,2] Ch. Faghloumi[1,3]

Resumen

Consideramos un sistema de ecuaciones parabólicas no lineales acopladas sobre el contorno, con una ecuación diferencial ordinaria no lineal, que aparece en el estudio de ciertos procesos de Ingeniería Química en los que un catalizador, depositado sobre las paredes de una partícula, pierde actividad debido a una cierta reacción química. Mostramos la existencia y unicidad de soluciones incluso en ausencia de condiciones de Lipschitcianidad. Se muestra también la extinción en tiempo finito del catalizador.

Introducción.

En algunos procesos de Ingeniería Química la reacción entre dos especies químicas, de concentraciones u y v, que se difunden por ejemplo en el exterior de una partícula $\Omega = \mathcal{D} - \mathrm{K}$, se realiza en presencia de un catalizador de concentración k fijado sobre la superficie de los canales porosos de la partícula catalítica K. Aquí $\mathcal{D}$ representa un abierto regular de $\mathbb{R}^N$ y K un compacto de $\mathcal{D}$. En algunos procesos concretos, por ejemplo en el *desparafinado de ceras de hidrocarburos en la destilación de fuels* (véase Chen et al [3], pag. 175) aparece una tercera sustancia de concentración w que se difunde libremente en el exterior de la partícula y que "envenena" al catalizador reaccionando con él en $\partial\mathrm{K}$ y le desactiva paulatinamente con el tiempo. Un modelo matemático correspondiente a esta situación se puede formular en los siguientes términos

$$\begin{cases} u_t = \mathrm{div}\ (d_1 \nabla u) & \text{en} \quad (0,T) \times \Omega, \\ v_t = \mathrm{div}\ (d_2 \nabla v) & \text{en} \quad (0,T) \times \Omega, \\ w_t = \mathrm{div}\ (d_3 \nabla w) & \text{en} \quad (0,T) \times \Omega, \end{cases} \tag{1}$$

$$\begin{cases} k_t = -cf(w,k) & \text{en} \quad (0,T) \times \partial\mathrm{K}, \\ -d_1 \dfrac{\partial u}{\partial n} = g(k,u,v) & \text{en} \quad (0,T) \times \partial\mathrm{K}, \\ -d_2 \dfrac{\partial v}{\partial n} = \lambda g(k,u,v) & \text{en} \quad (0,T) \times \partial\mathrm{K}, \\ -d_3 \dfrac{\partial w}{\partial n} = f(w,k) & \text{en} \quad (0,T) \times \partial\mathrm{K}, \end{cases} \tag{2}$$

$$u = v = w = 0 \quad \text{sobre} \quad (0,T) \times \partial\mathcal{D}, \tag{3}$$

$$\begin{cases} u(0,x) = u_0(x) & \text{en} \quad \Omega, \\ v(0,x) = v_0(x) & \text{en} \quad \Omega, \\ w(0,x) = w_0(x) & \text{en} \quad \Omega, \\ k(0,x) = k_0(x) & \text{en} \quad \partial\mathrm{K}. \end{cases} \tag{4}$$

Se supone que los coeficientes de difusión d_i, $(i = 1, 2, 3)$ son constantes estrictamente positivas, al igual que los parámetros de velocidad de las reacciones c y λ, y que n es el vector normal unitario exterior a $\partial\Omega$ (es decir en $\partial\Omega \cap \partial\mathrm{K}$ es la normal interior a $\partial\mathrm{K}$). Los datos iniciales se suponen

$$\begin{aligned} & u_0, v_0, w_0 \in L^\infty_+(\Omega), \\ & k_0 \in \mathcal{C}_+(\partial\mathrm{K}), \end{aligned}$$

donde $L^\infty_+(\Omega)$ y $\mathcal{C}_+(\partial\mathrm{K})$ designan los conos de funciones no negativas de los espacios $L^\infty(\Omega)$ y $\mathcal{C}(\partial\mathrm{K})$ respectivamente. En el presente trabajo supondremos tambien las hipótesis naturales

$$\begin{cases} f,\ g \ \text{ funciones Hölder continuas, no decreciente en sus argumentos} \\ \text{y se anulan cuando alguna de las componentes de sus variables es nula.} \end{cases}$$

El objetivo de este trabajo es mostrar que el modelo está bien planteado incluso cuando f y g no son funciones Lipschitcianas (a diferencia de como se supone en Bobisud and Calvert [2]). Además, mostraremos que el catalizador pierde totalmente su actividad en un tiempo finito cuando $f(x,y) = x^\alpha y^\beta$ con $\alpha \geq 1$ y $\beta \in (0,1)$.

Existencia y unicidad de solución

El principal resultado de esta sección es el siguiente

Teorema 1 *El problema (1, 2, 3 y 4) tiene, al menos una solución* (u, v, w, k).

Antes de ser más precisos con la noción de solución aludida en el teorema anterior, señalemos que el problema puede ser facilmente desacoplado en dos etapas:

1^{er} **Etapa.** Dados (w_0, k_0) resolvemos el problema

$$\begin{cases} w_t - d_3 \Delta w = 0 & \text{en} \quad (0,T) \times \Omega, \\ -d_3 \dfrac{\partial w}{\partial n} = f(w,k) & \text{en} \quad (0,T) \times \partial\mathrm{K}, \\ w = 0 & \text{en} \quad (0,T) \times \partial\mathcal{D}, \\ k_t + cf(w,k) = 0 & \text{en} \quad (0,T) \times \partial\mathrm{K}, \\ w(0,\cdot) = w_0 & \text{en} \quad \Omega, \\ k(0,\cdot) = k_0 & \text{en} \quad \partial\mathrm{K}. \end{cases} \tag{5}$$

2^{nd} **Etapa.** Dados u_0, v_0 y k solución de (5) resolvemos el problema

$$\begin{cases} u_t - d_1 \Delta u = 0 & \text{en} \quad (0,T) \times \Omega, \\ v_t - d_2 \Delta v = 0 & \text{en} \quad (0,T) \times \Omega, \\ -d_1 \dfrac{\partial u}{\partial n} = g(k,u,v) & \text{en} \quad (0,T) \times \partial\mathrm{K}, \\ -d_2 \dfrac{\partial v}{\partial n} = \lambda g(k,u,v) & \text{en} \quad (0,T) \times \partial\mathrm{K}, \\ u = v = 0 & \text{en} \quad (0,T) \times \partial\mathcal{D}, \\ u(0,\cdot) = u_0 & \text{en} \quad \Omega, \\ v(0,\cdot) = v_0 & \text{en} \quad \Omega. \end{cases} \tag{6}$$

En consecuencia, basta abordar ambos problemas separadamente.

Unicidad de soluciones de (5) y (6).

Teorema 2 *Sean (w,k) y (w^*,k^*) soluciones del problema (5) correspondientes a los datos iniciales (w_0,k_0) y (w_0^*,k_0^*). Entonces*

$$c\,\|w(t)-w^*(t)\|_{L^1(\Omega)}+\|k(t)-k^*(t)\|_{L^1(\partial \mathrm{K})}\leq c\,\|w_0-w_0^*\|_{L^1(\Omega)}+\|k_0-k_0^*\|_{L^1(\partial \mathrm{K})} \quad (7)$$

para todo $t\in(0,T]$.

Teorema 3 *Sea (w,k) solución del problema (5) correspondiente al dato inicial (w_0,k_0). Sean (u,v) y (u^*,v^*) soluciones del problema (6) de datos iniciales (u_0,v_0) y (u_0^*,v_0^*) respectivamente. Entonces*

$$\lambda\,\|u(t)-u^*(t)\|_{L^1(\Omega)}+\|v(t)-v^*(t)\|_{L^1(\Omega)}\leq \lambda\,\|u_0-u_0^*\|_{L^1(\Omega)}+\|v_0-v_0^*\|_{L^1(\Omega)} \quad (8)$$

para todo $t\in(0,T]$.

La demonstración de los dos teoremas es, hoy día, clásica: al menos en la clase de soluciones llamadas "fuertes" (es decir,cuando las derivadas temporales de las incognitas son funciones de $L^1((0,T)\times\Omega)$ y $L^1((0,T)\times\partial\mathrm{K})$). Basta utilizar que las funciones f y g son no-decrecientes y el hecho de que

$$\int_0^t\int_\Omega \frac{\partial u}{\partial t}\mathrm{sign}\,(u)\,dxdt=\int_\Omega |u(t,x)|dx-\int_\Omega |u(0,x)|dx$$

Corolario 1 *El problema (1-4) tiene, a lo sumo, una solución fuerte.*

Existencia de solución del problema (5) semidiscretizado.

Un método clasico para la resolución del problema (5), especialmente útil para el análisis numérico, consiste en aproximarle, para $\epsilon>0$, por su discretizacion en el tiempo

$$(5_\epsilon)\begin{cases} \dfrac{w^i-w^{i-1}}{t_i-t_{i-1}}=\mathrm{div}\;w^i & \text{en}\quad (\mathrm{H}^1_{\partial\mathcal{D}}(\Omega))'\,,\\ \dfrac{k^i-k^{i-1}}{t_i-t_{i-1}}=-cf(w^i,k^i) & \text{en}\quad \mathcal{D}'(\partial\mathrm{K})\,,\\ -\dfrac{\partial w^i}{\partial n}=f(w^i,k^i) & \text{en}\quad \mathcal{D}'(\partial\mathrm{K})\,,\\ (w^i,k^i)\in \mathrm{H}^1_{\partial\mathrm{K}}(\Omega)\times L^2(\partial\mathrm{K})\,, \end{cases}$$

i=1,...,n, $para alguna partici\acute{o}n\, t_0=0<t_1<...<t_n=T$ con $t_i-t_{i-1}\leq\epsilon$ y donde hemos utilizado la notación

$$\mathrm{H}^1_{\partial\mathcal{D}}(\Omega)=\left\{w\in H^1(\Omega): w=0 \text{ en } \partial\mathcal{D}\right\},$$

$(\mathrm{H}^1_{\partial\mathcal{D}}(\Omega))'$dual de $\mathrm{H}^1_{\partial\mathcal{D}}(\Omega)$. Este metodo es, de hecho, el método característico de la teoría de semigupos no lineales. Comencemos por estudiar el operador asociado (en este caso de carácter vectorial). Una primera propiedad sencilla de demostrar es la siguiente:

Proposición 1 *El operador A definido por*

$$(w,k) \longrightarrow A(w,k) = (-d_3 \Delta w, cf(w,k)) \tag{9}$$

con

$$D(A) = \left\{ (w,k) \in W^{1,1}(\Omega) \times C^0(\partial \mathrm{K}) : \Delta w \in W^{1,1}_{\partial D}(\Omega) \ y \ -d_3 \frac{\partial w}{\partial n} = f(w,k) \ en \ \partial \mathrm{K} \right\} \tag{10}$$

es m-T-accretivo en $L^1(\Omega) \times L^1(\partial \mathrm{K})$.

Un resultado más técnico concierne a la acotación de las soluciones del problema estacionario asociado:

Lema 1 *Sea $(F,G) \in L^\infty(\Omega) \times L^\infty(\partial \mathrm{K})$ y (w,k) una solución del problema*

$$A(w,k) + \lambda(w,k) = (F,G). \tag{11}$$

Entonces, para todo $1 \leq s < \infty$ se tienen las estimaciones siguientes

$$||w||_{L^s(\Omega)} \leq \frac{1}{\lambda} ||F||_{L^s(\Omega)}, \tag{12}$$

$$||w||_{H^1(\Omega)} \leq \frac{1}{\min(d_3, \lambda)} ||F||_{L^2(\Omega)}, \tag{13}$$

$$||k||_{L^s(\partial \mathrm{K})} \leq \frac{1}{\lambda} ||G||_{L^s(\partial \mathrm{K})}, \tag{14}$$

$$||w||_{L^\infty(\Omega)} \leq C(N, ||F||_\infty, |\Omega|), \tag{15}$$

$$||k||_{L^\infty(\partial \mathrm{K})} \leq C'(N, ||G||_\infty, |\partial \mathrm{K}|, C). \tag{16}$$

Demonstración del Lema 1. La demonstración de las estimaciones en $L^s(\Omega)$ y $H^1(\Omega)$ son clásicas. Para la demonstración de la estimación en $L^\infty(\Omega)$ seguiremos las ideas de [1]. Sea la funcion test $\frac{1}{\epsilon} T_{l+\epsilon,l}(w)$ donde $T_{l+\epsilon,l}(w) = T_\epsilon(w - T_l(w))$, y $T_l(w)$ es la función de truncación de nivel l definida por $T_l(w) = \inf\{|w|, l\} sign(w)$. Dado que los términos $\int_\Omega \lambda w T_{l+\epsilon,l}(w)$ y $\int_\Omega f(w,k) T_{l+\epsilon,l}(w)$ son positivos se tiene que

$$\frac{1}{\epsilon} \int_{\{l<|w|<l+\epsilon\}} |\nabla w|^2 \leq \int_{\{l<|w|\}} |F| \leq \Phi^{\frac{N-1}{N}}(l) ||F||_N, \tag{17}$$

donde $\Phi(l) = |\{|w| > l\}|$. Usando los desigualdades de Sobolev, Hölder y Young, obtenemos

$$\begin{aligned} \frac{C_N}{\epsilon} ||T_{l+\epsilon,l}(w)||_{\frac{N}{N-1}} &\leq \frac{1}{\epsilon} \int_{\{l<|w|<l+\epsilon\}} |\nabla w| && (18) \\ &\leq \left(\frac{1}{\epsilon} \int_{\{l<|w|<l+\epsilon\}} |\nabla w|^2 \right)^{1/2} \left(\frac{\Phi(l) - \Phi(l+\epsilon)}{\epsilon} \right)^{1/2} && (19) \\ &\leq \frac{\alpha^2}{2} ||F||_N \Phi^{\frac{N}{N-1}}(l) + \frac{1}{2\alpha^2} \left(\frac{\Phi(l) - \Phi(l+\epsilon)}{\epsilon} \right) && (20) \end{aligned}$$

para todo $\alpha > 0$. Haciendo $\epsilon \downarrow 0$ se concluye que

$$\Phi'(l) + C\Phi^{\frac{N}{N-1}}(l) \leq 0 \text{ en } \mathcal{D}'(IR), \tag{21}$$

donde $C = \alpha^2 (2C_N - \alpha^2)$. Para α suficientemente pequeña $C > 0$. Por tanto, la integración de la desigualdad (18) conduce a

$$\Phi^{1/N}(l) \leq \Phi^{1/N}(l_0) + \frac{1}{N}C(l_0 - l) \quad \text{para todo} \quad l \geq l_0, \tag{22}$$

y como $\Phi(l) > 0$ deducimos que $||w||_{L^\infty(\Omega)} \leq C(N, ||F||_\infty, |\Omega|)$. En el caso de la estimación para k usamos que f es Hölder continua y que w es acotada in $L^\infty(\Omega)$.
Demonstración del Teorema 3. Como A es m-T-accretivo en $L^1(\Omega) \times L^1(\partial\mathrm{K})$ por la teoría general de semigrupos existe una única *solución suave* (*exact mild solution*) (w, k) del problema de Cauchy

$$\frac{d(w,k)}{dt} + A(w,k) \ni 0, \quad (k(0), w(0)) = (k_0, w_0). \tag{23}$$

Más precisamente, para todo $\lambda > 0$ y todo $\delta > 0$ existe $\epsilon > 0$ y existen $(k_1, ..., k_n, w_1, ..., w_n)$ tales que se verifica

$$\left(\frac{k_i - k_{i-1}}{t_i - t_{i-1}}, \frac{w_i - w_{i-1}}{t_i - t_{i-1}}\right) + A(w,k) = 0, \quad i = 1, ..., n, \tag{24}$$

con $||\,(k(t) - k_i, w(t) - w_i)|\,|_{L^1(\Omega)\times L^1(\partial\mathrm{K})} \leq \delta$. Además $k(t)$ y $w(t)$ tienen la misma regularidad que k_i y w_i antes estimada.

La anterior solución es solución débil del problema (5).

Definición 1 *Por una solución débil del problema (5) entenderemos todo par de functiones* $(w, k) \in L^2(0, T; \mathrm{H}^1_{\partial\mathcal{D}}(\Omega)) \times L^2(\partial\mathrm{K} \times (0, T))$ *con* $w_t \in L^2(0, T; \mathrm{H}^1_{\partial\ \mathcal{D}}(\Omega)')$ *verificando las ecuaciones diferenciales y las condiciones de contorno e iniciales al multiplicar por funciones test.*

Teorema 4 *Sea* (w, k) *una solución suave del problema (5). Entonces* (w, k) *es también una solución débil.*

Demonstración. Dado $\delta > 0$ existe $n > 0$ tal que si $t_0 = 0, ..., t_i = \frac{iT}{n}$ existen $(k_1, ..., k_n, w_1, ..., w_n)$ verificando que

$$\left(\frac{k_i - k_{i-1}}{T/n}, \frac{w_i - w_{i-1}}{T/n}\right) + A(w,k) = 0, \quad i = 1, ..., n, \tag{25}$$

con $||\,(k(t) - k^n, w(t) - w^n(t)|\,|_{L^1(\Omega)\times L^1(\partial\mathrm{K})} \leq \delta$, para todo $t \in [0, T]$. Es facil de demonstrar que

$$\left\|w_t(t) - \frac{w^n(t) - w^n(t - T/n)}{T/n}\right\|_{L^1(\Omega)\times L^1(\partial\mathrm{K})} \longrightarrow 0 \quad \text{casi para todo} \quad t \in (\epsilon, T]. \tag{26}$$

Lema 2 *Definamos* $w^n(t,x) \doteq \sum_{i=1}^{n} w_i(x) I_{(t_{i-1},t_i]}(t)$ *. Entonces* w^n *es uniformemente acotada en* $L^2(0,T;H^1(\Omega))$.

DEMONSTRACIÓN. Sea $n > 0$. Entonces

$$\begin{aligned} \|w^n\|^2_{L^2(0,T;H^1(\Omega))} &= \int_0^T (\|w^n\|_2^2 + \|\nabla w^n\|_2^2) \\ &= \sum_{i=1}^{n} \int_{t_{i-1}}^{t_i} (\|w_i\|_2^2 + \|\nabla w_i\|_2^2). \end{aligned}$$

Además tenemos que

$$\|w_i\|_2^2 + \int_{t_{i-1}}^{t_i} \|\nabla w_i\|_2^2 \leq \frac{1}{2}\|w_i\|_2^2 + \frac{1}{2}\|w_{i-1}\|_2^2,$$

$$\|w^n\|^2_{L^2(0,T;H^1(\Omega))} \leq \left(T + \frac{1}{2}\right)\|w_0\|_2^2 \tag{27}$$

$$\int_{T/n}^{t}\int_{\partial \mathrm{K}} \frac{w_n(x,s) - w_n(x,s-T/n)}{T/n} v + \int_{T/n}^{t}\int_{\partial \mathrm{K}} \nabla w_n \cdot \nabla v + \int_{T/n}^{t}\int_{\partial \mathrm{K}} f(w_n, k_n) v = 0,$$

Entonces cuando $n \nearrow \infty$ obtenemos por la continuidad de f que

$$\int_0^t \int_{\partial \mathrm{K}} w_t v + \int_0^t \int_{\partial \mathrm{K}} \nabla w \cdot \nabla v + \int_0^t \int_{\partial \mathrm{K}} f(w,k) v = 0. \tag{28}$$

Regreso a la existencia de solución del problema (6) discretizado.

De nuevo, para $\epsilon > 0$ aproximamos por la semidescretización en el tiempo de las derivadas temporales

$$(6_\epsilon) \begin{cases} \dfrac{u^i - u^{i-1}}{t_i - t_{i-1}} = \operatorname{div} d_1 \nabla u^i & \text{en} \quad (\mathrm{H}^1_{\partial D}(\Omega))', \\ \dfrac{v^i - v^{i-1}}{t_i - t_{i-1}} = \operatorname{div} d_2 \nabla v^i & \text{en} \quad (\mathrm{H}^1_{\partial D}(\Omega))', \\ -\dfrac{\partial u^i}{\partial n} = G(u^i, v^i) \doteq g(u^i, v^i, k) & \text{en} \quad \mathcal{D}'(\partial \mathrm{K}), \\ -\dfrac{\partial v^i}{\partial n} = \lambda G(u^i, v^i) & \text{en} \quad \mathcal{D}'(\partial \mathrm{K}), \\ (u^i, v^i) \in (\mathrm{H}^1_{\partial D}(\Omega))^2 \end{cases}$$

yseobtieneelsiguienteresultado

Teorema 5 *El problema (6) tiene una solución suave* (u,v)*. Ademas se verifica el principio de comparación en* L^1.

El proceso es similar al caso del problema (5).

Proposición 2 *El operador* A *definido por*

$$(u,k) \longrightarrow A(u,k) = (-d_1 \Delta u, -d_2 \Delta v) \tag{29}$$

con

$$\begin{aligned} D(A) = \{(u,v) \in \left(W^{1,1}_{\partial D}(\Omega)\right)^2 : (\Delta u, \Delta v) \in \left(W^{1,1}_{\partial D}(\Omega)\right)^2 \quad y \\ -d_1 \frac{\partial u}{\partial n} = -\frac{d_2}{\lambda}\frac{\partial u}{\partial n} = G(u,v) \quad en \quad \partial \mathrm{K}\} \end{aligned} \tag{30}$$

es m-T-accretivo en $\left(L^1(\Omega)\right)^2$.

Lema 3 *Sean* $(F_1, F_2) \in (L^\infty(\Omega))^2$, *y* (u,v) *una solución del problema*

$$A(u,v) + \sigma(u,v) = (F_1, F_2). \tag{31}$$

Entonces para todo $1 \leq s < \infty$ *se tienen las estimaciones seguientes*

$$\begin{aligned} ||u||_{L^s(\Omega)} &\leq \frac{1}{\sigma}||F||_{L^s(\Omega)}, \quad ||v||_{L^s(\Omega)} \leq \frac{1}{\sigma}||F_1||_{L^s(\Omega)} && (32) \\ ||u||_{H^1(\Omega)} &\leq \frac{1}{\min(d_1,\sigma)}||F_1||_{L^2(\Omega)}, \quad ||v||_{H^1(\Omega)} \leq \frac{1}{\min(d_2,\sigma)}||F_2||_{L^2(\Omega)} && (33) \\ ||u||_{L^\infty(\Omega)} &\leq C(N, ||F_1||_\infty, |\Omega|), \quad ||v||_{L^\infty(\Omega)} \leq C(N, ||F_2||_\infty, |\Omega|), && (34) \end{aligned}$$

La demonstración de este Lema es analoga a la del Lema 1. También de manera análoga se muestra que la solución suave es, de hecho, una solución débil.

Extinción del catalizador en tiempo finito

En esta sección supondrémos un caso frecuente en las aplicaciones que corresponde a una cinética de orden menor que uno para el catalizador

Teorema 6 *Supongamos* $f(x,y) = x^\alpha y^\beta$ *con* $\alpha \geq 1$ *y* $\beta \in (0,1)$. *Entonces, si infess* $w_0 > 0$ *existe* $T_0 > 0$ *tal que*

$$k(x,t) = 0 \qquad \textit{para todo} \quad t \geq T_0 \quad y \quad x \in \partial \mathrm{K}.$$

DEMONSTRACION. Por la ecuación de k se tiene que

$$\begin{aligned} k_t &= -cw^\alpha k^\beta \\ \left(k^{1-\beta}\right)_t &= -c(1-\beta)w^\alpha \\ k^{1-\beta}(x,t) &= k_0^{1-\beta}(x) - c(1-\beta)\int_0^t w^\alpha(x,t)dt \\ k^{1-\beta}(t,x) &\leq k_0^{1-\beta}(x) - c(1-\beta)tW^\alpha \end{aligned}$$

siendo $W = \text{infess } w_0$, dado que es fácil comprobar que W es una subsolución para w. Entonces, utilizando que k es no negativa deducimos la conclusión.

Referencias

[1] Benilan, Ph. and Wittbold, P., (1996), "On mild and weak solutions of elliptic-parabolic equations" , *Advances in Differential Equations* , Vol. 1, No. 6, pp. 1053-1073.

[2] Bobisud, L.E. and Calvert, J.E., (1999), "Reaction-diffusion with a poisoned catalyst on the boundary", aparecerá en *J. Math. Anal. Appl.*

[3] Chen, N.Y., Garwood,W.E. and Dwyer, F.G. (1989), *Shape selective catalysis in industrial applications,* Marcel Dekker, New York.

---

1. Departamento de Matemática Aplicada. Universidad Complutense de Madrid. 28040 Madrid.

2. Proyecto PB96/0583 de la D.G.E.S.

3. Becado por el Ministerio de Educación Superior del Reino de Marruecos.