



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

LUCAS STINGUEL

MODELAGEM, SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DE UM LEITO FIXO PARA
PRODUÇÃO DE ETANOL ANIDRO POR ADSORÇÃO

MODELING, SIMULATION AND OPTIMIZATION OF A FIXED BED FOR THE
PRODUCTION OF ANHYDROUS ETHANOL BY ADSORPTION

CAMPINAS
2019

LUCAS STINGUEL

MODELAGEM, SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DE UM LEITO FIXO PARA
PRODUÇÃO DE ETANOL ANIDRO POR ADSORÇÃO

Tese apresentada à Faculdade de
Engenharia Química da Universidade
Estadual de Campinas como parte dos
requisitos exigidos para a obtenção do
título de Doutor na Área de Engenharia
Química

Orientador: Prof.º Dr.º Reginaldo Guirardello

ESTE TRABALHO CORRESPONDE À
VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA
PELO ALUNO LUCAS STINGUEL E
ORIENTADA PELO PROF. DR. REGINALDO
GUIRARDELLO

CAMPINAS
2019

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Luciana Pietrosanto Milla - CRB 8/8129

St56m Stinguel, Lucas, 1990-
Modelagem, simulação e otimização de um leito fixo para produção de etanol anidro por adsorção / Lucas Stinguel. – Campinas, SP : [s.n.], 2019.

Orientador: Reginaldo Guirardello.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Adsorção. 2. Água. 3. Etanol. 4. GAMS. 5. Modelagem. I. Guirardello, Reginaldo, 1961-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Modeling, simulation and optimization of a fixed bed for the production of anhydrous ethanol by adsorption

Palavras-chave em inglês:

Adsorption

Water

Ethanol

GAMS

Modeling

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Doutor em Engenharia Química

Banca examinadora:

Reginaldo Guirardello [Orientador]

Antonio Carlos Daltro de Freitas

Maria Regina Wolf Maciel

Leonardo Vasconcelos Fregolente

Juliana Pedrilho Foltin

Data de defesa: 06-12-2019

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0002-5800-6515>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/1755616469832115>

Folha de Aprovação da Defesa de Dissertação de Doutorado defendida por Lucas Stinguel aprovada em 06 de dezembro de 2019 pela banca examinadora constituída pelos seguintes doutores:

Prof. Dr. Reginaldo Guirardello
FEQ / UNICAMP

Dr. Antonio Carlos Daltro de Freitas
Universidade Federal do Maranhão-UFMA

Profa. Dra. Maria Regina Wolf Maciel
FEQ / UNICAMP

Prof. Dr. Leonardo Vasconcelos Fregolente
FEQ / UNICAMP

Dra. Juliana Pedrilho Foltin
Faculdade de Tecnologia de Campinas

ATA da Defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer primeiramente a Deus, pois sem Ele o caminho trilhado até aqui não seria possível.

Um agradecimento especial também a minha família por compreender em todos os momentos que precisei estar ausente.

E para os meus amigos de doutorado, alguns desde o mestrado, que sempre estavam presentes para me apoiar nos momentos em que nada parecia dar certo, o meu muito obrigado.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Resumo

A crescente produção de etanol no Brasil vem incentivando estudos acerca de sua produção, tendo em vista que o principal problema na produção do etanol é o elevado custo energético associado à sua separação devido ao excesso de água e ao azeótropo que a água forma com o etanol, podendo atingir a pureza de 95 % em peso de etanol em uma destilação convencional. Para a produção do álcool anidro se faz necessária a utilização de mais um tipo de destilação, chamada de desidratação, em que as mais utilizadas são as destilações extrativas e azeotrópica. Contudo a produção via ciclo de adsorção vem crescendo bastante devido à sua capacidade de produção de etanol de qualidade mais elevada e ao menor consumo de energia quando comparado com os processos de desidratação convencionais. Porém, o projeto de um processo de separação por adsorção é complicado e dispendioso, quando feito experimentalmente e em escala piloto; com isso leva o interesse do uso da simulação para ajudar na implementação e otimização do processo de adsorção. Assim, este projeto tem como objetivo principal simular um leito de adsorção utilizado para a desidratação do etanol com zeólita 3A como sólido adsorvente, buscando com a simulação alcançar melhorias para o processo, analisando as condições de operação utilizadas em um processo industrial. A modelagem foi feita passo-a-passo para simplificar e evitar erros numéricos nas resoluções das equações diferenciais. A simulação foi realizada no software GAMS utilizando um modelo retirado do trabalho de SIMO et. al. (2008) que realizou a separação etanol-água por adsorção e comparou com resultados experimentais. Tendo como etapa final do trabalho a otimização de parâmetros de operação do processo. O software GAMS foi escolhido por apresentar grande robustez na resolução de processos de otimização. Ao realizar a otimização foi alcançado um aumento de aproximadamente 13 % na massa de água retida na coluna e a fração molar de água na corrente de saída da coluna foi de 0,00253.

Palavras chave: Adsorção, Água, Etanol, GAMS, Modelagem, Otimização, Simulação.

Abstract

The growing ethanol production in Brazil has been encouraging studies on its production, considering that the main problem in the production of ethanol is the high energetic cost associated to its separation due to the excess of water and the azeotrope that the water forms with the ethanol, and can achieve the purity of 95% by weight of ethanol in conventional distillation. For the production of anhydrous alcohol, it is necessary to use one more type of distillation, called dehydration, where the most used are extractive and azeotrope distillation, however, the production via the adsorption cycle has been increasing considerably due to its production capacity of higher quality ethanol and lower energy consumption when compared to conventional dewatering processes. However, the design of an adsorption separation process is complicated and expensive, when done experimental and pilot scale, with this leads the interest of the use of the simulation to help in the implementation and optimization of the adsorption process. Thus, this project has as main objective to simulate an adsorption bed used for the dehydration of ethanol as zeolite 3A as adsorbent solid, seeking with the simulation to achieve improvements for the process by analyzing the operating conditions used in an industrial process. The modeling was done step-by-step to simplify and avoid numerical errors in the resolutions of the differential equations. The simulation was performed in the GAMS software using a model drawn from the work of SIMO et. al. which carried out the ethanol-water separation by adsorption and compared with experimental results. The final step of the work is the optimization of process operation parameters. The GAMS software was chosen because it presents great robustness in the resolution of optimization processes. By performing the optimization, an increase of approximately 13% in the mass of water retained in the column was achieved and the molar fraction of water in the column outlet stream was 0.00253.

Key words: Ethanol, Water, Adsorption, Modelling, Simulation, Optimization, GAMS.

Lista de Figuras

Figura 1 - Evolução da produção nacional de etanol anidro e hidratado 2004-2013 (FONTE: ANP, 2014).	23
Figura 2 - Fluxograma simplificado da produção de etanol a partir da cana-de-açúcar: (1) lavagem da cana, (2) moagem, (3) decantador, (4) filtro rotativo, (5) fermentador, (6) centrífuga, (7) coluna de absorção de etanol, (8) coluna de destilação para concentração da mistura, (9) coluna de destilação para obtenção e etanol hidratado, (10) peneiras moleculares, (11) evaporador de vinhaça, (12) caldeira e (13) turbogerador (FONTE: CARDONA et. al., 2009).	27
Figura 3 - Equilíbrio líquido-vapor para a mistura etanol-água a 1 bar (FONTE: FONSECA, 2011).	28
Figura 4 - Tipos de isotermas para adsorção física (FONTE: BRANAUER et. al., 1940).	34
Figura 5 - Esquema do deslocamento da zona de transferência de massa em uma coluna de leito fixo (FONTE: BARROS et. al., 2001).	41
Figura 6 - Representação da curva de ruptura para um adsorvato (FONTE: SUZUKI, 1990).	42
Figura 7 - Sequência esquemática da formação da zeólita Y.	47
Figura 8 - Fórmula química para a estrutura cristalina de uma zeólita.	48
Figura 9 - Estrutura da zeólita 3A.	50
Figura 10 - Fórmula química que uma zeólita do tipo A.	50
Figura 11 - Ilustração de um ciclo PSA com dois leitos (FONTE: HENLEY E SEADER, 1990).	53

Figura 12 - Sequência de passos básicos de um ciclo PSA (FONTE: RUTHVEN, 1984).....	54
Figura 13 - Movimento da frente de adsorção (FONTE: TREYBAL, 1980).	55
Figura 14 - Esquema do processo de adsorção em peneiras moleculares para produção de etanol anidro (FONTE: FONSECA, 2011).	57
Figura 15 – Sistema de equações utilizadas para o teste da 1ª abordagem numérica.	71
Figura 16 – Sistema de equações utilizadas para o teste da 2ª abordagem numérica.	71
Figura 17 – Curva de ruptura apresentada como resultado da simulação do modelo contendo apenas o balanço material.....	87
Figura 18 - Curva de ruptura apresentada como resultado da simulação do modelo contendo a equação de pressão.	91
Figura 19 - Queda de pressão no eixo axial da coluna.	92
Figura 20 - Curva de ruptura apresentada como resultado da simulação contendo a equação de variação de velocidade superficial.	93
Figura 21 - Queda de pressão no eixo axial da coluna no modelo contendo a variação de velocidade superficial.....	94
Figura 22 – Variação de velocidade superficial na saída da coluna de adsorção para o modelo contendo a equação de variação de velocidade.....	95
Figura 23 - Variação de velocidade na saída da coluna com o valor de alimentação da velocidade de 0 m/s.	96
Figura 24 - Variação de velocidade na saída da coluna com o valor de alimentação da velocidade de 0,466 m/s.....	96

Figura 25 - Variação da velocidade na saída da coluna com o valor de alimentação da velocidade de 0,588 m/s.....	97
Figura 26 - Curva de ruptura na saída da coluna de adsorção para o modelo com a adição da equação de quantidade de água adsorvida.	98
Figura 27 - Curvas de ruptura na saída da coluna de adsorção para diferentes intervalos de tempo.	99
Figura 28 - Curvas de ruptura na saída da coluna de adsorção para diferentes intervalos de posição axial.	99
Figura 29 - Queda de pressão na coluna de adsorção para o modelo contendo a equação de quantidade de água adsorvida.	100
Figura 30 – Variação de velocidade superficial na saída da coluna de adsorção para o modelo com a equação da quantidade de água adsorvida.	100
Figura 31 - Quantidade de água adsorvida na coluna de adsorção.	101
Figura 32 – Curva de ruptura na saída da coluna de adsorção para o modelo contendo a equação do coeficiente de transferência de massa.....	102
Figura 33 – Curvas de ruptura encontradas para as simulações de análise de sensibilidade do diâmetro da partícula.	104
Figura 34 – Curvas de ruptura encontradas para as simulações de análise de sensibilidade da temperatura de operação.	106
Figura 35 – Comparação da massa de água na coluna para os modelos otimizado e sem otimização.	110
Figura 36 - Curva de Ruptura Apresentada como Resultado da Simulação de Otimização.	111

Nomenclatura

C – Concentração molar da mistura na fase fluida (mol/L);

c_i – Concentração molar da água na fase fluida (mol/L);

D_{ax} – Coeficiente de dispersão axial (m^2/s);

D – Diâmetro interno do leito (m);

d_p – Diâmetro da partícula adsorvente (m);

D_{eff} – Difusão efetiva;

D_v – Difusividade molecular (cm^2/s);

ε – Porosidade (-);

ε_b – Porosidade da carga (-);

ε_p – Porosidade de pallet (-);

k_{LDF} – Coeficiente de transferência de massa (s^{-1});

k_f – Coeficiente de transferência de massa externo;

K – Constante da isoterma de Langmuir (1/Pa);

K_0 – Constante de equilíbrio da isoterma à temperatura de referência (1/Pa);

L – Comprimento do leito (m);

$m_{\text{água}}$ – Massa de água no interior da coluna (kg);

M_{AB} – Massa molar combinada para as espécies presentes na mistura;

P – Pressão (kPa);

ρ_p – Massa específica da partícula (kg/m^3);

ρ_g – Massa específica do gás (kg/m³);

ρ_s – Massa específica do sólido (kg/m³);

Q – Calor de adsorção (kJ/mol);

q^s – Concentração de saturação do sólido adsorvente (mol/kg);

q_i^* – Concentração molar de água adsorvida no equilíbrio (mol/kg);

q_i – Concentração molar de água na fase adsorvente (mol/kg);

R – Constante universal dos gases (J/molK);

Re_p – Número de Reynolds na partícula adsorvente (-);

r_p – Raio da partícula adsorvente (m);

Sc – Número de Schmidt (-);

Sh – Número de Sherwood (-);

T_0 – Temperatura de referência (K);

T – Temperatura (K);

t – Tempo (s);

τ – Tortuosidade;

u – Velocidade superficial do fluido (m/s);

μ – Viscosidade dinâmica (m²/s);

Y_i – Fração molar da água (-);

z – Posição axial da coluna (m);

Σv – Somatório dos volumes de estruturas difusionais e atômicas;

Sumário

1	INTRODUÇÃO.....	17
1.1	Objetivo Geral.....	20
1.1.1	Objetivos Específicos.....	20
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
2.1	Etanol.....	22
2.1.1	Histórico.....	22
2.1.2	Matérias-Primas Utilizadas na Produção de Etanol.....	23
2.1.2.1	Cana-de-açúcar e o Melaço.....	24
2.1.3	Descrição Geral do Processo de Produção de Etanol.....	25
2.1.4	Processos de Desidratação.....	28
2.1.4.1	Destilação Azeotrópica.....	29
2.1.4.2	Destilação Extrativa.....	29
2.1.4.3	Adsorção (Peneira Molecular).....	30
2.2	Fundamentos de Adsorção.....	31
2.2.1	Equilíbrio de Adsorção.....	33
2.2.1.1	Modelos de Isotermas de Adsorção.....	35
2.2.1.1.1	Isoterma de Henry.....	35
2.2.1.1.2	Isoterma de Freundlich.....	35
2.2.1.1.3	Isoterma de Langmuir.....	36

2.2.1.1.4	Isoterma de Langmuir-Freundlich	36
2.2.1.1.5	Isoterma de Radke-Prausnitz	37
2.2.1.1.6	Isoterma de BET (BRUNAUER, EMMETT, TELLER, 1938) ..	37
2.2.1.1.7	Isoterma de Toth.....	38
2.2.1.1.8	Isoterma multisítio-Langmuir.....	38
2.2.1.1.9	Isoterma de Temkin	39
2.2.2	Curva de Ruptura	40
2.2.3	Cinética de Adsorção	43
2.3	Adsorventes	44
2.3.1	Zeólitas.....	46
2.3.1.1	Zeólitas do tipo A	49
2.4	Processos Cíclicos de Adsorção.....	51
2.4.1	Processo PSA de Adsorção	52
2.5	Modelagem Matemática, Simulação e Otimização	57
2.5.1	Modelagem e Simulação	57
2.5.2	Otimização	59
2.5.2.1	Programação Linear (LP).....	60
2.5.2.2	Programação Não Linear (NLP).....	61
2.5.3	GAMS (Genral Algebraic Model System)	61
3	METODOLOGIA.....	63

3.1	Modelagem Passo a Passo de uma Coluna de Adsorção	63
3.1.1	Simulação considerando apenas o balanço material	66
3.1.1.1	Cálculo do Tempo de Ruptura a partir do Balanço Material.....	70
3.1.1.1.1	Primeira Abordagem Numérica.....	71
3.1.1.1.2	Segunda Abordagem Numérica.....	71
3.1.2	Adição da Queda de Pressão ao Modelo de Adsorção	72
3.1.3	Adição da Equação de Variação de Velocidade ao Modelo de Adsorção	72
3.1.4	Adição da Equação da Quantidade de Água Adsorvida	73
3.1.5	Equação para o Cálculo do Coeficiente de Transferência de Massa ..	74
3.1.5.1	Porosidade de Pellet e Densidade da Partícula	75
3.1.5.2	Coeficiente de Transferência de Massa Externo.....	76
3.1.5.3	Difusividade Efetiva.....	78
3.2	Otimização do Modelo	79
3.2.1	Função Objetivo e Termos do Modelo.....	81
3.2.1.1	Parâmetros.....	81
3.2.1.2	Variáveis	82
3.2.1.3	Equações e Restrições	83
3.3	Principais Desafios do Trabalho	84
3.4	Materiais Utilizados na Realização do Trabalho	85

4	RESULTADOS	86
4.1	Simulação considerando apenas o balanço material	87
4.2	Cálculo do Tempo de Ruptura a partir do Balanço Material.....	88
4.3	Adição da Queda de Pressão ao Modelo de Adsorção.....	90
4.4	Adição da Equação de Variação de Velocidade ao Modelo de Adsorção 92	
4.5	Adição da Equação da Quantidade de Água Adsorvida	97
4.6	Equação do Coeficiente de Transferência de Massa.....	102
4.7	Análise de Sensibilidade	103
4.8	Otimização	107
5	CONCLUSÃO	113
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	117
7	APÊNDICE	124

1 INTRODUÇÃO

Segundo a CONAB (2019), a produção de etanol no Brasil estimada para safra 2018/19 é de 33,14 bilhões de litros, o que representa um crescimento de 21,7% com relação à safra de 2017/18. Assim, o estudo da melhoria em processos de produção em etanol se torna necessário, visto que a tendência do mercado é continuar crescendo.

O principal incentivo para produção de etanol no Brasil começou nos anos 80 com o intuito de produzir um combustível alternativo, visando diminuir a dependência das importações de petróleo e minimizar o impacto que as flutuações do mercado ocasionavam nos preços. Contudo, a partir de meados da década de 80, as políticas ambientais, principalmente o interesse de reduzir as emissões de contaminantes à atmosfera se uniram a esta motivação (GARCIA E GARCIA, 2006).

A matéria prima mais utilizada para a produção de álcool no Brasil é a cana de açúcar, que contém em seu caldo de fermentação 6 % - 10 % em peso de etanol. Contudo a mistura etanol-água proveniente do caldo da cana, possui um azeótropo que impede a separação completa da mistura pelo processo de destilação convencional, obtendo no máximo 95 % em massa de etanol, que pode ser comercializado como etanol hidratado. Porém, se a intenção é a comercialização de etanol anidro, um outro processo de purificação se torna necessário.

Convencionalmente, as técnicas empregadas para a purificação final são a destilação azeotrópica e a destilação extrativa, embora a importância relativa da adsorção tenha aumentado nos últimos anos como consequência da elevação dos custos energéticos, que favorecem os processos de maior eficiência térmica, e com o desenvolvimento dos processos de adsorção e o uso das peneiras moleculares. Desta forma, o processo PSA (Pressure Swing Adsorption) tornou-se uma alternativa à destilação azeotrópica (CARMO E GUBULIN, 2002).

O processo PSA é altamente usado em separação de misturas gasosas, no qual consiste na passagem de uma mistura gasosa sob pressão, por um leito poroso preenchido com um adsorvente de alta superfície específica que tem a função de aprisionar um determinado componente da mistura, deixando passar os demais. Este processo geralmente opera em ciclos com dois ou mais leitos, um leito de adsorção e um de dessorção, sendo que o leito que está realizando a adsorção sempre trabalha em pressão maior que o de dessorção. A adsorção é um processo de baixo consumo energético e tem se convertido numa opção atrativa para a separação da mistura etanol-água nos últimos anos (JACQUES et. al., 2003).

Desde o século XVIII se tem conhecimento da habilidade que sólidos porosos têm em adsorver reversivelmente grandes volumes de vapor, mas a aplicação dessa propriedade para a purificação de correntes industriais em larga escala passou a ser aplicada nas décadas de 70 e 80 (VAN BEKKUM et. al., 1991). O adsorvente comumente utilizado para a desidratação do etanol nos processos industriais é a Zeólita 3A.

As principais vantagens do processo PSA para desidratação do etanol são: produção de álcool de alta qualidade (sem contaminação por solventes) e o menor consumo energético quando comparado com os processos baseados em destilação (apenas uma etapa de vaporização é necessária) (HUANG et. al., 2008).

Nas últimas décadas foram realizados diversos trabalhos sobre a separação da mistura etanol-água através do processo PSA. Carmo e Cubulin (2002) analisaram o efeito de parâmetros operacionais como vazão de alimentação, temperatura de adsorção e pressão de adsorção, chegando à conclusão de que um aumento na vazão de alimentação diminui a pureza do etanol, mas em contra partida aumenta a produtividade. Simo et. al. (2008) simularam o processo PSA à partir de equações com balanço material, queda de pressão e variação de velocidade. Os resultados foram comparados com dados experimentais coletados pelos próprios autores, mostrando que o modelo matemático funcionava de maneira robusta.

Jeong et. al. (2009) estudaram o sistema PSA utilizando um aparato experimental composto de duas colunas operando em ciclo e atingiram uma recuperação de 72 % do etanol com uma concentração final de 99,5 % em massa. Kupiec et. al. (2009) testaram dois modelos matemáticos, um contendo a equação de queda de pressão e outro considerando a pressão da coluna constante. Os autores chegaram à conclusão de que a equação de queda de pressão deve estar presente no modelo matemático, já que a ausência da mesma fez com que o modelo calculasse valores irrealistas de concentrações de etanol e água quando comparados com dados experimentais.

Chen et. al. (2014) fizeram um estudo sobre dessorção das peneiras moleculares e encontram a temperatura de operação ideal de 193 °C para tal processo. Loy et. al. (2015) comparam, economicamente, os processos PSA e Destilação Extrativa (utilizando etileno glicol com solvente) e chegaram à conclusão de que o custo do processo PSA como um todo é 15 % mais baixo quando comparado com a Destilação Extrativa; o grande motivo para isso é o custo energético envolvido na recuperação do solvente.

Como visto acima, muitos parâmetros operacionais afetam o processo de separação PSA, fazendo com que o projeto preciso do mesmo se torne uma tarefa difícil e, além disso, os experimentos em piloto são dispendiosos e economicamente caros. Isto leva ao interesse da utilização da simulação computacional do processo para auxiliar a otimização e a avaliação inicial de um processo PSA.

A principal dificuldade da simulação de um processo PSA está na modelagem da coluna de adsorção, já que este contém um sistema de equações diferenciais que devem ser resolvidas em conjunto por haver dependências entre as mesmas. Por isso, o modelo deve ser construído em partes para evitar erros de resolução numérica.

Assim, neste trabalho foi realizada a modelagem e a simulação de uma coluna de adsorção utilizando as equações e simplificações mais comumente encontradas na literatura. Contudo, também foi desenvolvida uma equação para o cálculo do

coeficiente de transferência de massa em função da temperatura de operação e do diâmetro da partícula adsorvente. Sendo também realizada a otimização da massa de água dentro da coluna, para que fosse encontrada a quantidade máxima de água que o leito de adsorção pode reter.

Foram analisadas como resposta as principais variáveis contidas no sistema de equações, por exemplo: concentração de água, pressão na coluna, velocidade superficial do fluido e quantidade de água adsorvida pela zeólita.

Por fim, foi feita a otimização do modelo de adsorção proposto, com o propósito de encontrar valores ótimos locais de operação de alguns parâmetros.

A realização da modelagem e simulação juntamente com a implementação dos problemas de otimização foram realizadas no software GAMS 23.9.5 com o uso do solver CONOPT3. Apesar de possuir alguma dificuldade na discretização de equações diferenciais o GAMS foi selecionado para realizar este trabalho pela elevada robustez e facilidade de resolução de problemas de otimização.

Tendo apresentado todos estes fatores, são descritos, a seguir, os objetivos gerais e específicos deste trabalho.

1.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é modelar, simular e otimizar parâmetros de operação de uma coluna de adsorção separando a mistura etanol-água com zeólita 3A como adsorvente, para que este modelo possa futuramente ser utilizado em simulações de ciclos de adsorção.

1.1.1 Objetivos Específicos

- Modelar uma coluna de adsorção passo-a-passo com equações retiradas da literatura;
- Simular cada passo de desenvolvimento do modelo, para garantir que a resolução numérica esteja certa;

- Definir uma equação para o cálculo do coeficiente de transferência de massa do processo;
- Definir uma função objetivo e otimizar o processo utilizando técnicas de programação não linear;
- Encontrar valores ótimos locais, considerando a faixa de valores estudada, para parâmetros de operação do processo de adsorção;

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Etanol

2.1.1 Histórico

Com o primeiro choque do petróleo em 1973, o governo brasileiro começou uma busca por produção de forma alternativa de combustíveis com o intuito de reduzir a dependência quanto à utilização de combustível fóssil. Com o aumento da inflação e a deterioração do balanço de pagamentos, causados pelo preço elevado do petróleo, o Brasil (que importava 80 % da demanda nacional de óleo) se viu obrigado a buscar formas alternativas renováveis de combustível (FRACARO, 2005).

Dentre os programas propostos o que teve maior êxito foi o Programa Nacional do Álcool (Proálcool), lançado em 1975 visando à produção de etanol anidro de cana-de-açúcar, em destilarias anexas as usinas, para ser adicionado à gasolina. O programa nasceu com alicerces em subsídios e financiamento público, ficando a cargo do governo toda gestão do processo de compra, transporte, armazenamento, distribuição e mistura à gasolina, definindo também o preço de venda do produto (SANTIN, 2006).

Com o segundo choque do petróleo mundial em 1979 o Proálcool é ampliado, visando agora à produção de etanol como combustível substituto à gasolina, sendo assim priorizada a produção de etanol hidratado, produzido em destilarias autônomas e anexas às usinas. Com isso o governo lança um estímulo ao consumo de álcool, principalmente dando isenções fiscais para a aquisição de veículos movidos exclusivamente a etanol (SILVA, 2006).

O Proálcool teve seu declínio em meados dos anos 80, com a queda e estabilização do preço do petróleo e o aumento do preço do açúcar no mercado internacional, além da retirada dos benefícios por parte do governo que enfrentava vários problemas fiscais (MICHELLON et. al., 2008).

Contudo em 2003 o programa começa a ressurgir, devido ao lançamento dos carros *flex fuel* e o aumento da demanda externa oriunda da conscientização ambiental, especialmente pelo Protocolo de Kyoto. Com o Proálcool a Brasil se tornou o segundo maior produtor mundial de etanol atrás somente dos Estados Unidos (RAIZEN, 2011). A Figura 1 mostra a evolução da produção de etanol anidro e hidratado no Brasil.

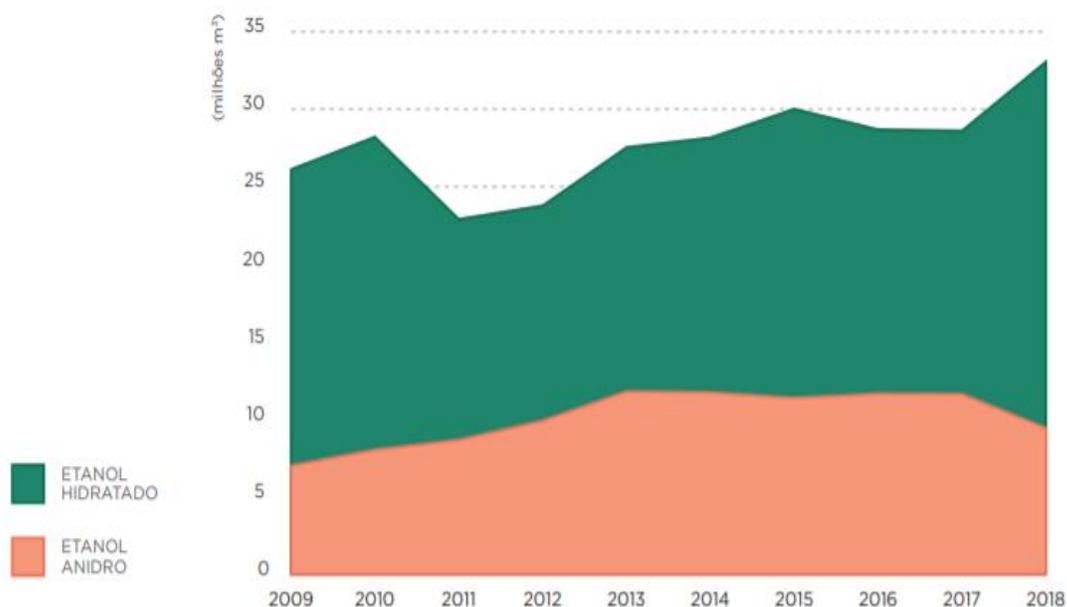


Figura 1 - Evolução da produção nacional de etanol anidro e hidratado 2009-2018 (FONTE: ANP, 2019).

2.1.2 Matérias-Primas Utilizadas na Produção de Etanol

São utilizadas para a produção de etanol matérias-primas açucaradas, ou que contenham carboidratos, como por exemplo: beterraba, cana-de-açúcar, grãos amiláceos, resíduos agrícolas, sorgo, milho entre outros. A principal diferença entre essas matérias-primas é presença predominante de açúcares ou carboidratos, assim classificam-se em matérias açucaradas (predominância em açúcares) e matérias amiláceas (predominância em carboidratos) (LIMA, 2001).

As matérias amiláceas contém o polissacarídeo amido, que é a fonte mais abundante de armazenamento de carboidratos do reino vegetal. O amido é composto por várias unidades de glicose unidas através de ligações glicosídicas α -

1,4 e α -1,6. Para possibilitarem a fermentação estas devem passar por um processo de hidrólise caracterizado pela adição de enzimas sob altas temperaturas (sacarificação). As principais fontes de amido são: cereais, mandioca, batata doce e batata (ULBER, 2007).

As matérias açucaradas são plantas que contém o dissacarídeo sacarose (composto por glicose e frutose). A cana-de-açúcar e a beterraba são as principais fontes de sacarose no planeta (ULBER, 2007). A sacarose é facilmente invertida em glicose e frutose através de um processo de hidrólise que incorpora enzimas produzidas pelos próprios agentes da fermentação (microrganismos). Essa utilização das enzimas produzidas por microrganismos facilita o processo de obtenção de etanol, fazendo com que as matérias açucaradas tenham vantagens econômicas quando comparadas as matérias amiláceas.

No Brasil é utilizada a cana-de-açúcar para a produção de etanol, que é comprovadamente a melhor matéria prima para este processo (RAIZEN, 2011).

2.1.2.1 Cana-de-açúcar e o Melaço

A cana-de-açúcar é uma planta gramínea de clima tropical e subtropical que é plantada na faixa equatorial, principalmente na primavera. O tempo para a colheita da cana-de-açúcar é de no mínimo 10 meses, o que define o tempo de colheita a partir deste período é a quantidade de açúcar e o estágio de maturidade da cana, sendo que em alguns casos pode-se esperar até 24 meses para a colheita ser efetuada. A colheita é realizada mecanicamente ou manualmente, cortando-se o caule da planta próximo a base e retirando-se as folhas (ULBER, 2007).

O melaço de cana-de-açúcar é um subproduto do processo de produção de açúcar (a partir da cana), este contém em torno de 52 % em massa de açúcar, e é composto por pequenas quantidades de polissacarídeos complexos, bem como açúcares invertidos e vários compostos não pertencentes à classe dos carboidratos incluindo substâncias nitrogenadas. O melaço apresenta uma coloração escura que é

resultante das reações de Maillard entre os açúcares redutores e os aminoácidos que acontecem devido as altas temperaturas (ULBER, 2007).

Praticamente 80 % do etanol produzido no Brasil é proveniente de uma mistura de melaço e caldo de cana-de-açúcar (WILKIE et. al., 2000). Os principais motivos para o grande sucesso em sua utilização estão: baixo custo (quando comparado com as outras matérias-primas açucaradas) e o seu alto rendimento fermentativo, quase idêntico ao obtido com o caldo de cana-de-açúcar. Quando não utilizado para fermentação, o melaço pode ser utilizado na ração animal, ou ainda como agente flavorizante em alguns alimentos (GOPAL E KAMMEN, 2009).

2.1.3 Descrição Geral do Processo de Produção de Etanol

As usinas canavieiras do Brasil podem ser classificadas em três categorias: (1) as que apenas produzem açúcar; (2) as que somente produzem etanol (destilarias); (3) usinas de processo integrado, produzindo açúcar e álcool etílico. Cerca de 80 % das usinas brasileiras pertencem ao tipo (3), sendo comumente chamadas de usinas de açúcar e álcool (GOPAL E KAMMEM, 2009; BNDES, 2008). Neste tópico será feita uma descrição do processo de obtenção de etanol por via fermentativa considerando-se uma usina de processo integrado, apesar do processo de fabricação de açúcar não ser aqui apresentado a alimentação de melaço, para a composição do mosto, foi considerada. Esta descrição foi baseada na descrição feita no trabalho de Dias (2008).

O processo tem início com a colheita e limpeza da cana-de-açúcar, posteriormente a cana passa por um processo físico para a remoção dos açúcares presentes na mesma, feito por meio de moendas ou de difusores (que são menos comuns). Os açúcares aqui removidos permanecem em uma solução denominada de caldo, já o bagaço da cana, com baixa umidade e um residual mínimo de açúcares, é enviado às caldeiras para a geração de vapor e energia.

O caldo, o qual contém o produto de interesse que é a sacarose, após a extração mecânica passa por um tratamento específico (tratamento do caldo) com os

objetivos de: recuperação da sacarose obtida na etapa de extração e retirada de compostos indesejados e de menor importância para o processo.

O tratamento do caldo acontece em três etapas. A primeira é a etapa física (tratamento físico), em que por meio de peneiras ou hidrociclones são retiradas as partículas em suspensão do caldo. A segunda etapa é um tratamento químico, que consiste na adição de compostos químicos ao caldo para a remoção de outras impurezas como: compostos solúveis e insolúveis, partículas coloidais e suspensões, este também neutraliza o caldo evitando decomposição e inversão da sacarose. Na terceira etapa o caldo é degaseificado em um tanque *flash* e posteriormente enviado a um decantador para obtenção de uma solução livre de impurezas, a qual é chamada de caldo clarificado. O produto removido por decantação é enviado a filtros prensa rotativos para a recuperação de açúcares residuais presentes na torta de filtro.

O caldo clarificado que deixa o decantador possui em torno de 15 °Brix (°Brix refere-se à concentração de sólidos em solução que é normalmente associada à concentração de açúcares no processo). Este caldo passa então por evaporadores de múltiplo efeito para que o caldo seja concentrado e o grau alcoólico do vinho não seja muito baixo.

Em usinas do tipo 3 o caldo clarificado é misturado ao melaço (produto que não pode ser convertido em cristais de açúcar) formando o mosto, este tem sua concentração variando entre 17 °Brix e 21 °Brix e é alimentado aos reatores biológicos para a produção de etanol. Nos reatores biológicos (dornas de fermentação), a levedura utilizada metaboliza a sacarose, presente no mosto, excretando etanol. Os produtos da etapa de fermentação são o vinho fermentado (produto rico em etanol) e o CO₂ produzido na reação (o qual pode arrastar parte do etanol produzido em sua corrente gasosa).

Os gases produzidos pela fermentação são lavados em uma coluna absorvedora onde mais de 98 % do etanol volatizado da dorna é recuperado, sendo o conteúdo da solução absorvida enviado à etapa de destilação.

Em um processo típico de fermentação em batelada com reciclo de células (*Mellet Boinot*), após a fermentação ocorre a separação das leveduras do vinho fermentado através de centrifugas. Com a separação as leveduras são tratadas a pH baixo e recicladas as dornas de fermentação, o excesso de leveduras é separado e comercializado como ração animal (CARDONA et. al., 2009).

Após a centrifugação o vinho fermentado (que possui de 8 % a 11 % de concentração de etanol em massa) é encaminhado a um sistema de duas colunas de destilação. No topo da segunda coluna o etanol é retirado em seu ponto de azeótropo (concentração de 95,6% em peso) e este pode ser comercializado com etanol hidratado (CARDONA et. al., 2009). Para a produção de etanol anidro (que deve partir da mistura que sai do topo da segunda coluna) utilizam-se substâncias para eliminar o azeótropo, tais como ciclohexano e etilenoglicol. Contudo como pode ser observado na figura 2 existe também o processo de produção de etanol anidro conhecido como peneira molecular (adsorção), que vêm substituindo de maneira limpa a utilização de solventes para a quebra do azeótropo (KISS et. al., 2012).

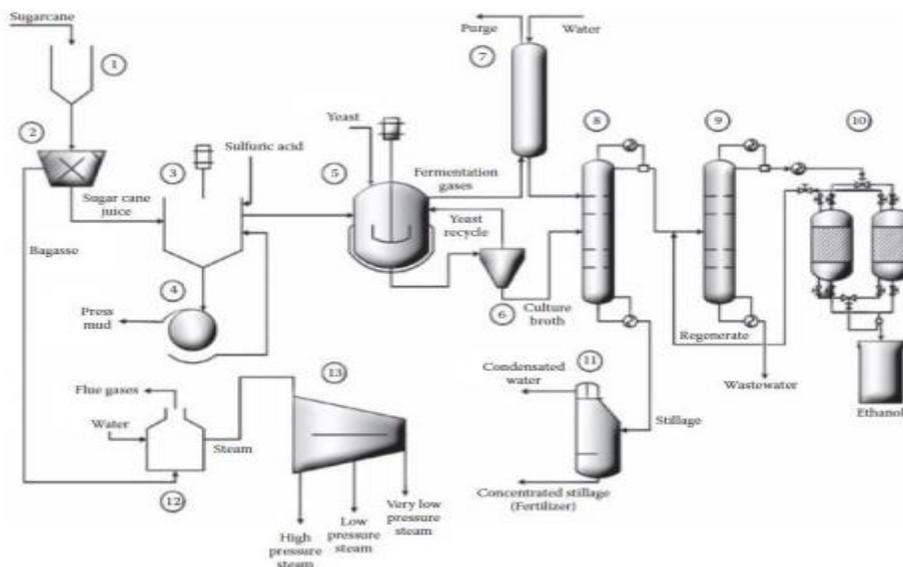


Figura 2 - Fluxograma simplificado da produção de etanol a partir da cana-de-açúcar: (1) lavagem da cana, (2) moagem, (3) decantador, (4) filtro rotativo, (5) fermentador, (6) centrifuga, (7) coluna de absorção de etanol, (8) coluna de destilação para concentração da mistura, (9) coluna de destilação para obtenção e etanol hidratado, (10) peneiras moleculares, (11) evaporador de vinhaça, (12) caldeira e (13) turbogerador (FONTE: CARDONA et. al., 2009).

No próximo tópico serão apresentados brevemente os principais processos para obtenção de etanol anidro utilizados nas usinas.

2.1.4 Processos de Desidratação

Devido à formação do azeótropo (Figura 3) a mistura etanol-água é considerada uma mistura não ideal, o que faz com que os componentes não possam ser separados por destilação simples. Assim, o etanol anidro deve ser obtido através de processos conhecidos como desidratação (FONSECA, 2011).

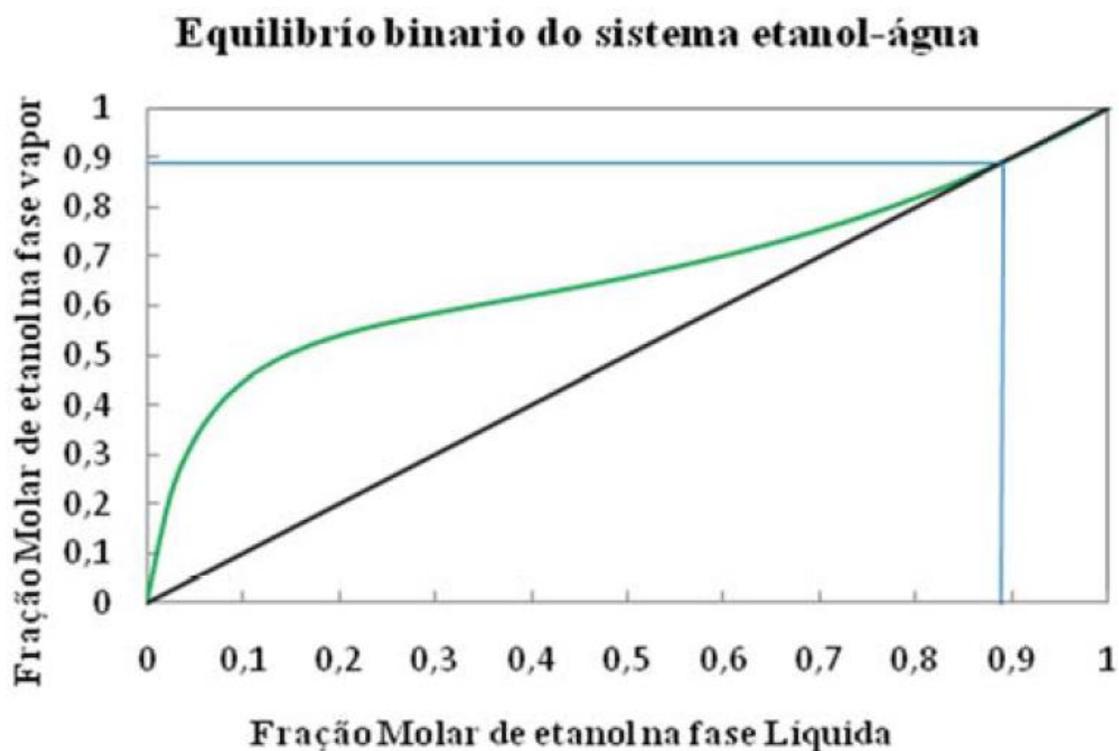


Figura 3 - Equilíbrio líquido-vapor para a mistura etanol-água a 1 bar (FONTE: FONSECA, 2011).

Os processos de desidratação mais utilizados no Brasil são os de destilação (azeotrópica e extrativa), e devido às exigências sobre o teor de contaminantes no etanol anidro a desidratação por peneira molecular tem ganhado espaço entre os produtores de bioetanol (FONSECA, 2011). A seguir é feita uma descrição sobre os três processos de desidratação citados anteriormente.

2.1.4.1 Destilação Azeotrópica

Originalmente este processo utilizava o benzeno como desidratante, mas devido à sua proibição pelas características cancerígenas o ciclohexano passou a ser utilizado na destilação (MEIRELLES, 2006).

A destilação azeotrópica é dada pela adição de um terceiro componente, chamado solvente, que tem a finalidade de formar um novo azeótropo com um ou mais componentes na mistura. O novo azeótropo formado pode ser retirado no topo (azeótropo de mínimo) ou no fundo (azeótropo de máximo) da coluna, para a separação da mistura etanol-água normalmente o azeótropo formado entre água-ciclohexano é retirado no topo da coluna. Enquanto o etanol em sua forma anidra é removido no fundo da coluna. Uma segunda coluna deve ser utilizada para a recuperação do solvente (BRITO, 1997).

Mesmo com as perdas de ciclohexano como contaminante e o grande consumo de vapor (1,5 – 1,6 kg de vapor/L álcool), este processo foi empregado durante muito tempo como o principal processo de produção de etanol anidro.

2.1.4.2 Destilação Extrativa

A destilação extrativa ocorre de maneira similar à azeotrópica, sendo que para esse caso o desidratante mais comum é o monoetilenoglicol (MEG). O MEG entra nos estágios superiores da coluna e modifica a volatilidade relativa da mistura etanol-água fazendo com que a água forme uma nova mistura com o MEG e seja retirada no fundo da coluna, a mistura contendo água, MEG e uma pequena quantidade de etanol arrastado vai para uma coluna de recuperação, onde o MEG é recuperado e volta ao processo de extração. Os vapores de etanol anidro são retirados no topo da coluna, passam por condensação e partem para o armazenamento (OLIVEIRA et. al., 2012).

Existem outros tipos de solventes que podem ser utilizados na destilação extrativa, sendo eles: solvente líquido, mistura de sal dissolvida em solvente líquido, líquidos iônicos ou polímeros ramificados (FONSECA, 2011).

2.1.4.3 Adsorção (Peneira Molecular)

A primeira planta de desidratação de álcool via peneira molecular foi implantada no Brasil em 1992 pela empresa Codistil, juntamente com K-Engineering e Zeochem, localizada em Serrana – SP com capacidade de produção entre 550 m³/dia e 600 m³/dia. Nesta planta foram coletados dados e o projeto foi reformulado para em 1996 serem inauguradas mais 4 plantas utilizando peneira molecular. Desde então o processo vem passando por melhorias para cada vez mais aumentar a produção de etanol e diminuir a quantidade de vapor consumido (DEDINI, 2011).

Nesse caso a mistura etanol-água é vaporizada e superaquecida para ser enviada para a coluna de desidratação, que está recheada de zeólita (peneira molecular) que irá separar a água do etanol por um processo semelhante a peneiração. A água é adsorvida pelos microporos da zeólita, já que suas moléculas têm diâmetro inferior ao tamanho do microporo, enquanto o etanol passa pelo adsorvente sem ser adsorvido, já que suas moléculas têm diâmetro maior que o tamanho do microporo. Assim os vapores de álcool anidro são retirados da coluna de desidratação e condensados. Depois de algum tempo de operação a zeólita deve passar por regeneração (OLIVEIRA et. al., 2012). A descrição do processo será feita com maiores detalhes no tópico 2.3.

As principais vantagens na utilização de peneiras moleculares, são:

- Redução do custo operacional devido ao menor consumo de vapor, cerca de 30 % quando comparado com os processos por destilação. Com esta redução no consumo de vapor a produção de etanol anidro pode passar a ser viável em unidades industriais que possuem capacidade limitante de caldeiras (RENUKA, 2011);
- O vapor de purga do processo possui ainda algum teor alcoólico e pode ser misturado ao vinho de fermentação na alimentação do processo de destilação;
- O produto final não contém traços de solventes, podendo atingir graduação de alta qualidade, podendo ser aplicado a indústrias química, petroquímica,

farmacêutica e cosmética e se torna um produto que atende melhor as exigências do mercado internacional (DEDINI, 2011);

2.2 Fundamentos de Adsorção

Como a etapa fundamental de um processo de peneira molecular para a separação de misturas é a adsorção, neste tópico serão abordados alguns dos conceitos mais importantes sobre a adsorção.

Muitos processos físicos e químicos ocorrem na fronteira entre duas fases, enquanto outros são iniciados na interface. A mudança na concentração de uma determinada substância em sua interface quando comparada com as fases vizinhas é classificada como uma adsorção (CURIE, 1999).

O processo de adsorção é definido como uma separação onde certos componentes de fluido transferem-se para a superfície de um sólido, tal transferência ocorre devido à habilidade do sólido (adsorvente) em concentrar em sua superfície algumas substâncias (adsorvato) a partir de soluções (adsortivos). Normalmente, o sólido adsorvente se encontra em leito fixo enquanto a fase fluida passa pelo mesmo continuamente até ocorrer a saturação do sólido fazendo com que a separação não seja satisfatória. Ocorrendo a saturação o fluxo é desviado para um segundo leito, permitindo que o primeiro leito seja substituído ou regenerado. Com isso o processo é contínuo para a fase fluida e descontínuo para o leito fixo de sólidos (MCCABE et. al., 1993).

A regeneração da fase sólida implica na alteração do estado de equilíbrio obtido na etapa de adsorção; esta nova etapa é denominada de dessorção, a qual se dará através de uma ação externa ao sistema, podendo ser de natureza mecânica, térmica ou química, o que na maioria dos casos caracteriza os processos de adsorção.

Existem dois tipos de adsorção: a física e a química. A adsorção física, também conhecida como adsorção de Van der Waals, é um processo facilmente reversível que ocorre devido ao resultado das forças intermoleculares de atração entre as

moléculas do sólido e a substância adsorvida, ou seja, esta operação ocorre quando houver maior interação entre as forças intermoleculares do sólido com o gás do que entre as próprias moléculas do gás, isso fará com que a substância gasosa condense sobre a superfície do sólido. A substância condensada não penetra na rede cristalina nem mesmo se dissolve no sólido, ela permanece completamente na superfície. Tal processo pode ser revertido com a diminuição da pressão da fase gasosa ou o aumento da temperatura, fazendo com que o gás sofra dessorção e seja removido do sólido de forma inalterada (TREYBAL, 1980).

A adsorção química (quimissorção) ocorre quando as moléculas de adsorvente e adsorvato se unem pela formação de ligações químicas (geralmente covalentes) com transferência de elétrons. As espécies adsorvidas ficam ligadas por forças de valência, que são as mesmas que ligam um átomo a uma molécula (SEPÚLVEDA, 2011).

Entre os dois tipos de adsorção a mais utilizada industrialmente é a física, devido ao fato das forças intermoleculares que ligam adsorvente a adsorvato serem baixas o que proporciona o processo de dessorção utilizando técnicas simples, recuperando assim o adsorvente e fazendo com que seja possível o seu uso em um novo processo (FONSECA, 2011).

Os fatores de separação de equilíbrio dependerão da natureza das interações adsorvato-adsorvente, ou seja, se a superfície é ou não polar, do caráter hidrofílico ou hidrofóbico, assim como também das condições do processo tais como pressão, temperatura e concentração. A seletividade cinética em grande medida é determinada pela relação de difusividades dos componentes nos microporos e macroporos. Para que uma separação possa basear-se na cinética, o tamanho dos microporos do adsorvente tem que ser comparável com as dimensões das moléculas do adsorvato (CRITTENDEN E THOMAS, 1998).

O efeito da peneira molecular é causado por diferenças no tamanho e forma entre a abertura do cristal e a molécula do adsorvato. As zeólitas que atuam como peneiras têm poros de tamanho uniforme (3 a 10 Ångstron) que irão excluir

completamente moléculas maiores que seu diâmetro. O adsorvente comumente usado nos processos industriais para a desidratação do etanol por meio de peneiras moleculares é a zeólita 3A (VAN BEKKUM, 1991).

A zeólita 3A é comumente utilizada nos desidratadores de etanol, porque os poros são de 3Å de diâmetro, enquanto as moléculas de água têm diâmetro de 2,8Å e as de etanol de 4,4Å. Isso faz com que as moléculas de água sejam fortemente atraídas fisicamente pelos poros da zeólita, enquanto as moléculas de etanol são excluídas e continuam pelo leito adsorvente até saírem da coluna.

2.2.1 Equilíbrio de Adsorção

A isoterma de adsorção é simplesmente a relação de equilíbrio entre a concentração do adsorvato na fase fluida e a concentração nas partículas de adsorvente a uma temperatura determinada. Para os gases a concentração geralmente é dada em fração molar ou pressão parcial, já para os líquidos tem-se a concentração em unidade de massa, por exemplo parte por milhão. A concentração de adsorvato no sólido é dada em massa adsorvida por unidade de massa de adsorvente original (MCCABE et. al., 1993).

Para realizar a modelagem do fenômeno de adsorção, o projeto de equipamentos industriais e determinação das condições de operação da planta, se faz necessário a escolha da isoterma que melhor representa o comportamento do processo estudado (PERUZZO, 2003).

Brunauer et. al. (1940) definiram cinco tipos diferentes de isotermas para a adsorção física, que são representadas na figura 4.

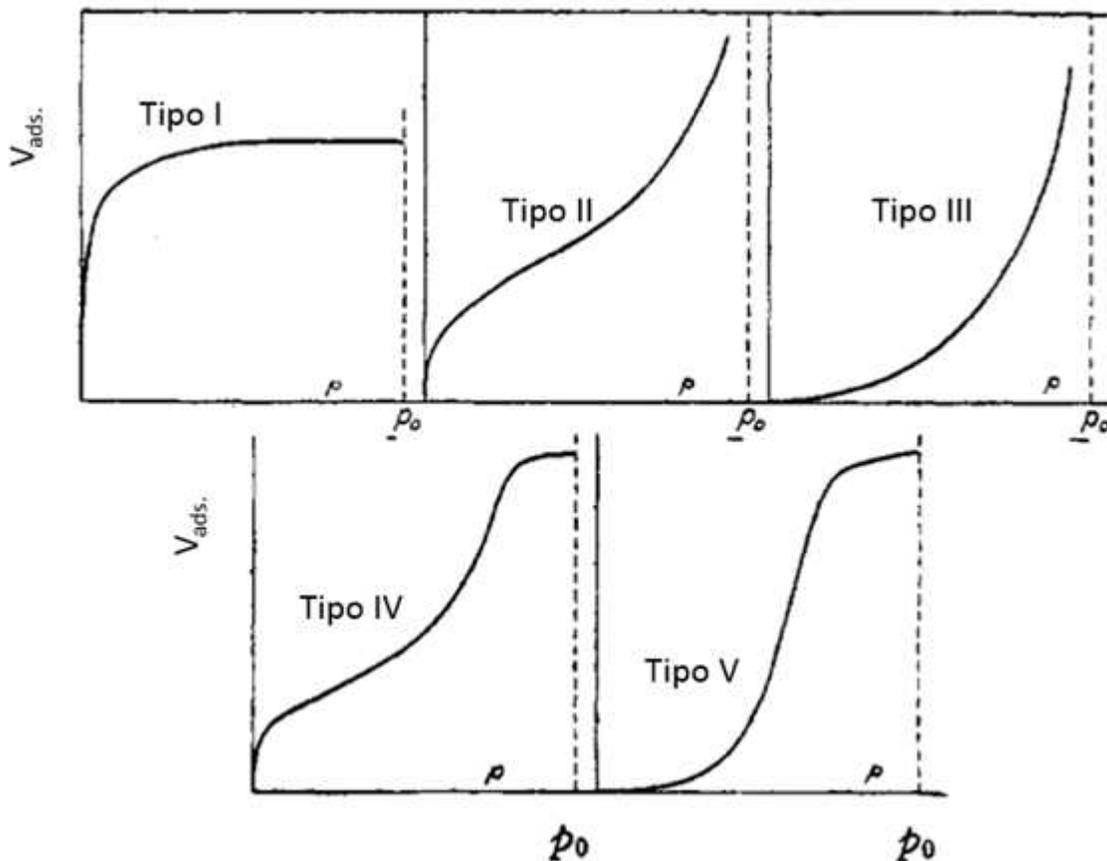


Figura 4 - Tipos de isotermas para adsorção física (FONTE: BRANAUER et. al., 1940).

A isoterma do tipo I é observada em adsorção de gases em sólidos microporosos, na qual o tamanho do poro não é muito maior que o tamanho da molécula do adsorvato. Outro ponto importante é que esta adsorção é limitada pelo volume de microporos acessíveis e não pela área superficial interna.

Isotermas do tipo II e III são características de uso de adsorventes com maior tamanho de poros ou macroporoso. Pela figura pode-se observar que seu limite de saturação tende ao infinito.

O tipo IV pode ser encontrado quando utilizado adsorventes mesoporosos. Enquanto o tipo V é observado com adsorventes de tamanho de poros irregular, sendo pouco frequente de se encontrar.

2.2.1.1 Modelos de Isotermas de Adsorção

Os modelos das isotermas de adsorção descrevem de maneira adequada o equilíbrio de adsorção em termos das concentrações das fases para os mais diversos sistemas e faixas de concentração. Com isso, apresenta-se as equações mais importantes já desenvolvidas para a relacionar a concentração da fase adsorvida no sólido e a concentração da fase fluida.

2.2.1.1.1 Isoterma de Henry

É o modelo de isoterma mais simples, como mostra na equação 1:

$$q_e = H.C_p \quad (\text{Equação 1})$$

Em que H é a constante de Henry, q_e é a massa do soluto adsorvido por massa de adsorvente e C_p é a concentração de equilíbrio do soluto na fase fluida.

O modelo de isoterma descrito por Henry é linear e é utilizado para baixas concentrações de adsorvato (CERUTTI, 2007).

2.2.1.1.2 Isoterma de Freundlich

Esta é uma relação bastante utilizada por apresentar relativa capacidade em ajustar dados experimentais aliados à simplicidade, facilitando a estimativa de seus parâmetros, e é representada pela equação 2:

$$q_e = K'.C_p^{\frac{1}{N'}} \quad (\text{Equação 2})$$

Em que K' e N' são constantes de Freundlich, C_p é a concentração de equilíbrio e q_e é a massa do soluto adsorvido por massa de adsorvente.

A isoterma de Freundlich é uma equação empírica que se ajusta bem em uma faixa estreita de concentração. A adsorção será favorável quando $1 < N' < 10$, fazendo com que o expoente $1/N'$ seja menor que 1.

2.2.1.1.3 Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir é o modelo teórico mais simples para uma adsorção monocamada. Este modelo foi desenvolvido para representar a adsorção química em diferentes sítios, levando os seguintes pontos em consideração (RUTHVEN, 1984):

- As moléculas são adsorvidas por um número finito de sítios bem definidos;
- Cada sítio pode adsorver apenas uma molécula;
- Todos os sítios são energeticamente equivalentes;
- Não existem interações entre as moléculas adsorvidas em sítios vizinhos.

A isoterma é representada pela equação 3:

$$q_e = \frac{q_s \cdot K \cdot C_p}{1 + (K \cdot C_p)} \quad (\text{Equação 3})$$

Em que K é a constante de equilíbrio e está relacionada com a energia livre de adsorção, q_s é a constante que representa a cobertura de adsorvato em uma monocamada, sendo a máxima adsorção possível, C_p é a concentração de equilíbrio e q_e é a massa do soluto adsorvido por massa de adsorvente.

2.2.1.1.4 Isoterma de Langmuir-Freundlich

A isoterma de Langmuir-Freundlich é um modelo que representa a junção do teórico desenvolvido por Langmuir com o modelo experimental de Freundlich (CERUTTI, 2007), sendo representado pela equação 4:

$$q_e = \frac{q_s \cdot K \cdot C_p^m}{1 + (K \cdot C_p^m)} \quad (\text{Equação 4})$$

Em que K é a constante de equilíbrio, q_s é a constante que representa a cobertura de adsorvato em uma monocamada, sendo a máxima adsorção possível, C_p é a

concentração de equilíbrio, m é a constante do modelo e q_e é a massa do soluto adsorvido por massa de adsorvente.

2.2.1.1.5 Isoterma de Radke-Prausnitz

Este modelo é uma relação empírica com parâmetros que conseguem descrever bem a fase de equilíbrio em uma ampla faixa de concentração, sendo representado pela equação 5:

$$q_e = \frac{K_r \cdot C_p}{1 + \left(\frac{K_r}{F_r}\right) \cdot C_p^{1-N_r}} \quad (\text{Equação 5})$$

Em que K_r , F_r e N_r são constantes e $N_r < 1$, C_p é a concentração de equilíbrio e q_e é a massa do soluto adsorvido por massa de adsorvente.

Mesmo sendo uma equação empírica, esta pode ser aplicada para muitos sistemas de adsorção (PERUZZO, 2003).

2.2.1.1.6 Isoterma de BET (BRUNAUER, EMMETT, TELLER, 1938)

O modelo de BET assume que as moléculas são adsorvidas em camadas sobrepostas, portanto, cada camada adsorve de acordo com o modelo de Langmuir, sendo representada pela equação 6:

$$q_e = \frac{q_s \cdot K' \cdot C_p}{(C_s - C) \left[1 + (K' - 1) \cdot \frac{C_p}{C_s} \right]} \quad (\text{Equação 6})$$

Em que K' está relacionado com a saturação em todas as camadas, C_s é a concentração do soluto na saturação de todas as camadas, q_s é a constante que representa a cobertura de adsorvato em uma monocamada, sendo a máxima adsorção possível, C_p é a concentração de equilíbrio e q_e é a massa do soluto adsorvido por massa de adsorvente.

Este tipo de isoterma geralmente é aplicado para processos de adsorção que utilizam carvões como adsorventes (CERUTTI, 2007).

2.2.1.1.7 Isoterma de Toth

A isoterma de adsorção desenvolvida por Toth (1971) é um modelo empírico derivado de um estudo de equilíbrio gás-sólido. Este modelo é um pouco semelhante ao de Langmuir, sendo que neste é considerado um parâmetro que verifica se a superfície é heterogênea. A isoterma é representada pela equação 7:

$$q_e = q_{TO} \cdot \frac{b_T \cdot C_p}{\left(1 + (b_T \cdot C_p)^D\right)^{1/D}} \quad (\text{Equação 7})$$

Em que q_{TO} é a quantidade máxima adsorvida e b_T é a constante de isoterma de Toth, D é o parâmetro de heterogeneidade, se $D=1$ obtêm-se o modelo de Langmuir, C_p é a concentração de equilíbrio, m é a constante do modelo e q_e é a massa do soluto adsorvido por massa de adsorvente.

2.2.1.1.8 Isoterma multisítio-Langmuir

O modelo de multisítio de Langmuir é um modelo para superfícies homogêneas e foi derivado de argumentos de termodinâmica estatística (SIRCAR, 1983). O modelo obtido por Nitta (1984) é expresso pela equação 8:

$$\frac{q_e}{q_s} = K' \cdot P \cdot \left(1 - \frac{q}{q_s}\right)^a \quad (\text{Equação 8})$$

Em que q_s é a constante que representa a cobertura de adsorvato em uma monocamada, sendo a máxima adsorção possível, K' é a constante da isoterma, C_p é a concentração de equilíbrio, P é a pressão, a é o número de sítios vizinhos ocupados por cada molécula de adsorvato e q_e é a massa do soluto adsorvido por massa de adsorvente.

A dependência com a temperatura do equilíbrio de adsorção pode ser descrita pela equação de Van't Hoff, como mostra a equação 9:

$$K_{eq} = K_0 \cdot e^{\left(\frac{-\Delta H_{ads}}{R.T}\right)} \quad (\text{Equação 9})$$

Em que K_0 é a constante de adsorção a diluição infinita, $-\Delta H_{ads}$ é o calor isostérico de adsorção a cobertura zero.

2.2.1.1.9 Isoterma de Temkin

Temkin e Pyzhev (1940) propuseram um modelo em que são considerados os efeitos das interações indiretas entre as moléculas do adsorvato, este modelo assume que:

- O calor de adsorção de todas as moléculas diminui linearmente com a cobertura devido às interações adsorvato-adsorvente;
- A adsorção é caracterizada por uma distribuição uniforme de energias de ligação.

A isoterma é representada pelas equações 10 e 11:

$$q_{eq} = B \cdot \ln(K_t) + B \cdot \ln(C_e) \quad (\text{Equação 10})$$

$$B = \frac{R.T}{b} \quad (\text{Equação 11})$$

Em que B é a constante adimensional de Temkin relacionada com o calor de adsorção e com o número total de sítios, K_t é a constante de Temkin e R é a constante universal dos gases.

Na Tabela 1 é apresentado um resumo com os principais modelos de isoterma de adsorção encontrados na literatura.

Tabela 1 - Principais modelos de isoterma encontrados na literatura.

Isoterma	Modelo	Equação
Henry	Modelo linear	$q_e = H.C_p$
Freundlich	Modelo experimental	$q_e = K'.C_p^{\frac{1}{N'}}$
Langmuir	Modelo teórico	$q_e = \frac{q_s.K.C_p}{1+(K.C_p)}$
Langmuir-Freundlich	Junção do modelo teórico de Langmuir com o de Freundlich experimental	$q_e = \frac{q_s.K.C_p^m}{1+(K.C_p^m)}$
Radke-Prausnitz	Faixa de equilíbrio em uma ampla faixa de concentração	$q_e = \frac{K_r.C_p}{1+\left(\frac{K_r}{F_r}\right).C_p^{1-N_r}}$
BET	Multicamadas	$q_e = \frac{q_s.K'.C_p}{(C_s - C) \left[1 + (K'-1) \cdot \frac{C_p}{C_s} \right]}$
Toth	Equilíbrio gás-sólido, superfície heterogênea	$q_e = q_{TO} \cdot \frac{b_T.C_p}{\left(1 + (b_T.C_p)^D\right)^{\frac{1}{D}}}$
Multisítio-Langmuir	Equilíbrio gás-sólido, superfície homogênea	$\frac{q_e}{q_s} = K'.P \cdot \left(1 - \frac{q}{q_s}\right)^a$
Temkin	Efeito de interações indiretas entra as moléculas do adsorvato	$q_{eq} = B.\ln(K_t) + B.\ln(C_e)$ $B = \frac{R.T}{b}$

2.2.2 Curva de Ruptura

A concentração da fase fluida e da fase sólida muda de acordo com o tempo e com a posição em um processo de adsorção em leito fixo. No início a adsorção ocorre próximo à entrada de alimentação do processo, já que todo o adsorvente ainda está

puro, com o passar do tempo a zona de transferência de massa (ZTM) desloca-se pela coluna fazendo com que o leito de adsorvente chegue a saturação e aumentando a concentração gradativamente de adsorvato na saída do processo. Para controlar esse fenômeno do deslocamento da ZTM é utilizada a curva de ruptura ou avance, mostrada na figura 5 (MCCABE et. al., 1993).

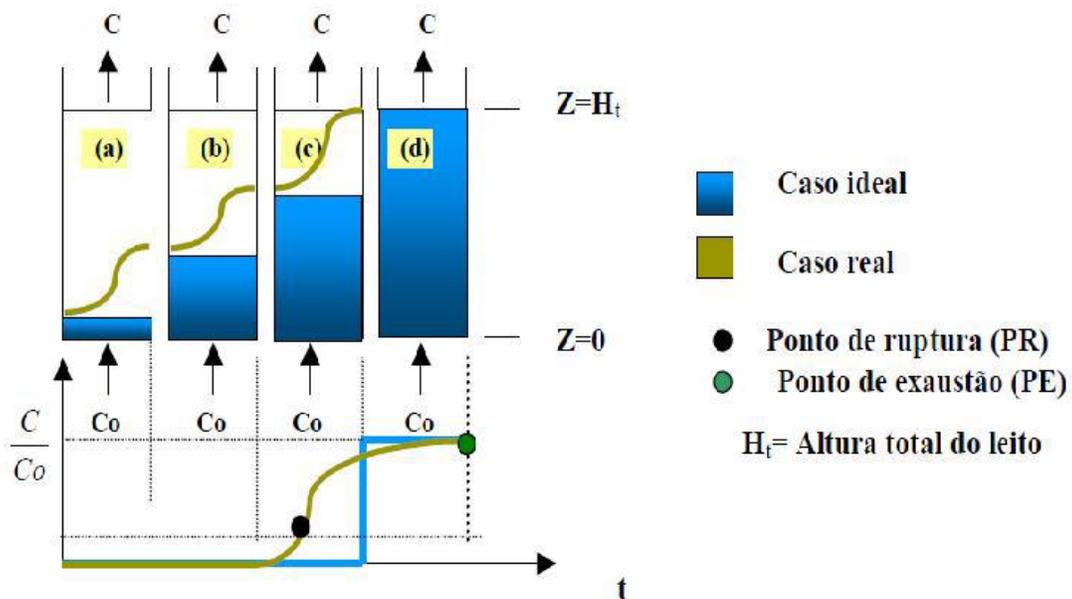


Figura 5 - Esquema do deslocamento da zona de transferência de massa em uma coluna de leito fixo (FONTE: BARROS et. al., 2001).

A zona de transferência de massa pode ser observada na figura 5 como a região curvilínea, apresentada em quatro seções (a, b, c, d). A parte gráfica representa a curva de ruptura, traçada utilizando no eixo das ordenadas a razão entre a concentração de saída e a concentração de entrada do adsorvato (C/C_0) e o tempo no eixo das abscissas. Na figura é representado um leito de adsorção ascendente em que, como demonstrado na seção a, inicialmente a adsorção ocorre assim que o fluido entra na coluna, com o passar do tempo o adsorvente se torna saturado e a ZTM desloca-se mais para cima mas ainda mantém a concentração de saída próxima a zero. Quando a ZTM atinge a parte superior do leito (seção c) e a concentração do efluente sofre um aumento significativo, pode-se dizer que foi alcançado o ponto de ruptura (PR) ou *breakthrough*. O ponto de ruptura na maioria dos casos é adotado como sendo 5% da concentração inicial do soluto. A seção d

representa o ponto de exaustão (PE), que ocorre quando a ZTM atinge o topo da coluna fazendo com que a concentração de saída aumente rapidamente para o valor da concentração de alimentação (KLEINÜBING, 2006).

A figura 6 mostra a curva de ruptura para um único adsorvato em um leito fixo de adsorvente. A curva de ruptura inicia no tempo t_b , quando a concentração do adsorvato no final do leito aumenta além de um certo nível (C_e). Este pode ser o nível de detecção para o adsorvato ou pode ser a concentração máxima permitida para que ocorra a troca de leito. O avanço da concentração do adsorvato no efluente continua aumentando gradualmente até o valor de alimentação (C_o), quando isto acontece o leito está saturado e não pode ocorrer mais adsorção no leito (SUZUKI, 1990).

Contudo o deslocamento da ZTM com o tempo depende da capacidade da coluna em respeito à concentração de alimentação e a taxa de fluxo. Em sua condição ideal a curva de ruptura é considerada uma função degrau, ou seja, a concentração do efluente passa de zero para a concentração de alimentação no momento em que o adsorvente está completamente saturado (RUTHVEN, 1984).

Entretanto em um processo industrial a saturação nunca ocorre 100%. Quando ocorre a proximidade com o ponto de ruptura (5% a 10% da concentração de entrada) o processo muda para a dessorção do leito ou o equivalente a troca de leito em um processo cíclico (FONSECA, 2011).

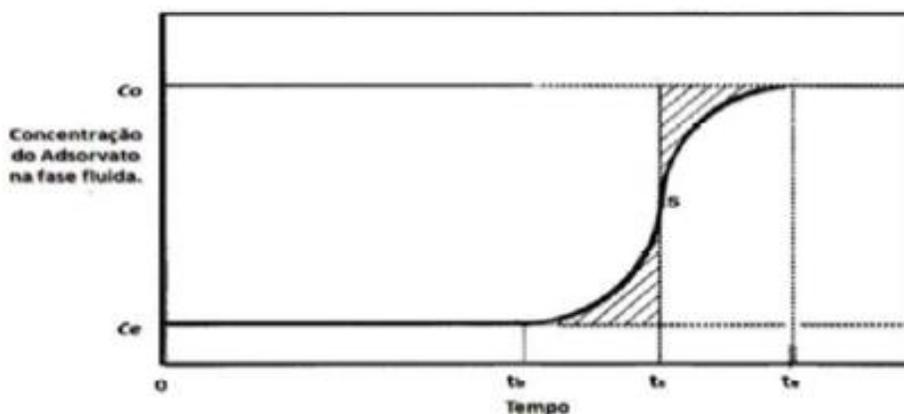


Figura 6 - Representação da curva de ruptura para um adsorvato (FONTE: SUZUKI,1990).

2.2.3 Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção é outra ferramenta importante para entender melhor o funcionamento da taxa de adsorção e da seletividade dos componentes do sistema. Geralmente a cinética é analisada pelos coeficientes de difusão de massa, dependendo do adsorvente utilizado, vários mecanismos de difusão serão dominantes no processo, podendo competir ou cooperarem entre si. Os mecanismos dominantes dependem também das condições operacionais, como a temperatura e a concentração de adsorvato (SUZUKI, 1990).

Os mecanismos de difusão de um gás em uma partícula adsorvente geralmente encontrados são: (1) difusão do gás nos macroporos, como a difusão molecular e a difusão de Knudsen; (2) difusão na superfície, que ocorre na fase adsorvida; (3) difusão nos microporos, que acontece quando o diâmetro cinético da molécula é comparável com o diâmetro molecular do adsorvato (RUTHVEN, 1984).

A partir que o gás atinge a superfície do sólido adsorvente o mecanismo de transferência de massa, aqui presente, envolve a migração dos componentes gasosos através do macroporo do sólido até atingir as regiões mais interiores da partícula. Enquanto ocorre essa migração os componentes da fase fluida serão adsorvidos nos sítios ativos do adsorvente, que para o caso da utilização de zeólitas os sítios ativos são os microporos dos cristais da zeólita que se encontram incrustados nas paredes dos macroporos.

Segundo Ruthven (1984) a cinética de adsorção em uma partícula, geralmente envolve um ou mais dos seguintes fenômenos:

- Transferência de massa no filme externo, que descreve o transporte do soluto através de um leito, especificamente em torno da partícula. Neste caso, se o fluido externo está parado, predomina a difusão molecular dos componentes. Se há turbulência na fase externa, a difusão é maior que a molecular devido ao transporte convectivo de massa;

- Difusão nos macroporos da partícula, que leva em consideração os efeitos da estrutura da partícula sobre a difusão molecular que o componente apresentaria em um meio livre de obstruções como as causadas pelas paredes dos macroporos. Neste caso, dependendo do tamanho dos poros, pode ter lugar a difusão de Knudsen que leva em conta as colisões com as paredes. Esta difusão é independente da pressão e é predominante quando colisões com paredes são mais frequentes que colisões com outras moléculas, o que vale dizer que o diâmetro médio das partículas é menor que seu percurso livre médio;
- Difusão nos microporos da partícula, isto é, do componente no interior do cristal de zeólita, até atingir o sítio onde será adsorvido. De acordo com a preparação do material, a constrição dos poros pode estar na boca do microporo ou distribuído dentro dele.

2.3 Adsorventes

Sólidos porosos são reconhecidos por adsorver grandes volumes de vapor reversivelmente desde o século XVIII, porém a aplicação desses sólidos para a separação e purificação de correntes em processos industriais é relativamente recente. Para que o processo de adsorção em escala comercial possa ser aplicado é necessário um adsorvente adequado em grandes quantidades e a baixo custo, isso fez com que pesquisas em adsorção acontecesse e levou ao descobrimento de novos adsorventes (RUTHVEN, 1984).

Originalmente os sólidos adsorventes mais aplicados em processos de adsorção eram o carvão ativado e a sílica gel, porém com o desenvolvimento de pesquisas na área foram descobertos os adsorventes tipo peneira molecular (principalmente a zeólita sintética), fazendo com que o potencial do processo de separação via adsorção aumentasse consideravelmente. A partir daí várias estruturas de zeólitas foram sintetizadas, muitas das quais se mostraram bastante úteis como adsorventes e estão disponíveis comercialmente (RUTHVEN et. al., 1994).

Em um processo de adsorção a escolha do sólido adsorvente a ser implantado é de suma importância, já que o sólido escolhido deve apresentar algumas características que favoreçam a adsorção do componente desejado, lembrando que os adsorventes são seletivos quanto ao material que irão adsorver (FOUST, 2008).

As principais características que um sólido poroso deve possuir para ser utilizado como adsorvente são descritas por Gamarra (1994):

- **Capacidade de Adsorção:** É a característica mais importante de um adsorvente, já que é a quantidade de adsorvato retida pelo adsorvente. Esta deve ser a mais elevada possível, já que quanto maior é a capacidade de adsorção menor a quantidade, em massa, de adsorvente necessário para adsorver uma determinada quantidade de adsorvato, favorecendo economicamente o processo. Está relacionada com a superfície específica e o volume específico de poros do sólido;
- **Seletividade:** A seletividade é a preferência por adsorver determinados componentes de misturas frente a outros. Este fator é muito importante na eleição de um adsorvente para um determinado processo. Tem-se que eleger um adsorvente que seja capaz de separar, com a pureza adequada, os componentes do processo. Esta propriedade depende da estrutura do adsorvente, de sua natureza química, de suas concentrações, pressão total e temperatura. Além disso, a seletividade de um adsorvente para um determinado composto pode variar em função das condições de operação;
- **Propriedades Mecânicas e Tamanho de Partícula:** O adsorvente deve apresentar suficiente resistência à abrasão para que não mude sua forma e tamanho durante os sucessivos ciclos de adsorção. As operações de adsorção podem ser eventualmente, feitas com mais frequência no futuro, como consequência do descenso simultâneo do tamanho da partícula e da variação de escala das colunas, de tal forma que as quedas de pressão permaneçam constantes;
- **Vida do Adsorvente:** Um adsorvente perde paulatinamente sua capacidade e seletividade como consequência dos sucessivos ciclos de adsorção –

dessorção. Portanto, será preferível um adsorvente com uma vida útil mais longa possível. A vida útil do adsorvente depende de sua natureza, do sistema com que trabalha e do processo de regeneração escolhido. Em alguns casos a queda progressiva de capacidade de adsorção em cada ciclo de regeneração é o fator que mais pode encarecer o processo;

- **Custos:** O custo do adsorvente deve ser evidentemente o menor possível. Isto implica no caso de um adsorvente natural, uma abundância suficiente e no caso do sintético, um baixo custo de fabricação e utilização de matérias primas baratas, abundantes e seguras. Em alguns casos o custo do adsorvente pode supor a partida mais cara do processo de adsorção e ser, portanto, o fator decisivo na escolha da operação de separação mais interessante do ponto de vista industrial.

Os sólidos adsorventes mais utilizados em um processo de adsorção são: sílica gel, carvão, alumina, zeólitas sintéticas e diversas argilas. As peneiras moleculares, empregadas no processo de separação da mistura etanol-água, são constituídas por adsorventes sintéticos que podem ser utilizados para separar misturas por diferenças das dimensões moleculares (FOUST, 2008). Assim para a separação da mistura etanol-água a zeólita 3A é utilizada como adsorvente, pois os tamanhos dos seus poros são pequenos para a molécula de fazendo com que a água seja adsorvida sem competição (CARMO E GUBULIN, 2002).

2.3.1 Zeólitas

As zeólitas são alumino-silicatos cristalinos porosos do grupo IA e IIA, cuja estrutura interna consiste na união de tetraedros de SiO_4 e AlO_4 , dispostos juntos em vários arranjos através de átomos de oxigênio compartilhados, formando um esqueleto cristalino aberto, contendo poros internos com dimensões moleculares bem definidas, os quais retêm moléculas que possam penetrá-los.

Segundo Ruthven (1984), as zeólitas se diferem dos adsorventes tradicionais por apresentarem adsorção seletiva de pequenas moléculas, alta capacidade de adsorção a baixas concentrações e afinidade por compostos orgânicos insaturados

e moléculas polares. Pode-se afirmar que as zeólitas possuem estruturas que são formadas a partir de junções de estruturas unitárias secundárias, que são compostos por poliedros tetraédricos de SiO_4 e AlO_4 , sendo a dimensão do poro definida pela estrutura cristalina.

As zeólitas são caracterizadas por possuírem tamanhos de poros uniforme através de toda a sua rede cristalina e podendo ser hidrofílicas (possui afinidade pela água) ou hidrofóbicas (não tem afinidade pela água). Toda zeólita natural é hidrofílica e possui alumínio em sua estrutura cristalina, essas são sintetizadas pelo processo conhecido como desaluminação (troca do alumínio por silício na rede cristalina) e a medida que aumenta a quantidade de silício na zeólita mais esta apresenta características hidrofóbicas. As zeólitas podem ser sintetizadas em uma faixa de diâmetro de 1 micra até 1 milímetro, fazendo com que estas sejam capazes de separar de maneira efetiva com base no seu tamanho, surgindo assim, a denominação popular de peneiras moleculares (VAN BEKKUN, 1991).

A formação da estrutura cristalina de uma zeólita começa por uma rede tridimensional de tetraedros de SiO_4 e AlO_4 com os átomos de silício e alumínio no centro (átomos T), estes se entrelaçam por seus átomos de oxigênio originando as estruturas poliédricas secundárias. Por fim os poliedros se unem como uma estrutura terciária, a formação da rede cristalina pode ser observada na Figura 7.

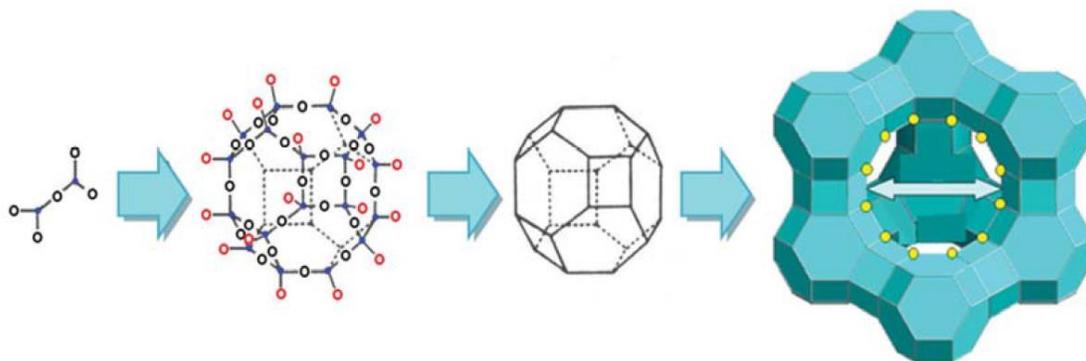


Figura 7 - Sequência esquemática da formação da zeólita Y (FONTE: FONSECA, 2011).

A formação da rede cristalina terciária pode ser feita de diferentes maneiras, isso juntamente com a relação de silício/alumínio presente no cristal dão origem aos

tipos diferentes de zeólitas. As zeólitas também podem ter suas estruturas apresentadas pela fórmula química (Figura 8).

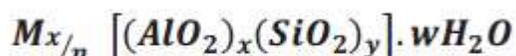


Figura 8 - Fórmula química para a estrutura cristalina de uma zeólita (FONTE: FLANIGEN et. al., 1991).

Onde n é a valência do cátion M, w é o número de moléculas de água por célula, x é o número de tetraedros por célula unitária (menor estrutura básica que se repete ao longo do cristal), sendo que y/x varia entre 1 a 5.

Até hoje várias formas de zeólitas já foram sintetizadas (por exemplo A, X, Y) para melhor atender ao processo em que seria utilizada, assim é apresentado na Tabela 2 as formas e as características das principais zeólitas sintéticas que são comercializadas.

Tabela 2 - Características de algumas zeólitas comerciais.

Tipo de Zeólita	Forma Catiônica	Diâmetro Nominal do poro (Å)	Si/Al
3A	K	3	1
4A	Na	3,9	1
5A	Ca	4,3	1
10X	Ca	7,8	1,2
13X	Na	8	1,2
Y	K	8	2,4
Modernite	Na	7	5
ZSM-5	Na	6	31
Silicalita	-	6	∞

A transição de hidrofílico para hidrofóbico em uma zeólita ocorre quando a relação Si/Al se encontra entre 8 e 10. A partir das características apresentadas na Tabela 2 podem ser preparados adsorventes com propriedades adsorptivas diferenciadas, assim é possível adaptar as propriedades de uma zeólita para alcançar a seletividade desejada em um processo (RUTHVEN, 1984).

Os microporos de uma zeólita são classificados pela IUPAC de acordo com o seu tamanho, podendo ser: pequenos poros ($< 4 \text{ \AA}$), médios poros (4 a 6 \AA) e grandes poros (6 a 8 \AA).

As zeólitas sintéticas possuem características especiais que as diferenciam de outros materiais adsorventes usuais (carvão ativo, gel de silício, alumina, entre outros), onde pode-se destacar:

- Distribuição de poro uniforme, que lhes imprime caráter de peneira molecular para separar moléculas de diferentes tamanhos;
- Adsorvem preferencialmente substâncias polares ou apolares a baixos ou altos valores de relação silício/alumínio, respectivamente;
- Maior afinidade pela que lhes permite separar compostos não só em razão de seu tamanho, senão, a igualdade deste, por diferenças de configuração;
- Maior capacidade de adsorção do que os outros adsorventes, conseguindo-se melhores rendimentos inclusive em condições desfavoráveis (elevadas temperaturas e baixas concentrações de adsorvível);

A seguir serão descritas algumas características do tipo de zeólita que é mais utilizado na separação da mistura etanol-água, as zeólitas do tipo A.

2.3.1.1 Zeólitas do tipo A

As zeólitas do tipo A foram descobertas entre os anos de 1949 e 1954 junto com as zeólitas dos tipos X e Y (VAN BEKKUM, 1991). Este tipo de zeólita tem abertura de poro determinada por anéis de oito tetraedros e apresentam tamanho de poro de 3 a 10 \AA . Na Figura 9 é ilustrada a estrutura de uma zeólita do tipo A, onde pode-se observar a forma regular das cavidades de poro.

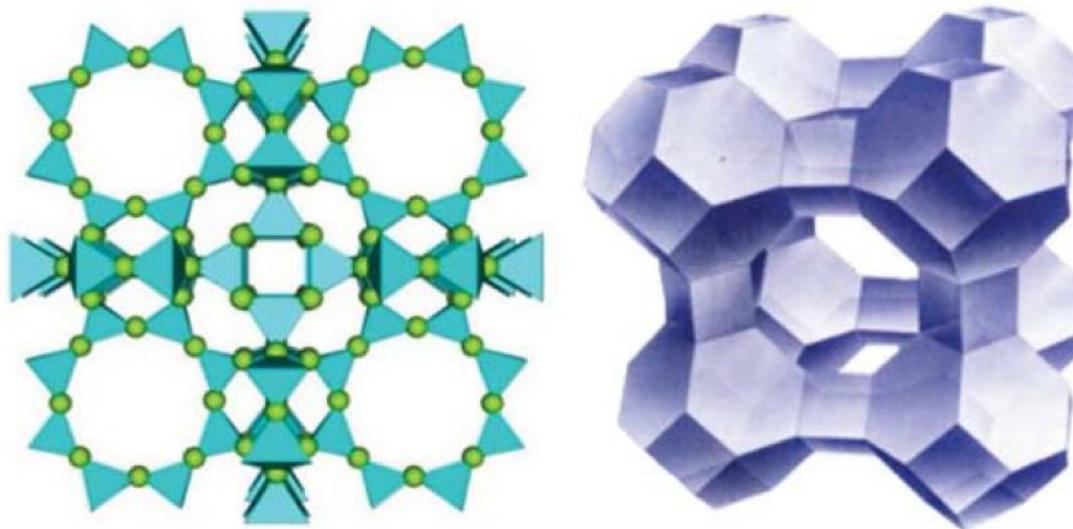


Figura 9 - Estrutura da zeólita 3A (FONTE: VAN BEKKUM, 1991).

Este tipo de zeólita possui fórmula estrutural definida e são caracterizadas pela presença de pequenos poros no interior de seus cristais, tendo sua fórmula química representada de acordo com a Figura 10.

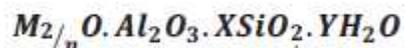


Figura 10 - Fórmula química que uma zeólita do tipo A (FONTE: FLANIGEN et. al., 1991).

Onde X é igual ou maior do que dois, pois Al^{3+} não ocupa sítios adjacentes do tetraedro e Y é a hidratação do composto.

A zeólita A também é denominada de 3A, 4A e 5A, dependendo do tipo de metal existente dentro da estrutura básica do alumino silicato (K^+ , Na^+ e Ca^{+2} respectivamente) e os números representam aproximadamente a dimensão e a abertura dos poros em Angstroms. As zeólitas do tipo A são largamente utilizadas como adsorventes seletivos na separação e purificação de correntes de hidrocarbonetos. A seletividade dos hidrocarbonetos, CO_2 e H_2O pela zeólita A ocorrem por diferença de tamanho molecular, conduzindo, desta maneira a um efeito de peneiramento molecular (SILVA, 2008).

2.4 Processos Cíclicos de Adsorção

Como este trabalho tem como base o estudo de um modelo de adsorção para aplicação posterior no cálculo de um ciclo de adsorção, vale então descrever brevemente o funcionamento de um processo cíclico de adsorção.

Os processos cíclicos baseados em adsorção têm sido bastante estudados e aplicados recentemente. A principal diferença entre os processos cíclicos existentes está no modo de regeneração do adsorvente, já que esta é a etapa menos eficiente do processo.

Ruthven (1984) cita que os processos cíclicos de adsorção podem ser classificados em quatro tipos:

- Regeneração por temperatura ou *Thermal Swing Adsorption* (TSA);
- Regeneração por arraste com purga de gás ou *Purge Gas Stripping Adsorption* (PGSA);
- Regeneração por deslocamento químico ou *Displacement Desorption*;
- Regeneração por pressão ou *Pressure Swing Adsorption* (PSA).

O TSA, tem como característica operar entre duas isotermas: a etapa de adsorção opera em baixas temperaturas e a etapa de dessorção opera em altas temperaturas. Este processo é muito vantajoso na aplicação para espécies fortemente adsorvidas, porém possui como desvantagem principal o envelhecimento precoce do adsorvente e a baixa eficiência energética. Se mostra também um processo não adequado para aplicação em ciclos rápidos, já que neste caso o adsorvente não estará sendo utilizado com sua máxima capacidade devido a dinâmica de transporte de calor.

No PGSA, um gás inerte é utilizado na etapa dessorativa. O adsorvato é carregado juntamente com o gás e assim, a temperatura e a pressão se mantêm constantes. Possui a desvantagem de requerer um grande volume de gás de arraste e, sendo assim, deve ser utilizado somente para espécies fracamente adsorvidas.

No processo de regeneração por deslocamento químico, utiliza-se uma espécie competitiva com a espécie adsorvida, assim é aconselhável seu uso para espécies fortemente adsorvidas, evitando-se o risco de craqueamento durante a regeneração e o envelhecimento térmico do adsorvente. Mesmo com a temperatura e a pressão serem mantidas constantes, há a necessidade de separação e recuperação dos produtos o que é a grande desvantagem deste processo.

O PSA realiza a separação dos gases através de ciclos de pressurização e despressurização, sendo a etapa de adsorção ocorrendo a alta pressão e a etapa de dessorção ocorrendo a baixa pressão. Originalmente sua aplicação era em operações industriais para a recuperação e purificação de hidrogênio e retirada de umidade do ar atmosférico. A principal vantagem deste processo está no seu baixo custo energético.

2.4.1 Processo PSA de Adsorção

Pressure Swing Adsorption (PSA) é um processo de adsorção física, utilizado para separação e purificação de misturas gasosas, que surgiu no final da década de 50, tendo sua primeira patente em 1960 nos Estados Unidos por C.W. Skarstrom, mas esse processo obteve aceitação comercial apenas na década de 80 (RUTHVEN et. al., 1994).

Geralmente na utilização do processo PSA, a separação das misturas gasosas se dá por: adsorção seletiva (separação de equilíbrio), diferença nas taxas de difusão dos componentes através das partículas adsorventes (separação cinética) e peneira molecular (utilizado para a separação da mistura etanol-água).

O processo é aplicado utilizando duas colunas de adsorção em paralelo, enquanto um leito adsorve a altas pressões o outro dessorve a baixas pressões, as etapas de adsorção e dessorção são alternadas entre as colunas tendo períodos de duração iguais. Esse processo é utilizado somente para adsorção de gases, pois a pressão exerce pouco ou quase nenhum efeito sobre a adsorção de líquidos. Teve sua

primeira utilização por Skarstrom para a purificação e retirada de umidade do ar (HENLEY E SEADER, 1990).

Em princípio, os componentes menos adsorvíveis compõem o produto da etapa de adsorção, enquanto o componente mais adsorvível permanece no leito e é recuperado através da dessorção. Normalmente a adsorção é determinada pela comparação do equilíbrio de adsorção de cada componente sobre o adsorvente empregado, mas já que a adsorção por mudança de pressão é uma operação temporária, a taxa de adsorção pode desempenhar um papel importante na eficiência de separação do processo PSA.

Como pode ser observado na Figura 11 um processo PSA em sua forma mais básica apresenta dois leitos que operam de forma alternada sofrendo pressurização e despressurização. Enquanto a adsorção está ocorrendo no leito 1, parte do gás (rico no componente menos adsorvido) é levado ao leito 2 para a purga do mesmo, estas etapas representam menos de 50% do tempo total do ciclo. Este processo geralmente apresenta um tempo de ciclo curto, com duração de segundos a minutos, isso faz com que a quantidade de adsorvente requerida seja maior no leito (HENLEY E SEADER, 1990).

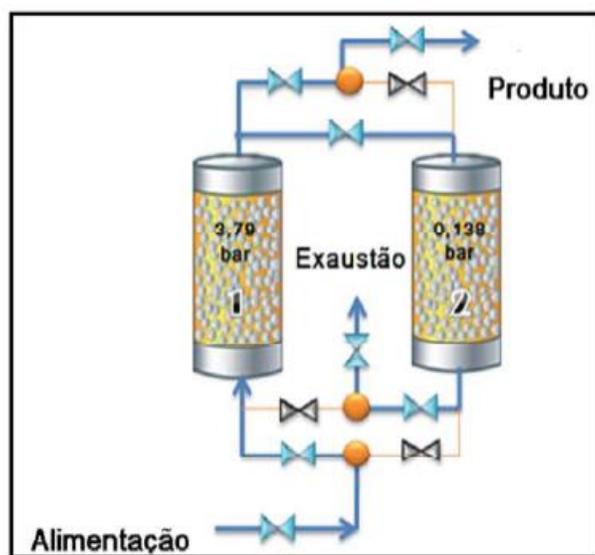


Figura 11 - Ilustração de um ciclo PSA com dois leitos (FONTE: HENLEY E SEADER, 1990).

Este processo ocorre em quatro etapas principais: primeiro ocorre a pressurização, logo começa a alimentação (etapa em que ocorre a adsorção), posteriormente ocorre a depressurização (*blowdown*) e por último a purga. Estas etapas são apresentadas na Figura 12 e descritas a seguir.

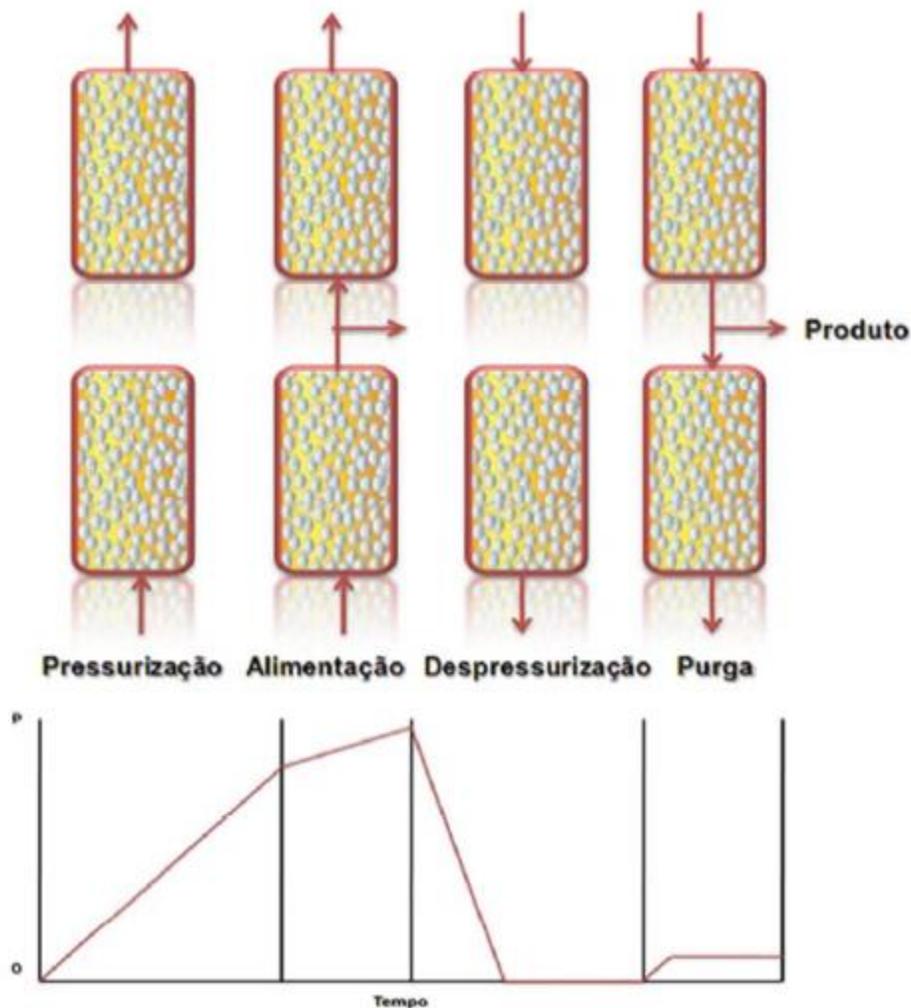


Figura 12 - Sequência de passos básicos de um ciclo PSA (FONTE: RUTHVEN, 1984).

- **Pressurização**

A pressurização do leito pode ser realizada tanto com o gás de alimentação quanto com parte do produto, nesta etapa os componentes mais adsorvidos já vão sendo retidos pelo adsorvente (NEVES, 2000).

- **Alimentação**

Esta é a etapa em que ocorre a adsorção. Usualmente o gás de alimentação é introduzido na parte inferior do leito, enquanto o produto é retirado pelo topo. Nesta etapa três regiões distintas são observadas dentro do leito adsorvedor, conforme são descritas por Neves (2000).

Próximo à entrada da alimentação o leito está saturado com o adsorvato e a fase gasosa tem a composição da alimentação, enquanto isso próximo a saída o leito ainda está livre e a fase gasosa tem a composição do produto. Entre a entrada e saída forma-se uma região chamada de zona de transferência de massa, é nesta zona que a adsorção ocorre e a composição da fase gasosa varia rapidamente com a posição axial da coluna. A medida em que nova alimentação é adicionada a chamada frente de adsorção move-se do fundo para o topo do leito, como pode ser observado na Figura 13.

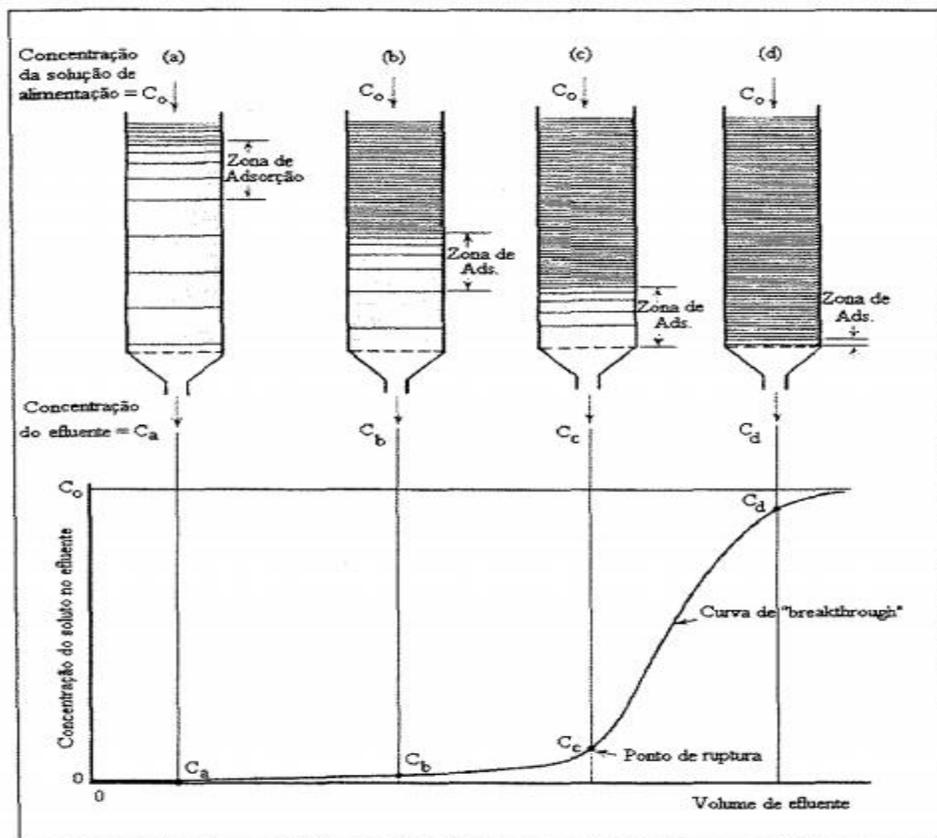


Figura 13 - Movimento da frente de adsorção (FONTE: TREYBAL, 1980).

- **Despressurização**

Nesta etapa é feita a redução da pressão de operação para regenerar o leito de adsorção, ocorre então a dessorção do adsorvato para a fase gasosa, no qual o mesmo pode ser removido como rejeito ou coletado como produto secundário.

- **Purga a baixa pressão**

Para completar a regeneração do leito, o adsorvente é purgado com um gás da qualidade do produto a baixa pressão, nesse caso também são formadas regiões distintas como na alimentação (JASRA et. al., 1991).

As principais aplicações do processo PSA podem ser encontradas na desumidificação de gases e purificação de hidrogênio. Outras aplicações incluem a remoção de dióxido de carbono, remoção de gás de resíduos radioativos, o enriquecimento de recuperação de gases raros, purificação do hélio, a purificação de gases de efeito natural e a separação de isômeros.

Na indústria a adsorção foi utilizada pela primeira vez simultaneamente em dois processos. Um desenvolvido na Alemanha e tinha por objetivo recuperar álcool e benzeno de correntes gasosas, enquanto o outro foi desenvolvido nos Estados Unidos para recuperar etanol e hidrocarbonetos pesados do gás natural (JACQUES et. al., 2003).

Na produção de etanol anidro o processo PSA vem sendo cada vez mais utilizado por ser o único que não se baseia nos princípios da destilação (MEIRELLES, 2006). Nesse caso o sólido adsorvente comumente utilizado são as zeólitas hidrofílicas do tipo 3A.

O processo pode ser descrito pela Figura 14, em que o álcool hidratado produzido nas unidades de destilação é superaquecido e alimentado nos leitos adsorvedores, geralmente estes processos trabalham com 2 ou 3 colunas, sendo que uma delas sempre estará em regeneração. Os vapores de etanol anidro produzido são encaminhados a condensadores e resfriados para poderem ser armazenados, os

vapores de água provenientes da regeneração dos leitos constituem na realidade uma solução hidroalcoólica que é misturada ao vinho e encaminhada à destilação convencional (DIAS, 2008).

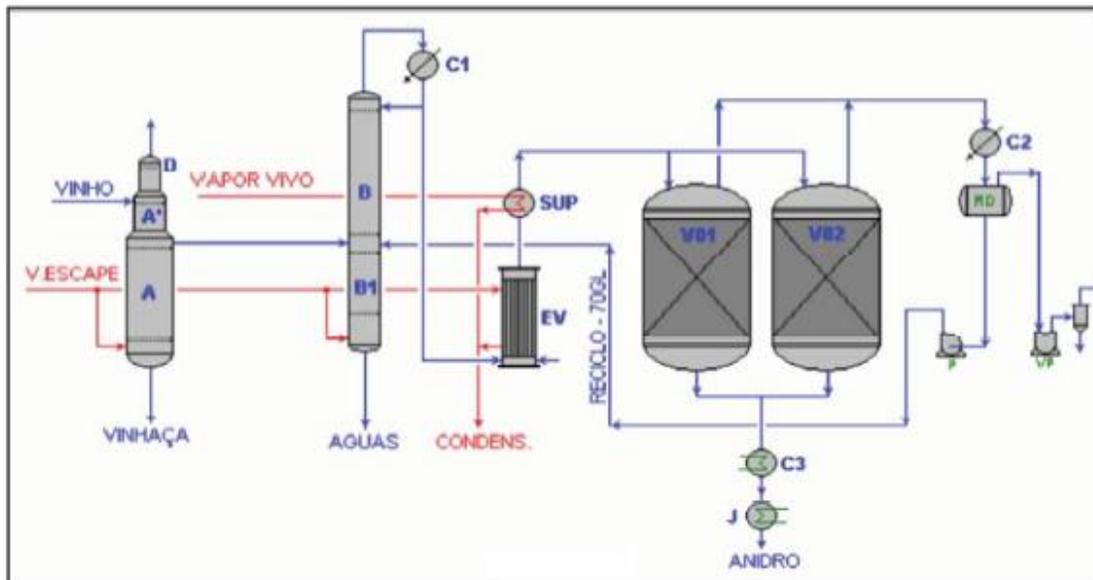


Figura 14 - Esquema do processo de adsorção em peneiras moleculares para produção de etanol anidro (FONTE: FONSECA, 2011).

A principais vantagens no processo de adsorção por peneiras moleculares são: produção de etanol de alta qualidade, sem contaminação por solventes; ausência da necessidade de manipulação de solventes por parte dos operadores do equipamento, diminuindo os riscos de contaminação; reciclo da corrente hidroalcoólica, permitindo que não haja perdas de etanol no processo. Quando comparados aos processos baseados em destilação, o processo de adsorção apresenta menor consumo energético, já que apenas é necessária a etapa de superaquecimento da mistura de alimentação (HUANG et. al., 2008).

2.5 Modelagem Matemática, Simulação e Otimização

2.5.1 Modelagem e Simulação

A modelagem matemática e a simulação computacional são ferramentas poderosas para a análise de processos. Com a utilização da modelagem é possível prever como o processo se comporta frente a mudanças de alguns parâmetros do sistema,

com isso pode-se reduzir o número de experimentos necessários para a compreensão de um processo, fazendo com que possa reduzir custos na implantação do processo. Assim a modelagem e a simulação vêm se tornando recursos indispensáveis no desenvolvimento e estudo de vários processos.

A modelagem matemática consiste na reunião de equações matemáticas que são capazes de descrever um determinado processo, organizando-as computacionalmente de forma que essas equações possam ser resolvidas durante as simulações.

As simulações geram respostas capazes de representar computacionalmente um processo, assim, os resultados das simulações podem ser utilizados para o desenvolvimento, estudo e aprimoramento de processos.

Um modelo bom construído deve ser capaz de representar as seguintes características de um sistema:

- Apresentar uma resposta correta do sistema a perturbações, ou seja, o modelo deve ser capaz de responder a modificações nas variáveis operacionais dos processos, de forma equivalente a resposta real do sistema a mesma modificação;
- Ter uma estrutura válida, ou seja, representar as leis da física, e correlacionar as variáveis de entrada (*input*) e as variáveis de saída (*output*) do processo em questão.

Segundo Hangos e Cameron (2001) e Edgar et. al. (2001) a modelagem matemática aliada a simulação vêm sendo aplicadas em diferentes áreas, para a engenharia química as principais áreas são:

1. **Projetos de unidades industriais:** aqui os modelos e a simulação geralmente são utilizadas para o estudo da viabilidade econômica e na análise de viabilidade técnica e ambiental do processo quando aplicado em larga escala;

2. **Otimização de processos:** a simulação computacional pode ser utilizada para obter melhores condições operacionais de um processo (otimização), a otimização pode ser realizada em relação a diferentes parâmetros, tendo várias funções objetivo como por exemplo a minimização de custos, a maximização de lucros, a minimização de geração de efluentes ou a maximização da formação de um determinado produto;
3. **Controle de processos:** a modelagem é amplamente aplicada na área controle de processos, sendo possível, principalmente, a melhoria da partida e da parada de uma planta industrial;
4. **Avaliação de impacto ambiental:** Uma das aplicações com maior significância nos últimos anos para a modelagem matemática e a simulação é a área de estudos do impacto ambiental do processo, aqui através dos modelos é possível determinar as taxas de emissões de efluentes, prever o comportamento da dispersão destes efluentes no meio ambiente e caracterizar impactos socioeconômicos para o processo em análise.

2.5.2 Otimização

Para a realização da otimização de um processo a modelagem matemática é de fundamental importância, sendo esta composta por equações e inequações, bem como restrições, que nada mais são do que condições lógicas para a representação física e real do sistema em análise.

A otimização visa encontrar a solução ótima de um processo dentre os conjuntos de soluções possíveis, a otimização utilizada para a melhor alocação em processos como: capital, equipamentos, tempo, recursos, dentre outros. A metodologia de otimização possui aplicações na melhoria do desempenho de processos ao melhorar a alocação de recursos escassos, diminuir o tempo de processo, ou reduzir os custos operacionais (DRUMMOND, 2004 e PARKER, 1988).

De acordo com Bazaraa et. al. (1993) um modelo a ser otimizado pode ser dividido em quatro partes: Função objetivo, Restrições, Variáveis e Parâmetros.

A função objetivo é a variável a qual pretende-se encontrar o valor ótimo, sendo que está pode assumir valor máximo, mínimo ou ainda ser zerada. As restrições são relações matemáticas entre as quantidades do modelo que limitam a escolha dos valores para a função objetivo. As variáveis são valores que podem ser calculados (variados) pelo método de otimização para se encontrar o valor ótimo da função objetivo. Os parâmetros são constantes dentro de um processo de otimização e devem ter seus valores fornecidos inicialmente.

A otimização pode ser realizada basicamente em dois métodos diferentes: programação linear (LP) e programação não linear (NLP)

2.5.2.1 Programação Linear (LP)

A programação linear é a que apresenta maior aplicabilidade entre as técnicas utilizadas para otimização. Essa técnica é utilizada principalmente para problemas cuja função objetivo e as restrições são lineares (EDGAR et. al., 2001).

Segundo Edgar et. al. (2001), um problema de programação linear pode ser descrito de forma padrão, como:

$$f = \sum_{j=1}^n c_j x_j \quad (\text{Equação 12})$$

Sujeito a:

$$\sum_{j=1}^n a_{ij} x_j = b_i, \quad i = 1, 2, \dots, m \quad (\text{Equação 13})$$

$$l_j \leq x_j \leq u_j, \quad j = 1, \dots, n \quad (\text{Equação 14})$$

Onde c_j são os n coeficientes da função objetivo, a_{ij} e b_j são os parâmetros nas m restrições de igualdade lineares e l_j e u_j são os limites de mínimo e máximo, sendo $l_j \leq u_j$.

A maioria dos problemas solucionados por programação linear envolvem muitas equações e desigualdades a serem resolvidas, além de englobar muitas variáveis. Com o auxílio de softwares e computadores modernos pode-se resolver problemas de programação linear com muitas variáveis e restrições (EDGAR et. al., 2001).

2.5.2.2 Programação Não Linear (NLP)

Inicialmente os métodos de otimização baseados em programação não linear eram bastantes restritos, tornando-se viáveis apenas no final da década de 50 com a introdução da métrica variável, assim os métodos passaram a ser capazes de resolver problemas com muitas variáveis em um curto espaço de tempo.

Segundo Edgar et. al. (2001) uma programação não linear pode ser escrita como:

$$\min f(x), x = (x_1, \dots, x_n) \quad (\text{Equação 15})$$

Sujeito a:

$$h_i(x) = b_i, i = (1, \dots, M) \quad (\text{Equação 16})$$

$$g_j(x) \leq c_j, j = (1, \dots, r) \quad (\text{Equação 17})$$

Onde x são variáveis contínuas, b_j e c_j são parâmetros do modelo. A programação se torna não linear caso a função objetivo ($f(x)$), alguma das restrições de igualdade ($h_i(x)$) ou desigualdade ($g_j(x)$) sejam não lineares.

Mesmo se não tiver nenhuma restrição, um problema de programação não linear pode não ser trivial de se resolver. Esse problema é encontrado se a função não convexa ou se existirem múltiplos mínimos ou máximos locais.

2.5.3 GAMS (Genral Algebraic Model System)

Para se trabalhar com modelos matemáticos, se faz necessária uma ferramenta computacional com bom desempenho. Neste trabalho será feito uso do software GAMS para o desenvolvimento, implementação e resolução dos modelos, este

software foi escolhido por apresentar robustez e velocidade de resolução de problemas complexos ou com muitas variáveis.

O GAMS é um software que foi desenvolvido no Centro de Pesquisa e Desenvolvimento do Banco Mundial em Washington com o objetivo de permitir que modelos com diferentes graus de complexidade e de tamanho pudessem ser resolvidos em diferentes tipos de computadores, o GAMS pode ser aplicado para a resolução de problemas de otimização matemática (BROOKE et. al., 1998).

O software é constituído por uma linguagem própria de compilação e um método de resolução de problemas integrados de alto desempenho e altamente estável, este pode ser usado para o desenvolvimento e resolução de problemas de programação linear (LP) ou de programação não linear (NLP).

3 METODOLOGIA

Neste capítulo, será apresentado o modelo matemático juntamente com as técnicas de resolução que foram empregadas para realizar a simulação e otimização de um leito de adsorção.

3.1 Modelagem Passo a Passo de uma Coluna de Adsorção

O modelo matemático que foi utilizado para simular a coluna de adsorção foi obtido no trabalho de Simo et. al. (2008), cujas as equações são apresentadas na Tabela 3:

Tabela 3 - Equações do Modelo Matemático. (Fonte: SIMO et. al., 2008).

Balanco de massa para o componente adsorvido	$\frac{\partial Y_i}{\partial t} = D_{ax} \frac{\partial^2 Y_i}{\partial z^2} - \frac{u}{\varepsilon} \frac{\partial Y_i}{\partial z} - \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \rho_s \frac{RT}{P} \frac{\partial q_i}{\partial t} (1-Y_i)$
Balanco de massa global	$0 = -\frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial u}{\partial z} - \frac{1}{\varepsilon} \frac{u}{P} \frac{\partial P}{\partial z} - \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \rho_s \frac{RT}{P} \sum_{i=1}^n \frac{\partial q_i}{\partial t}$
Taxa de transferência de massa	$\frac{\partial q_i}{\partial t} = k_{LDF} (q_i^* - q_i)$
Modelo LDF	$\frac{1}{k_{LDF}} = \left(\frac{r_p}{3k_r} + \frac{r_p^2}{15\varepsilon_p D_{eff}} \right) \frac{q_i^* \rho_p}{C_i}$
Queda de pressão (Ergun)	$-\frac{dP}{dz} = \frac{1-\varepsilon_b}{\varepsilon_b^3} \left(1,75 + \frac{150(1-\varepsilon_b)}{\text{Re}_p(z)} \right) \frac{\rho_g u^2(z)}{d_p}$
Equações da Isoterma	$q_i^* = q_i^S \frac{K(T)P_i}{1+K(T)P_i}, \ln\left(\frac{K}{K_0}\right) = \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$

Para implementar o modelo matemático de adsorção no software GAMS ele foi dividido em etapas para facilitar a resolução das equações diferenciais presentes no modelo. Os passos que foram seguidos foram: simulação considerando apenas o balanço material, adição da queda de pressão ao modelo matemático, adição da equação de variação de velocidade superficial ao modelo e a implementação das equações do coeficiente de transferência de massa.

A simulação de cada etapa da descrição do modelo foi realizada utilizando condições de operação retiradas da literatura no trabalho de Simo et. al. (2008), as quais são valores que geralmente são encontrados em processos industriais para a separação de etanol-água em uma coluna de adsorção. Tais condições são apresentadas na Tabela 4. Vale ressaltar que a corrente de alimentação é o produto de topo de uma coluna de destilação convencional que concentra a mistura de etanol-água até o azeótropo; essa mistura passa então por um evaporador para ser superaquecida e então ser alimentada no leito adsorvente.

Tabela 4 - Especificações dos parâmetros das simulações (Fonte: SIMO et. al., 2008).

Descrição	Símbolo	Valor	Unidades
Alimentação			
Fração molar da água da alimentação	Y_F	0,182	-
Temperatura de alimentação	T_F	440	K
Pressão de alimentação	P_F	379,2	kPa
Velocidade superficial do fluido de alimentação	u_F	0,7	m/s
Constante universal dos gases	R	8,31	J/molK
Densidade do gás	ρ_g	4,25	kg/m ³
Leito Adsorvente			
Comprimento do leito	L	7,3	m
Diâmetro interno do leito	D	2,4	m
Porosidade	ε	0,63	-
Porosidade da carga	ε_b	0,4	-
Calor de adsorção	Q	51,9	kJ/mol
Coefficiente de Dispersão axial	D_{ax}	$1,13 \times 10^{-3}$	m ² /s
Adsorvente (zeólita 3A)			
Densidade do sólido	ρ_s	729	kg/m ³
Raio da partícula adsorvente	r_p	$1,5875 \times 10^{-3}$	m
Esfericidade	φ	1	-
Parâmetros da isoterma de Langmuir			
Concentração de saturação da quantidade de água no adsorvente	q^s_i	10,6656	mol/kg
Temperatura de referência	T_0	323	K
Constante de equilíbrio da isoterma à temperatura de referência	K_0	0,0441765	1/Pa

Para todas as etapas de simulação foram utilizadas as condições iniciais e condições de contorno contidas na Tabela 5.

Tabela 5 - Condições iniciais e condições de contorno.

Condição inicial (t = 0)
$Y_i = 0$
$T = T_F$
$P = P_F$
$u = u_F$
$q_i = 0$
Condição de Contorno 1 (z = 0)
$Y_i = Y_F$
$T = T_F$
$P = P_F$
$u = u_F$
$q_i = 0$
Condição de Contorno 2 (z = L)
É representada pela própria equação diferencial para o ponto de saída da coluna (z = L).

A seguir são descritos separadamente todos os passos executados para a simulação do modelo de adsorção, começando da versão mais básica até uma versão mais completa no qual foi realizada a otimização de parâmetros de operação.

3.1.1 Simulação considerando apenas o balanço material

A primeira etapa da implementação será realizada considerando as seguintes simplificações:

- Comportamento de gás ideal;
- A água é o único componente adsorvido;
- A transferência de massa, energia e momento na direção radial da coluna são desprezíveis, e apenas a coordenada axial é considerada;
- O processo é considerado isotérmico;
- Pressão constante no leito adsorvente;
- Velocidade superficial do fluido constante;
- Concentração de adsorvato no adsorvente é igual a concentração de adsorvato no adsorvente na condição de equilíbrio;

Considerando as simplificações acima listadas, apenas a equação de balanço material será resolvida no modelo nessa etapa.

O balanço de massa considera que os gradientes radiais são desprezíveis e não se apresentam reações químicas.

O balanço de massa na fase gasosa considera os efeitos da dispersão axial, o termo de convecção, o acúmulo da fase gás, e a taxa de fluxo adsorvente. Assim, para um determinado componente i o balanço material é dado por:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_{ax} \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} - \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial}{\partial z} (u c_i) - \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \rho_s \frac{\partial q_i}{\partial t} \quad (\text{Equação 18})$$

Em que c_i é a concentração molar na fase fluida do componente água, t é o tempo, D_{ax} coeficiente axial de dispersão efetiva, z é a posição axial da coluna, ε é a porosidade do leito, u é a velocidade superficial do fluido, ρ_s é a massa específica do sólido e q_i é a concentração molar de água na fase adsorvente.

O Balanço de massa global é:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{C}{\varepsilon} \frac{\partial u}{\partial z} - \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \rho_s \sum_{i=1}^n \frac{\partial q_i}{\partial t} \quad (\text{Equação 19})$$

Em que C é a concentração molar da mistura na fase fluida.

Equação 18 pode ser substituída na Equação 19 para remover o termo $\partial u/\partial z$:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_{ax} \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} - \frac{u}{\varepsilon} \frac{\partial c_i}{\partial z} + c_i \frac{1}{C} \frac{\partial C}{\partial t} - \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \rho_s \left(\frac{\partial q_i}{\partial t} - Y_i \sum_{i=1}^n \frac{\partial q_i}{\partial t} \right) \quad (\text{Equação 20})$$

Em que Y_i é a fração molar de água na fase fluida.

Aplicando a lei de gás ideal e assumindo que apenas um componente é adsorvido a Equação 20 torna-se:

$$\frac{\partial Y}{\partial t} = D_{ax} \frac{\partial^2 Y}{\partial z^2} - \frac{u}{\varepsilon} \frac{\partial Y}{\partial z} + Y \frac{1}{P} \frac{\partial P}{\partial t} - \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \rho_s \frac{RT}{P} \frac{\partial q}{\partial t} (1-Y) \quad (\text{Equação 21})$$

Em que P é a pressão do leito, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura de operação.

A derivada da pressão em função do tempo pode ser considerada igual a zero para a adsorção, como pode ser observado na Figura 12, assim têm-se:

$$\frac{\partial Y}{\partial t} = D_{ax} \frac{\partial^2 Y}{\partial z^2} - \frac{u}{\varepsilon} \frac{\partial Y}{\partial z} - \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \rho_s \frac{RT}{P} \frac{\partial q}{\partial t} (1-Y) \quad (\text{Equação 22})$$

Considerando que a pressão e a velocidade superficial do fluido são constantes e que a concentração de adsorvato no adsorvente é igual à concentração de adsorvato no adsorvente na concentração de equilíbrio, a Equação 22 torna-se:

$$\left(\varepsilon + \left((1-\varepsilon) \rho_s RT q_s K \left(\frac{1}{(1+KPY)^2} \right) \right) \right) \frac{\partial Y}{\partial t} = \varepsilon D_{ax} \frac{\partial^2 Y}{\partial z^2} - u \frac{\partial Y}{\partial z} \quad (\text{Equação 23})$$

Em que q_s é a concentração de saturação do adsorvente e K é a constante da isoterma de Langmuir.

Sendo que a constante da isoterma de Langmuir (K) pode ser calculada através da equação:

$$\ln\left(\frac{K}{K_0}\right) = \frac{Q}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) \quad (\text{Equação 24})$$

Com isso, a primeira etapa de simulação do processo consiste em resolver a Equação 23 para obter o perfil da fração molar de água em todo o leito da coluna, este perfil será disposto na forma de uma curva de ruptura, considerando vários pontos no eixo axial da coluna.

É necessário a utilização de um método numérico para solução de uma equação diferencial dentro do software GAMS. O método que será aplicado neste trabalho será o de diferenças finitas e a discretização será feita utilizando o método de *Backward Difference Formulas* (BDF).

Para facilitar a escrita da equação considera-se:

$$\alpha = (1 - \varepsilon)\rho_s RT q_s K \quad (\text{Equação 25})$$

Assim, substituindo-se a Equação 25 na Equação 23 e discretizando, tem-se:

$$\left(\varepsilon + \frac{\alpha}{(1 + KPY_{j,t})}\right) \left(\frac{Y_{j,t-2} - 4Y_{j,t-1} + 3Y_{j,t}}{2\Delta t}\right) = \varepsilon D_{ax} \left(\frac{Y_{j-2,t} - 2Y_{j-1,t} + Y_{j,t}}{\Delta z^2}\right) - u \left(\frac{Y_{j-2,t} - 4Y_{j-1,t} + 3Y_{j,t}}{2\Delta z}\right)$$

(Equação 26)

Pode-se observar que a Equação 26 não resolveria para os primeiros pontos de discretização numérica, então foram definidas novas equações para os pontos 1 e 2, como o ponto 1 é a condição inicial, logo foi gerada uma equação para o ponto 2 de discretização, que é mostrado na Equação 27.

$$\left(\varepsilon + \frac{\alpha}{(1 + KPY_{j,t})^2}\right) \left(\frac{Y_{j,t+1} - Y_{j,t-1}}{2\Delta t}\right) = \varepsilon D_{ax} \left(\frac{Y_{j+1,t} - 2Y_{j,t} + Y_{j-1,t}}{\Delta z^2}\right) - u \left(\frac{Y_{j+1,t} - Y_{j-1,t}}{2\Delta z}\right)$$

(Equação 27)

3.1.1.1 Cálculo do Tempo de Ruptura a partir do Balanço Material

É interessante nessa etapa da modelagem definir uma equação para calcular o tempo de ruptura do leito adsorvente utilizando a equação de balanço material.

Tomando como base a Equação 23 juntamente com as condições de contorno apresentadas abaixo:

$$uc_e = uc_{z=0} - \varepsilon D_{ax} \left(\frac{\partial c}{\partial z} \right)_{z=0} \quad t > 0 \quad (\text{Equação 28})$$

$$- \varepsilon D_{ax} \left(\frac{\partial c}{\partial z} \right)_{z=L} = 0 \quad t > 0 \quad (\text{Equação 29})$$

E a condição inicial como sendo:

$$c = 0 \quad t = 0 \quad 0 \leq z \leq L$$

Sendo assim o balanço material deve respeitar a seguinte condição:

$$\int_0^{\infty} \left[1 - \frac{c_L}{c_e} \right] dt = \frac{L}{u} \left[\varepsilon + (1 - \varepsilon) \rho_s q_s \frac{RT}{P} \frac{KP}{(1 + KPY_e)} \right] \quad (\text{Equação 30})$$

A partir da Equação 30 é definido que o tempo de operação necessário para a saturação da coluna de adsorção é dado por:

$$t = \frac{L}{u} \left[\varepsilon + (1 - \varepsilon) \rho_s q_s \frac{RT}{P} \frac{KP}{(1 + KPY_e)} \right] \quad (\text{Equação 31})$$

A partir da restrição do tempo de ruptura incorporado com a equação 31, foram testadas duas abordagens numéricas para definir qual se adequava melhor a essa restrição e esta passaria a ser utilizada para o restante do trabalho.

As equações para as duas abordagens numéricas estão descritas a seguir.

3.1.1.1.1 Primeira Abordagem Numérica

$$\left[\varepsilon + (1-\varepsilon) \cdot \rho_s \cdot q_s \cdot \frac{R \cdot T}{P} \cdot \frac{K \cdot P}{(1+K \cdot P \cdot y)^2} \right] \cdot \frac{\partial y}{\partial t} + u \cdot \frac{\partial y}{\partial z} = \varepsilon \cdot D_{ax} \cdot \frac{\partial^2 y}{\partial z^2}$$



$$\left[\varepsilon + \frac{(1-\varepsilon) \cdot \rho_s \cdot q_s \cdot R \cdot T \cdot K}{(1+K \cdot P \cdot y_{i,j})^2} \right] \cdot \frac{(y_{i,j} - y_{i-1,j})}{\Delta t} + u \cdot \frac{(y_{i,j} - y_{i,j-1})}{\Delta z} = \varepsilon \cdot D_{ax} \cdot \frac{(y_{i,j+1} - 2 \cdot y_{i,j} + y_{i,j-1})}{\Delta z^2}$$

$$\Delta t = \frac{1}{u} \cdot \left[\varepsilon + (1-\varepsilon) \cdot \rho_s \cdot q_s \cdot R \cdot T \cdot \frac{K}{(1+K \cdot P \cdot y_e)^2} \right] \cdot \Delta z$$

Figura 15 – Sistema de equações utilizadas para o teste da 1ª abordagem numérica.

3.1.1.1.2 Segunda Abordagem Numérica

$$\varepsilon \cdot \frac{\partial y}{\partial t} + (1-\varepsilon) \cdot \frac{R \cdot T}{P} \cdot \rho_s \cdot \frac{\partial}{\partial t} \left[q_s \cdot \frac{K \cdot P \cdot y}{1+K \cdot P \cdot y} \right] + u \cdot \frac{\partial y}{\partial z} = \varepsilon \cdot D_{ax} \cdot \frac{\partial^2 y}{\partial z^2}$$



$$\frac{[g(y_{i,j}) \cdot y_{i,j} - g(y_{i-1,j}) \cdot y_{i-1,j}]}{\Delta t} + u \cdot \frac{(y_{i,j} - y_{i,j-1})}{\Delta z} = \varepsilon \cdot D_{ax} \cdot \frac{(y_{i,j+1} - 2 \cdot y_{i,j} + y_{i,j-1})}{\Delta z^2}$$

$$g(y) = \varepsilon + (1-\varepsilon) \cdot \rho_s \cdot q_s \cdot R \cdot T \cdot \frac{K}{(1+K \cdot P \cdot y)} \quad \Delta t = \frac{1}{u} \cdot \left[\varepsilon + (1-\varepsilon) \cdot \rho_s \cdot q_s \cdot R \cdot T \cdot \frac{K}{(1+K \cdot P \cdot y_e)} \right] \cdot \Delta z$$

Figura 16 – Sistema de equações utilizadas para o teste da 2ª abordagem numérica.

A segunda abordagem numérica foi feita com o intuito de facilitar a resolução das equações diferenciais pelo GAMS, já que a adição da função $g(y)$ deixa a equação menor fazendo com que o software tenha mais facilidade para encontrar as raízes corretas das equações.

Após a escolha da melhor abordagem numérica para ser aplicada ao restante do trabalho, a inserção do modelo matemático no GAMS continuou com a aplicação da equação de queda de pressão.

3.1.2 Adição da Queda de Pressão ao Modelo de Adsorção

Para aplicação em um processo de separação etanol-água, a variação de pressão é dada pelo balanço de momentum, que é representado pela equação simplificada de Ergun.

$$-\frac{dP}{dz} = \frac{1-\varepsilon_b}{\varepsilon_b^3} \left(1,75 + \frac{150(1-\varepsilon_b)}{Re_p} \right) \frac{\rho_g u^2}{d_p} \quad (\text{Equação 32})$$

Em que ε_b é a porosidade da carga, Re_p é o número de Reynolds na partícula adsorvente, ρ_g é a densidade do gás e d_p é o diâmetro da partícula.

A equação de queda de pressão foi então discretizada utilizando diferenças finitas.

$$-\frac{(P_{i,j} - P_{i,j-1})}{\Delta z} = \frac{(1-\varepsilon_b)\rho_g u^2}{\varepsilon_b^3 d_p} \left(1,75 + \frac{150(1-\varepsilon_b)}{Re_p} \right) \quad (\text{Equação 33})$$

Sendo que o Re_p é dado pela seguinte equação.

$$Re_p = \frac{\rho_g d_p u}{\mu} \quad (\text{Equação 34})$$

3.1.3 Adição da Equação de Variação de Velocidade ao Modelo de Adsorção

Para sistemas em que a queda de pressão é pequena, a velocidade pode ser considerada constante; no entanto, para sistemas onde a concentração de adsorvato é alta (nesse caso cerca de 20% v/v) a velocidade não pode ser considerada constante. Assim nesse, trabalho a velocidade não pode ser considerada constante.

A variação de velocidade é dada pelo balanço de massa global em sua forma mais rigorosa:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial}{\partial z} (Cu) - \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \rho_s \sum_{i=1}^n \frac{\partial q_i}{\partial t} \quad (\text{Equação 35})$$

Considerando que:

$C = \frac{P}{RT}$, $T = cte$, $\frac{\partial P}{\partial t} \cong 0$ e que apenas um componente é adsorvido, tem-se:

$$\frac{\partial u}{\partial z} = -(1-\varepsilon) \rho_s \left(\frac{RT}{P} \right) \frac{\partial q}{\partial t} \quad (\text{Equação 36})$$

Considerando ainda que a concentração de adsorvato no adsorvente é igual à concentração de adsorvato no adsorvente na concentração de equilíbrio, tem-se:

$$\frac{\partial u}{\partial z} = -\frac{\alpha}{1+KPY} \frac{\partial Y}{\partial t} \quad (\text{Equação 37})$$

Sendo que α já foi especificado na Equação 25.

A Equação 37 foi então discretizada utilizando diferenças finitas para que fosse resolvida numericamente.

$$\frac{u_{i,j} - u_{i,j-1}}{\Delta z} = -\frac{\alpha}{1+KP_{i,j}Y_{i,j}} \left(\frac{Y_{i,j} - Y_{i-1,j}}{\Delta t} \right) \quad (\text{Equação 38})$$

3.1.4 Adição da Equação da Quantidade de Água Adsorvida

Até o momento, em todas as equações aplicadas no modelo, a quantidade de água adsorvida (q) era calculada considerando seu valor de equilíbrio.

$$q_i^* = q_i^s \frac{KPY_i}{1+KPY_i} \quad (\text{Equação 39})$$

Contudo, a partir deste momento a quantidade de água adsorvida passou a ser calculada utilizando a quantidade adsorvida em equilíbrio (q_i^*) juntamente com o coeficiente de transferência de massa aplicando uma aproximação do *Linear Driving Force* (LDF). O modelo LDF foi desenvolvido por Glueckauff (1955) para difusão em superfície à difusividade constante. Este modelo descreve a força do processo de adsorção dentro da partícula e é utilizado quando o leito é suficientemente longo para criar um estado pseudo-estacionário de transferência de massa.

A equação utilizada para calcular a quantidade de água adsorvida em relação ao tempo de operação é descrita por:

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = k_{LDF} (q_i^* - q_i) \quad (\text{Equação 40})$$

Para maior facilidade de implementação da Equação 40 no modelo, o coeficiente de transferência de massa (k_{LDF}) foi considerado constante, sendo este valor calculado a partir dos parâmetros de alimentação da coluna de adsorção, assim o valor utilizado para k_{LDF} na simulação foi de $0,001768937 \text{ s}^{-1}$.

A Equação 40 foi ainda discretizada utilizando o método de diferenças finitas para que fosse possível sua resolução no software GAMS.

$$\frac{q_{i,j} - q_{i-1,j}}{\Delta t} = k_{LDF} (q_{i,j}^* - q_{i,j}) \quad (\text{Equação 41})$$

3.1.5 Equação para o Cálculo do Coeficiente de Transferência de Massa

A aplicação do modelo *Linear Driving Force* (LDF) foi feita com a consideração do coeficiente de transferência de massa constante (k_{LDF}), como descrito no tópico 3.1.4.

Porém, para que o modelo se aproxime ao máximo possível de um sistema real de adsorção é necessário considerar os efeitos das resistências de transferência de massa. Isso será feito com a inclusão de uma equação para o cálculo de k_{LDF} .

A equação que foi utilizada aqui foi proposta por Gorbach et. al. (2004), que teve como resultados experimentais de seu trabalho mostrando que a difusão molecular é o principal mecanismo de transporte de massa em uma estrutura porosa, no mesmo trabalho eles mostraram que a difusão superficial pode ser completamente descartada. Assim, a equação para o cálculo do coeficiente de transferência de massa é descrita a seguir.

$$\frac{1}{k_{LDF}} = \left[\frac{r_p}{3k_f} + \frac{r_p^2}{15\varepsilon_p D_{eff}} \right] \frac{q_i^* \rho_p}{c_i} \quad (\text{Equação 42})$$

Em que, k_f é o coeficiente de transferência de massa externo, r_p é raio da partícula adsorvente, ε_p é a porosidade de pallet, D_{eff} é a difusão efetiva, ρ_p é a densidade da partícula e c_i é a concentração de adsorvato no leito adsorvente.

Para resolver a Equação 42 foram necessários calcular alguns parâmetros que serão descritos como foram calculados a seguir.

3.1.5.1 Porosidade de Pellet e Densidade da Partícula

A porosidade de pellet e a densidade da partícula foram calculados por:

$$\varepsilon_p = \frac{\varepsilon - \varepsilon_b}{1 - \varepsilon_b} \quad (\text{Equação 43})$$

Em que, ε é a porosidade do sistema e ε_b é a porosidade do leito (*bulk*).

$$\rho_p = \frac{\rho_s}{1 - \varepsilon_b} \quad (\text{Equação 44})$$

Em que, ρ_s é a densidade do sólido adsorvente.

3.1.5.2 Coeficiente de Transferência de Massa Externo

O coeficiente de transferência de massa externo (k_f) presente na Equação 42, foi calculado a partir da correlação de Wakao e Funazkri (1978), que é dado pelo sistema de equações a seguir.

$$Sh = 2 + 1,1Sc^{1/3} Re^{0,6} \quad (\text{Equação 45})$$

Onde, Sh é o número de *Sherwood*, Sc é o número de *Schmidt* e Re é o número de *Reynolds*.

Para a resolução da Equação 45 foram utilizados as seguintes correlações.

$$Sh = \frac{k_f d_p}{D_v} \quad (\text{Equação 46})$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho_g D_v} \quad (\text{Equação 47})$$

$$Re = \frac{d_p u \varepsilon_b \rho_g}{\mu} \quad (\text{Equação 48})$$

Onde, d_p é o diâmetro da partícula adsorvente, D_v é a difusividade molecular, μ é a viscosidade do fluido, ρ_g é a densidade da mistura gasosa, u é a velocidade superficial do fluido e ε_b é a porosidade do leito.

Substituindo a Equação 46 na Equação 45, tem-se:

$$k_f = \left(\frac{D_v}{d_p} \right) \left(2 + 1,1Sc^{1/3} Re^{0,6} \right) \quad (\text{Equação 49})$$

A Equação 49 deve ser resolvida para encontrar o coeficiente de transferência de massa externo (k_f), mas para a sua resolução foi necessária a determinação do parâmetro difusividade molecular (D_v).

A difusividade molecular foi calculada a partir da correlação de Fuller et. al. (1966) para difusividades em misturas gasosas, dada por:

$$D_v = \frac{0,00143 T^{1,75}}{PM_{AB}^{1/2} \left[(\sum v)_A^{1/3} + (\sum v)_B^{1/3} \right]^2} \quad (\text{Equação 50})$$

Onde, D_v é dado em cm^2/s , P em atm e T em K, e M_{AB} que é massa molecular combinada para as duas espécies presentes na mistura, descrita por:

$$M_{AB} = \frac{2}{(1/M_A) + (1/M_B)} \quad (\text{Equação 51})$$

Em que, M_A e M_B são as massas moleculares das espécies presentes na mistura gasosa. O termo $\sum v$ presente na Equação 50 corresponde ao somatório dos volumes de estruturas difusionais e atômicas, tendo valores descritos por Fuller et. al. (1966) que são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Volumes Difusionais para Estimar Difusividades de Misturas Binárias de Gás (FONTE: Fuller et. al., 1966).

Volumes Difusionais Atômicos					
C	15,9	F	14,7	O	6,11
H	2,31	Cl	21,0	Br	21,9
N	4,54	I	29,8	Anel Aromático	-18,3
S	22,9				
Volumes Difusionais de Moléculas Simples					
He	2,67	Ar	16,2	Xe	32,7
Ne	5,98	Kr	24,5	H ₂	6,12
D ₂	6,84	O ₂	16,3	CO	18,0
N ₂	18,5	Ar Atmosférico	19,7	CO ₂	26,7

N ₂ O	35,9	H ₂ O	13,1	Cl ₂	38,4
NH ₃	20,7	SF ₆	71,3	Br ₂	69,0
SO ₂	41,8				

Com os valores da Tabela 6 foi calculado os valores de ($\sum v$) para a água e para o etanol.

3.1.5.3 Difusividade Efetiva

Para calcular o coeficiente de transferência de massa foi preciso determinar mais um último parâmetro, sendo esse a difusividade efetiva.

Nesse trabalho a adsorção ocorre com a utilização de um sólido poroso, assim a difusividade efetiva pode ser predita com uma relação com a difusividade molecular e a tortuosidade do poro.

$$D_{eff} = \frac{D_v \varepsilon}{\tau} \quad (\text{Equação 52})$$

Em que, a tortuosidade (τ) é a razão entre a altura do poro e a altura do poro se esta fosse constante, sendo que para o caso em estudo o valor da tortuosidade pode ser definido como 2 de acordo com Teo e Ruthven (1986).

Com todos os parâmetros definidos, com os valores da Tabela 4 e considerando que a mistura gasosa se comporta como um gás ideal, pode-se escrever a Equação 42 em função do diâmetro da partícula e da temperatura de operação, que se tornariam variáveis a serem estudadas mais à frente.

$$\frac{1}{k_{LDF}} = \left[\frac{d_p}{3,95e^{-1}} + \frac{d_p^2}{6,216e^{-5}} \right] 4,57T \quad (\text{Equação 53})$$

A Equação 53 é então utilizada para o cálculo de k_{LDF} a ser utilizado no modelo matemático de adsorção.

3.2 Otimização do Modelo

A otimização até agora realizada, foi feita no intuito de maximizar a massa de água dentro da coluna, utilizando as equações apresentadas para o modelo matemático no tópico 3.1 e faixa de valores de diâmetro de partícula e temperatura de operação para que o valor do k_{LDF} fosse o melhor possível.

A faixa de variação do diâmetro da partícula foi determinada a partir de retirada de dados da literatura, onde todos os trabalhos analisados foram realizados utilizando zeólita 3A para a separação da mistura etanol-água. Pruksathorn e Vitidsant (2009) trabalharam com uma zeólita 3A que possuía um diâmetro nominal de partículas de 2,5 mm – 5 mm; Carmo e Gubulin (2002) utilizaram um sólido adsorvente com diâmetro médio de 2,6 mm, em outro trabalho os mesmos autores mudaram o distribuidor de seu sólido adsorvente e este apresentava o diâmetro na faixa de 2,38 mm – 4,76 mm; Sivashanmugam (2009) mediu o diâmetro de seu sólido adsorvente a partir de uma análise granulométrica, chegando a valores de 3,5 mm – 4,5 mm; Simo et. al. (2008) utilizou zeólitas 3A com diâmetro médio de 3 mm.

Com base nos dados coletados na literatura foi possível definir a faixa de variação de diâmetro da partícula, escolhendo os valores de 2,5 mm para o limite inferior e 5 mm para o limite superior.

A faixa de variação da temperatura também foi retirada da literatura, de trabalhos que fizeram a separação da mistura etanol-água por adsorção. Pruksathorn e Vitidsant (2009) fizeram um trabalho experimental com condições de operações similares a industrial aplicando uma temperatura de operação de 393 K; Carmo e Gubulin (2002) também fizeram um trabalho experimental com condições de operação similares a industrial utilizando uma temperatura de operação de 473 K, em um trabalho de escala laboratorial Carmo e Gubulin (1997) utilizaram várias temperaturas de operações, sendo elas: 298 K, 313 K, 323 K, 333 K; Leo (2007) em um trabalho em escala laboratorial também aplicou várias temperaturas de operação: 373 K, 398 K, 422 K, 444 K, 466 K, 498 K; Sivashanmugam (2009) aplicou

uma faixa de variação de temperaturas de operação de 373 K – 473 K em um trabalho em escala laboratorial.

Com base nos trabalhos citados acima foi possível definir uma faixa de variação de temperatura de operação, sendo ela de 350 K para o limite inferior e 500 K para o limite superior.

A massa de água dentro da coluna foi calculada a partir de uma equação baseada no balanço material, que combina a quantidade de água adsorvida e a quantidade de água presente na corrente de vapor:

$$m_{\text{água}} = \int_0^L \left[\left(\varepsilon_b \frac{PY_i}{RT} \right) + ((1 - \varepsilon_b)q_i) \right] dz \quad (\text{Equação 54})$$

Para aplicar a equação 54 no software GAMS, foi utilizado o método de Euler para resolução numérica da integral. Para facilitar na escrita da equação discretizada o lado direito da Equação 54 foi denominado pelo termo *Int*.

$$m_{\text{água},i} = \frac{\Delta z}{2} \sum_j (Int_{i,j-1} + Int_{i,j}) \quad (\text{Equação 55})$$

Assim os resultados apresentam a somatória de todos os valores da discretização da posição axial (*z*) para cada ponto de discretização no tempo (*t*).

Sendo o termo *Int* dado pela seguinte equação.

$$Int_{i,j} = \left(\varepsilon_b \frac{P_{i,j} Y_{i,j}}{RT} \right) + q_{i,j} (1 - \varepsilon_b) \quad (\text{Equação 56})$$

A realização da otimização foi feita escolhendo um ponto de discretização de *t* em que o critério de parada usual para uma coluna de adsorção ($0,1 < C/C_0 < 0,2$) fosse obedecido. Assim o ponto de discretização $i = 625$ foi escolhido, levando a função objetivo:

$$z = m_{\text{água},625} \quad (\text{Equação 57})$$

A Equação 57 foi então maximizada, com o intuito de atingir o maior valor possível para a massa de água presente na coluna no ponto escolhido como critério de parada; as restrições aplicadas foram as próprias equações do modelo matemático de adsorção e os limites de diâmetro de partícula e temperatura definidos anteriormente.

O solver escolhido para a realização da otimização foi o CONOPT3, que é um solver de otimização não linear robusto. O CONOPT é baseado no modelo usual de programação não linear, no qual todas as variáveis são contínuas e todas as restrições são suaves com as primeiras derivadas suaves. Além disso, o *Jacobian* (matriz das primeiras derivadas) é considerado esparso. O CONOPT encontra o ótimo local satisfazendo as condições usuais de Karish-Kuhn-Tucker.

3.2.1 Função Objetivo e Termos do Modelo

A função objetivo para este problema de otimização foi definida como sendo a maximização da massa de água contida no leito de adsorção, descrita pela equação 57.

Os termos do modelo foram divididos em: parâmetros, variáveis e equações, os quais serão listados a seguir.

3.2.1.1 Parâmetros

Os parâmetros são valores fixos definidos para características de processos. Os parâmetros utilizados neste trabalho foram:

- Δz – Intervalo de discretização em z ;
- Δt – Intervalo de discretização em t ;
- ε – Porosidade do leito;
- ρ_s – Densidade do leito;
- q_s – Concentração de saturação da zeólita;
- K – Constante de isoterma de Langmuir;
- R – Constante dos gases ideais;

- Q – Calor de adsorção;
- K_0 – Constante de isoterma de Langmuir na temperatura de referência;
- L – Comprimento do leito;
- t – Tempo de operação;
- D_{ax} – Coeficiente de dispersão axial;
- μ - Viscosidade;
- ρ_g – Densidade do gás;
- ϵ_b – Porosidade da carga sólida;
- F – Vazão volumétrica de alimentação;
- A – Área transversal da coluna;
- D – Diâmetro da coluna;
- ϵ_p – Porosidade da *pallet*;
- ρ_p – Densidade da partícula;
- M_{ab} – Massa molecular da mistura;

3.2.1.2 Variáveis

Variáveis tem seus valores calculados pelas equações definidas no sistema. Sendo as variáveis presentes neste problema de otimização listadas abaixo:

- Y – Fração molar de água;
- D_2Y – Derivada segunda da fração molar de água;
- P – Pressão da coluna;
- u – Velocidade superficial;
- Re_p – Número de Reynolds da partícula;
- q – Concentração de água adsorvida;
- q_e – Concentração de água em equilíbrio;
- m_{h_2o} – Massa de água na coluna;
- k_{LDF} – Coeficiente de transferência de massa do modelo *linear driving force*;
- d_p – Diâmetro da partícula adsorvente;
- T – Temperatura de operação;

3.2.1.3 Equações e Restrições

As equações calculam de maneira interativa os valores de todas as variáveis e as restrições são condições que devem ser obedecidas durante o cálculo, é a partir da resolução destas equações que a função objetivo pode ser calculada. As equações e restrições presentes nesse trabalho de otimização estão listadas abaixo:

- C_{init} – Fração molar de água em $t = 0$;
- Y_0 – Fração molar de água na alimentação;
- ED_2Y – Equação para o cálculo da derivada segunda;
- C_1D_2Y – Equação para o primeiro ponto da derivada segunda;
- C_2D_2Y – Equação para o último ponto da derivada segunda;
- mat – Equação para o balanço material;
- EG – Equação de Ergun para a queda de pressão;
- P_{init} – Pressão da coluna em $t = 0$;
- P_{feed} – Pressão da alimentação;
- u_{init} – Velocidade superficial em $t = 0$;
- u_{feed} – Velocidade superficial na alimentação;
- u_{eq} – Equação para a variação de velocidade superficial;
- E_{rep} – Equação do número de Reynolds da partícula;
- $E_{K_{LDF}}$ – Equação do coeficiente de transferência de massa;
- E_{q_e} – Equação para a concentração de água adsorvida no equilíbrio;
- E_q – Equação para a concentração de água adsorvida;
- q_{init} – Condição inicial para a concentração de água adsorvida;
- $E_{m_{h_2o}}$ – Equação para o balanço de água na coluna;
- E_{int} – Equação para resolver a integral do balanço de água na coluna;
- OBJ – Função objetivo;

3.3 Principais Desafios do Trabalho

Durante a realização deste trabalho foram encontradas algumas dificuldades na modelagem e na escolha do método de resolução das equações diferenciais. Então, aqui serão citadas algumas das principais dificuldades que tiveram que ser contornadas para o desenvolvimento do trabalho.

A escolha do método de discretização empregado foi umas das dificuldades do trabalho já que, alguns métodos tiveram que ser testados para evitar erros de baixa precisão, até chegar ao método de *Backward Difference Formula* que teve uma boa precisão no testes realizados com sua aplicação e se tornou o método a ser utilizado por fim.

Os intervalos de discretização estão diretamente ligados à escolha do método numérico empregado, podendo os intervalos serem muito pequenos com métodos menos precisos, fazendo com que o tempo computacional de resolução do problema aumente muito. Já para métodos mais precisos, o intervalos de discretização podem ser maiores diminuindo assim o tempo de computacional de resolução.

Outro ponto importante foi a instabilidade numérica apresentada na resolução do problema, fazendo com que o resultado de saída da coluna se aproximasse do valor real de tempo de saturação, mas os resultados encontrados em certos pontos do eixo z fossem completamente irreais.

Em alguns momentos no ajuste dos intervalos e dos métodos de discretização foram observadas violações no balanço de massa, fazendo com que a quantidade de massa na saída da coluna fosse superior à quantidade de massa na alimentação da coluna.

Por último vale ressaltar como dificuldade na realização do trabalho o tempo computacional de simulação do processo. Tendo em vista que as simulações mais simples demoraram em torno de 30 minutos a 1 hora, enquanto as simulações mais complexas chegaram a durar 36 horas.

3.4 Materiais Utilizados na Realização do Trabalho

Na realização deste trabalho foi utilizado um computador Intel core i7 com 3,4 GHz e 12 GB de memória RAM.

O software utilizado para realizar as simulações foi GAMS versão 23.9.5, já os resultados foram trabalhados no software Microsoft Excel 2013.

4 RESULTADOS

Nesse capítulo serão apresentados os resultados encontrados para as simulações realizadas durante a aplicação do modelo matemático no software GAMS. Todas as simulações realizadas foram baseadas em uma coluna de adsorção com apenas uma corrente de alimentação e uma corrente de saída. Os dados da alimentação são descritos na Tabela 7.

Tabela 7 – Condições de Alimentação da Coluna de Adsorção Utilizadas para Todas as Simulações.

Descrição	Símbolo	Valor	Unidades
Fração molar de água	Y_F	0,182	-
Temperatura	T_F	440	K
Pressão	P_F	379,2	kPa
Velocidade superficial	U_F	0,7	m/s

Vale ressaltar que a alimentação de uma coluna de adsorção para produção de etanol anidro provém da corrente de saída de um evaporador; este realiza o superaquecimento do destilado de uma coluna de destilação convencional, que produz o etanol nas condições de azeótropo ou etanol hidratado.

Por se tratar da simulação de apenas um leito de adsorção, os resultados serão apresentados na forma de uma curva de ruptura que deverão se assemelhar à curva de ruptura exemplificada na Figura 6. E os pontos de ruptura devem estar na faixa de $0,1 < C/C_0 < 0,2$. Esta faixa representa a parada de um leito adsorvedor para que ocorra a troca de leitos dentro de um processo cíclico de adsorção.

Nas próximas seções serão apresentados os resultados para cada simulação realizada em cada passo de montagem do modelo matemático.

4.1 Simulação considerando apenas o balanço material

A Equação 26 juntamente com a Equação 27 foram resolvidas no GAMS com os passos de integração de $\Delta z = 0,0365$ m e $\Delta t = 190$ s.

Com a simulação realizada pode-se analisar a curva de ruptura na saída da coluna de adsorção demonstrada na Figura 17.

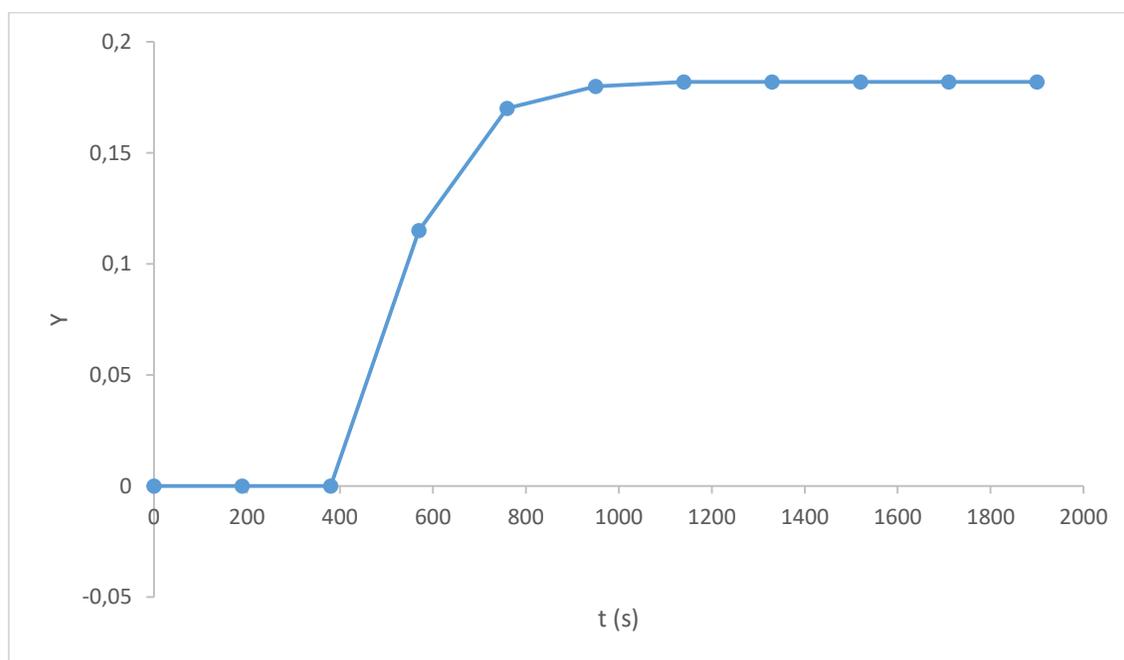


Figura 17 – Curva de ruptura apresentada como resultado da simulação do modelo contendo apenas o balanço material.

Para este modelo a condição de ruptura se dá pela razão Y/Y_0 por não haver variação de pressão e velocidade superficial, e para obedecer a condição de ruptura de $0,1 < Y/Y_0 < 0,2$ é preciso que $0,0182 < Y < 0,0364$. Analisando a matriz de resultados gerada pelo software GAMS tem-se então que o ponto de ruptura se dá entre 425 segundos e 460 segundos, sendo esse momento do gráfico (Figura 17) em que a concentração de água realmente começa a aumentar na saída da coluna.

Mesmo sendo um modelo simplificado aplicado a esta simulação, pode-se notar que a curva de ruptura apresentada pelo mesmo (Figura 17) se assemelha muito em forma com a curva de ruptura esperada para uma coluna de adsorção (Figura 6).

Dito isto, pode-se concluir que o modelo simplificado descreve bem uma coluna de adsorção e o mesmo pode continuar a ser aprimorado para um modelo completo de adsorção.

4.2 Cálculo do Tempo de Ruptura a partir do Balanço Material

Considerando os parâmetros retirados do trabalho de Simo et. al. (2008) apresentados na Tabela 4, foi feito o cálculo do tempo de ruptura para o leito adsorvente aqui estudado, em que, para esse caso o tempo de ruptura foi de aproximadamente 1512 segundos.

Assim, foram feitos testes para comprovar que o métodos numéricos escolhidos para a realização do trabalho obedeciam o tempo de ruptura calculado.

O primeiro teste feito foi comparar o tempo de ruptura apresentado para diferentes intervalos da posição axial em cada abordagem numérica; os resultados são apresentados a seguir:

Tabela 8 – Tempo de ruptura (s) para diferentes intervalos.

$\Delta z/L$	1ª Abordagem	2ª Abordagem
0,10	1321	1514
0,05	1328	1513
0,01	1336	1512

Analisando a Tabela 8 pode-se perceber que a 2ª Abordagem numérica é mais confiável por fornecer o tempo de ruptura bem próximo do exigido em todos os testes.

Vale ainda dizer que a 2ª abordagem ainda apresenta intervalos de tempo maiores, por exemplo, para $\Delta z/L = 0,10$ o intervalo de tempo requerido para a 1ª abordagem foi de 8,65 segundos enquanto que para a 2ª Abordagem foi de 151,16 segundos, valores estes retirados do vários testes de simulações feitos para as duas abordagens numéricas.

Isso mostra que a 2ª abordagem pode ser aplicada utilizando menos pontos de discretização o que pode acarretar em um menor tempo de resolução computacional necessária.

O segundo teste feito para comparar o comportamento das abordagens numéricas foi utilizando diferentes intervalos de tempo para o intervalos de posição axial fixo.

Tabela 9 – Tempo de ruptura (s) para $\Delta z/L = 0,10$.

Δt (s)	1ª Abordagem	2ª Abordagem
5	1395	1493
10	1292	1493
15	1183	1493
20	1061	1493
50	462	1498
100	227	1505
150	191	1511
200	110	1479

Com esse teste é possível definir que a 2ª Abordagem retorna resultados mais precisos, já que os valores dos tempos de ruptura tiveram valores próximos em todas as simulações (Tabela 9), tendo um valor médio de 1496 segundos, que é um valor próximo ao tempo de ruptura esperado de 1512 segundos calculado pela Equação 31.

Já a 1ª Abordagem, visto na Tabela 9, apresenta tempos de ruptura muito abaixo do valor esperado quando intervalos grandes são utilizados. Mostrando que, a 1ª Abordagem é numericamente instável e pode apresentar resultados que não condizem com a realidade do processo de adsorção.

Os algoritmos presentes no software GAMS possuem dificuldade de encontrar valores de máximo ou mínimo em equações longas, a adição do termo $g(y)$ na 2ª abordagem numérica facilitou para que o software encontrasse maior estabilidade na resolução das equações. Esse é o motivo para que a 2ª abordagem numérica encontrasse melhores resultados para as equações diferenciais deste trabalho.

Assim é definido que para simulações posteriores a 2ª abordagem numérica será utilizada.

4.3 Adição da Queda de Pressão ao Modelo de Adsorção

A equação apresentada para a queda de pressão (Equação 32) foi resolvida no software GAMS juntamente com as equações que já estavam contidas no modelo (2ª abordagem numérica – Figura 16). Os intervalos de discretização utilizados aqui foram de $\Delta t = 9$ segundos e $\Delta z = 0,73$ m.

A partir do resultado dessa simulação é gerada a curva de ruptura para a água na saída da coluna de adsorção (Figura 18).

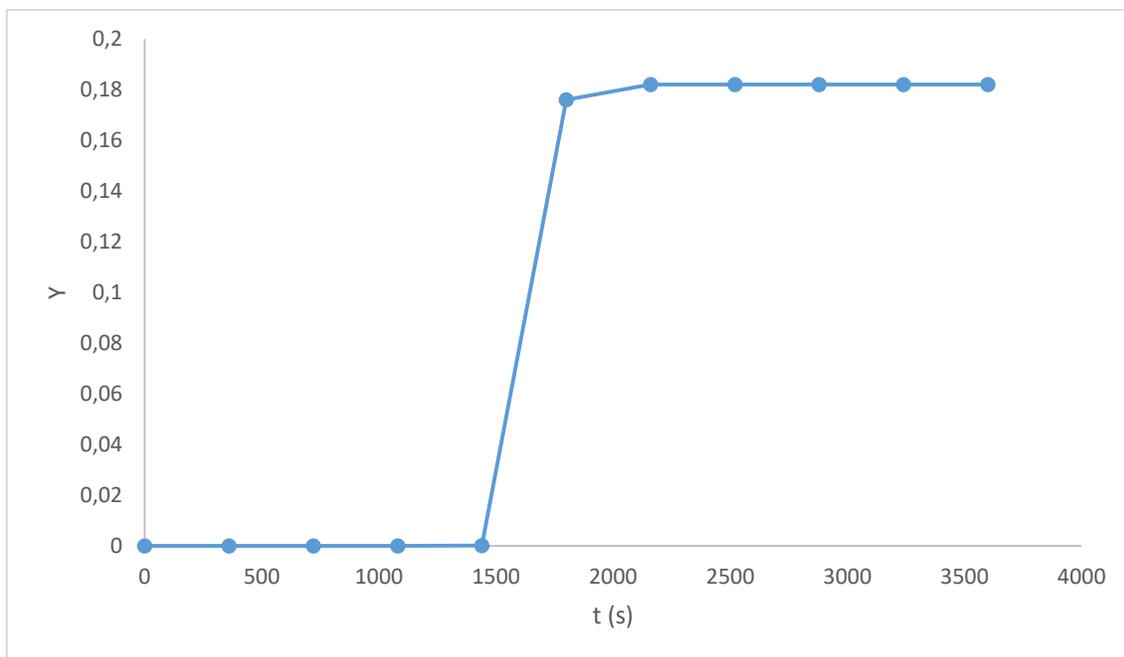


Figura 18 - Curva de ruptura apresentada como resultado da simulação do modelo contendo a equação de pressão.

A curva de ruptura obteve um formato satisfatório, quando comparada à Figura 6, isso mostra que mesmo com a adição da equação de queda de pressão do leito adsorvente o modelo continuou preditivo.

O ponto de ruptura ficou em torno de 1500 e 1600 segundos, análise feita a partir da matriz de resultados do GAMS e da curva de ruptura. Mostrando que o modelo prediz bem a ruptura da coluna, que foi calculada na seção 4.2 tendo o valor de 1512 segundos aproximadamente.

A seguir, é apresentada na Figura 19 a queda de pressão na coluna de adsorção.

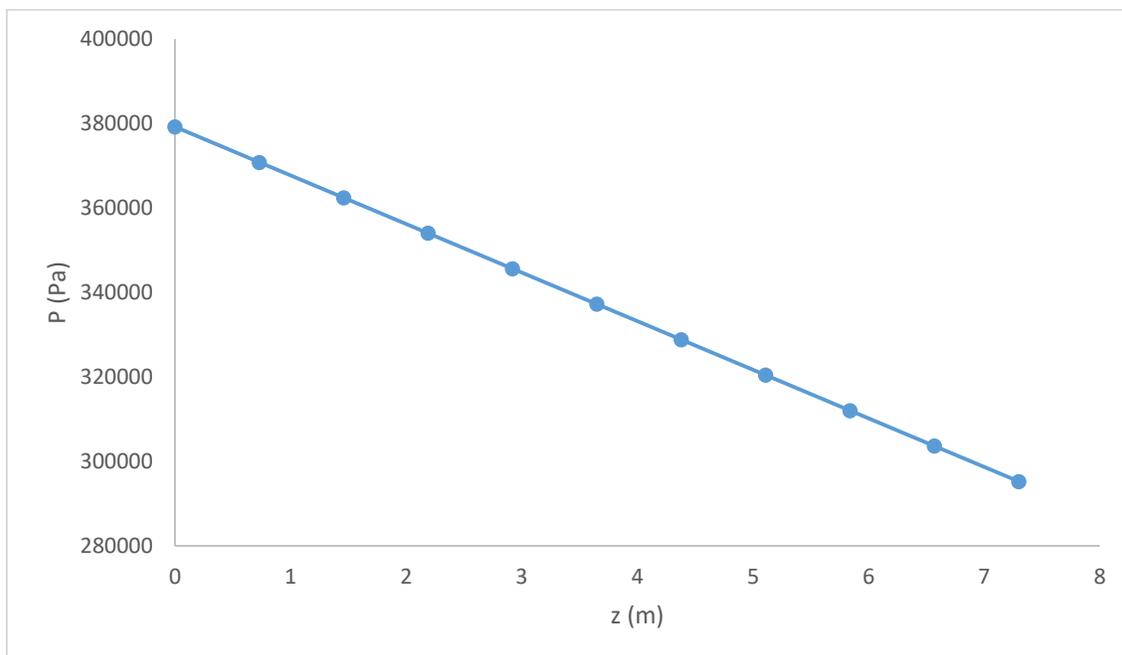


Figura 19 - Queda de pressão no eixo axial da coluna.

Na Figura 19 observa-se um comportamento linear negativo da queda de pressão, o que era esperado de acontecer, já que a equação que é apresentada por Ergun (Equação 32) é linear e também era esperado que o valor da pressão diminuísse à medida que o fluido entrasse em contato com o leito fixo de sólido adsorvente.

Concluindo que os resultados apresentados na Figura 18 e 19 mostram que o modelo de adsorção continua demonstrando de maneira satisfatória o comportamento de uma coluna de adsorção, fazendo com que o aprimoramento do modelo possa continuar.

4.4 Adição da Equação de Variação de Velocidade ao Modelo de Adsorção

A equação de velocidade discretizada (Equação 38) foi resolvida juntamente com as equações de pressão e balanço material descritas anteriormente (Equação 32 e Figura 16). Utilizando intervalos de discretização de $\Delta t = 18$ segundos e $\Delta z = 0,73$ m.

A partir do resultado apresentado pelo software GAMS foi possível construir a curva de ruptura para a coluna de adsorção, analisar a queda de pressão da coluna e

observar a variação da velocidade superficial na saída da coluna de acordo com o decorrer do processo.

A Figura 20 mostra a curva de ruptura apresentada na simulação realizada nessa etapa do trabalho.

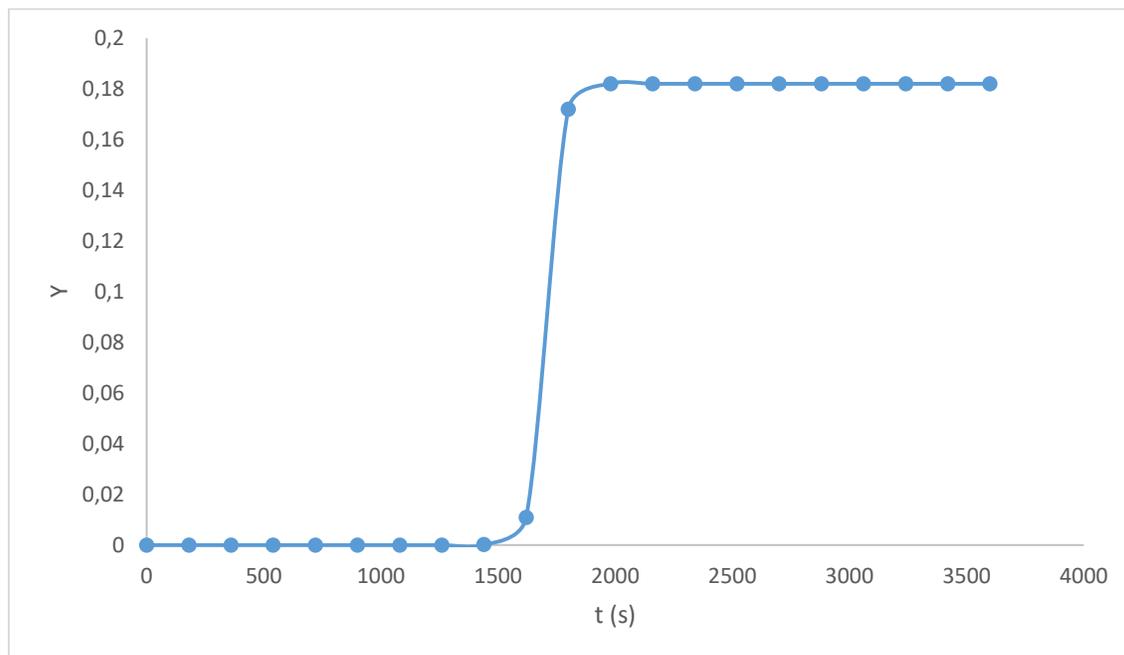


Figura 20 - Curva de ruptura apresentada como resultado da simulação contendo a equação de variação de velocidade superficial.

Como era de se esperar a curva de ruptura da Figura 20 manteve um formato parecido com a curva da Figura 6, sendo que nesse caso a curva se aproxima de uma função degrau, mostrando que o modelo opera próximo à idealidade, o que é aceitável já que até este ponto o modelo ainda considerava que a quantidade de água adsorvida era a máxima possível.

Analisando a Figura 20 e a matriz de resultados gerada no software GAMS, pode-se notar que o ponto de ruptura da coluna ocorreu entre 1500 e 1600 segundos, respeitando o ponto de ruptura esperado para o processo que é de 1512 segundos aproximadamente.

A Figura 21 mostra a queda de pressão no interior da coluna de adsorção.

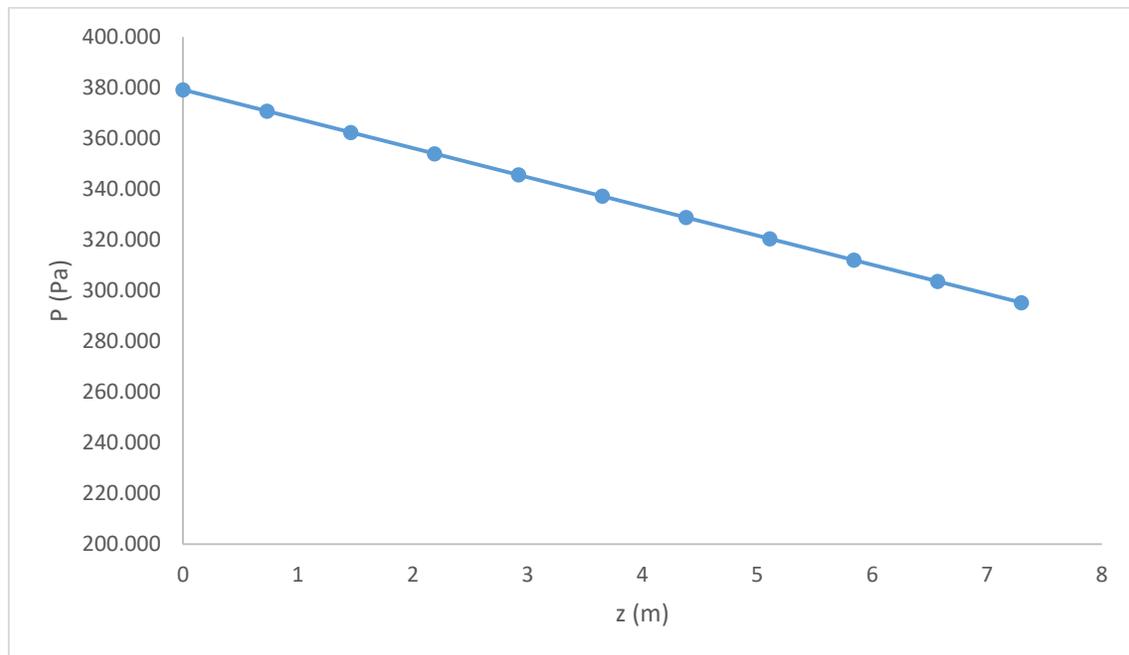


Figura 21 - Queda de pressão no eixo axial da coluna no modelo contendo a variação de velocidade superficial.

A Figura 21 mostra que mesmo com a inserção da equação da variação de velocidade no modelo a queda de pressão continuou apresentando uma forma linear, o que era esperado que acontecesse.

Na Figura 22 é apresentada a variação de velocidade superficial na saída do leito adsorvente.

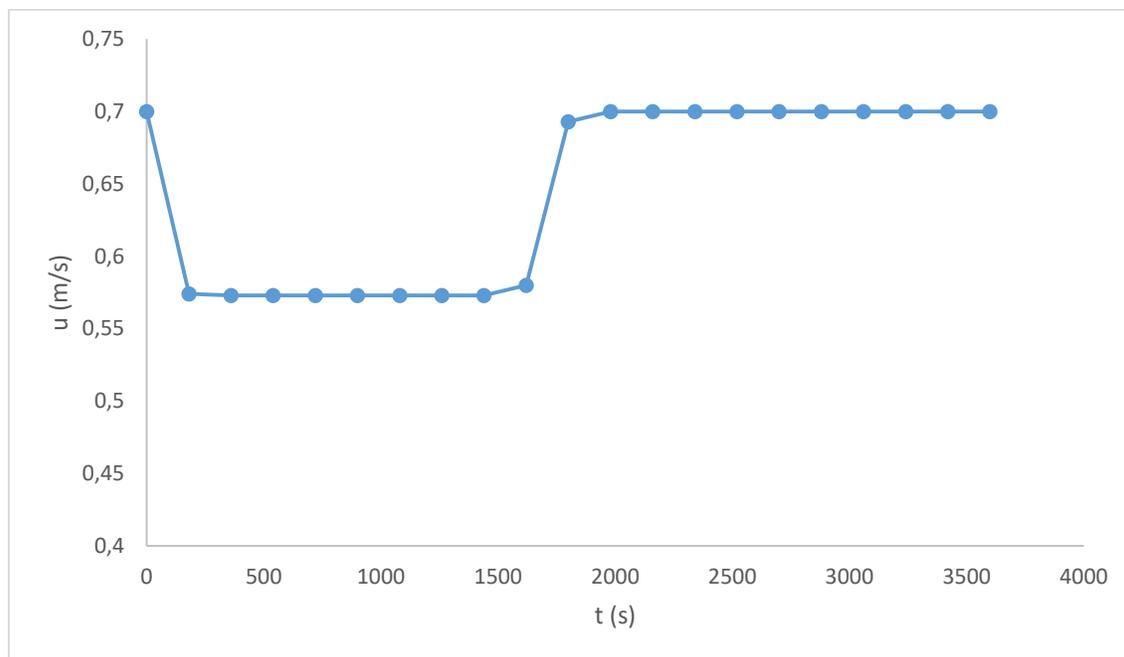


Figura 22 – Variação de velocidade superficial na saída da coluna de adsorção para o modelo contendo a equação de variação de velocidade.

Observando a Figura 22 conclui-se que, a velocidade superficial da coluna varia de acordo com a concentração de água na coluna, assim quando a concentração de água apresenta um valor próximo a zero a velocidade superficial apresenta um valor mínimo, enquanto quando a concentração de água é próxima ao valor de alimentação a velocidade também apresenta um valor próximo à velocidade aplicada na alimentação da coluna.

Para testar a robustez da equação de velocidade aplicada no modelo outros testes foram feitos mudando os valores das velocidade de alimentação, os resultados apresentados são mostrados nas Figuras 23, 24 e 25.

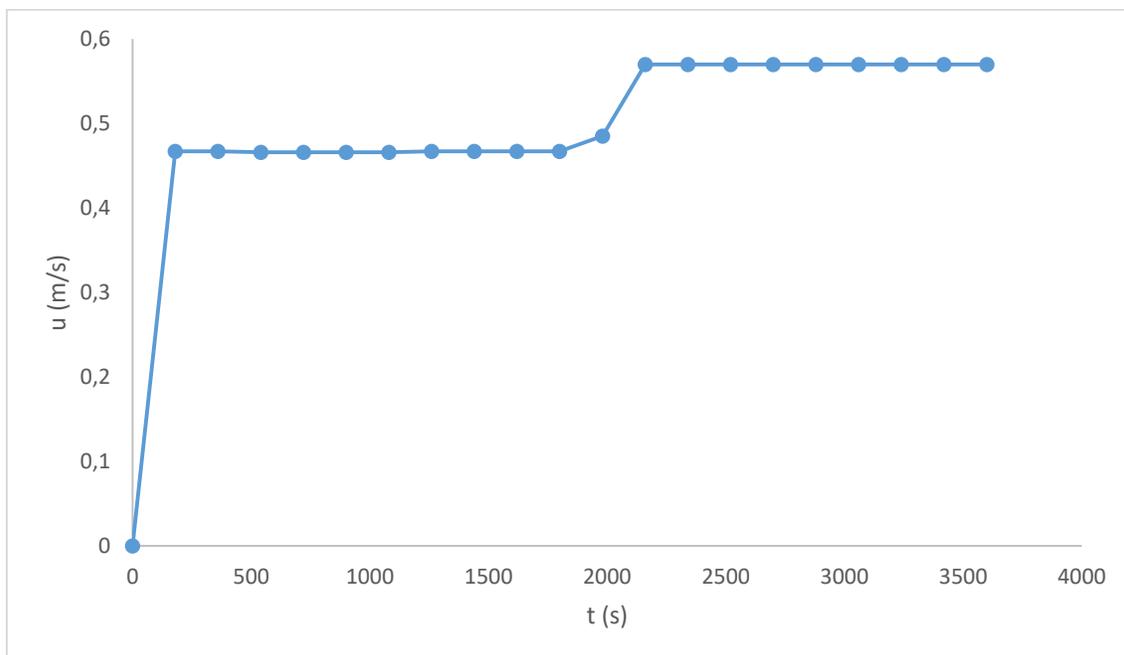


Figura 23 - Variação de velocidade na saída da coluna com o valor de alimentação da velocidade de 0 m/s.

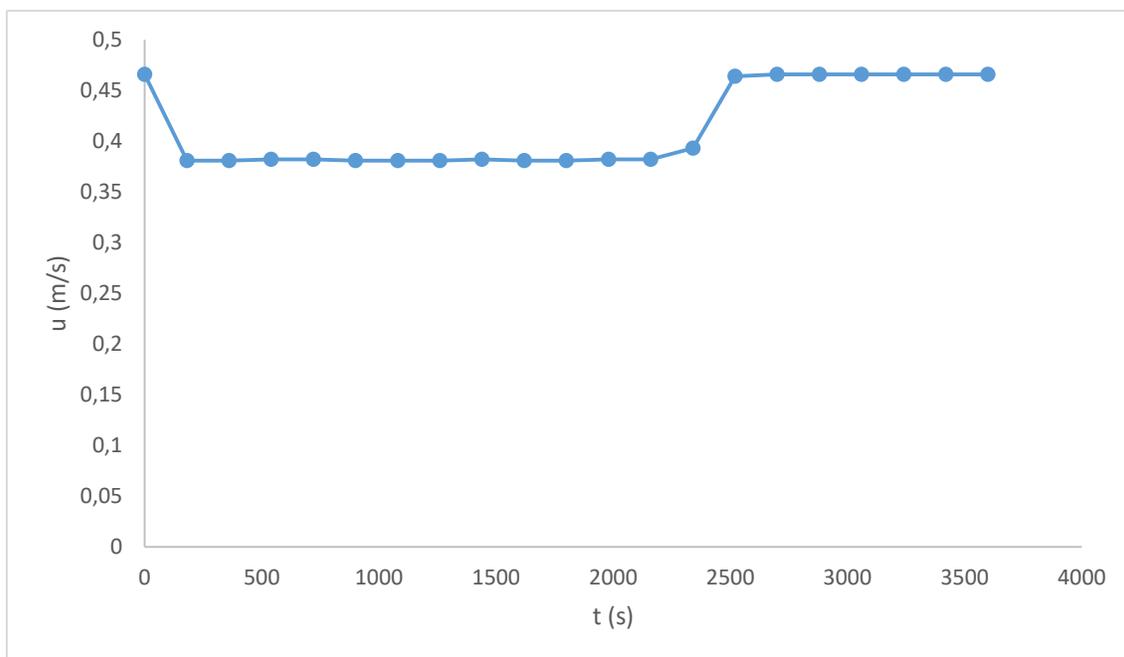


Figura 24 - Variação de velocidade na saída da coluna com o valor de alimentação da velocidade de 0,466 m/s.

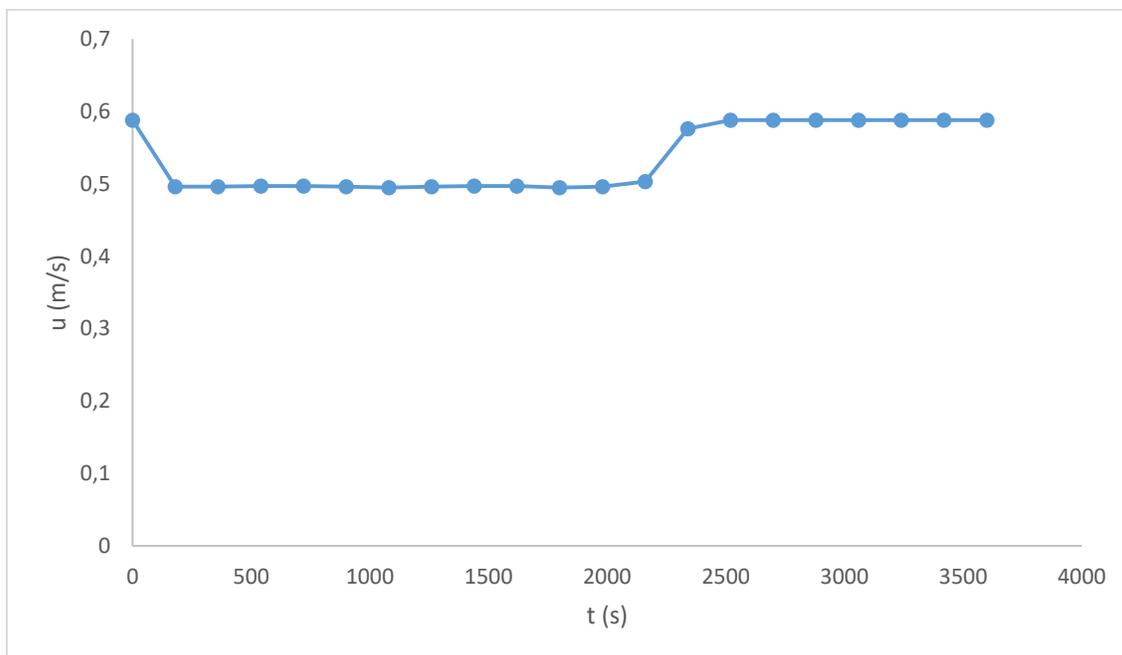


Figura 25 - Variação da velocidade na saída da coluna com o valor de alimentação da velocidade de 0,588 m/s.

As Figuras 23, 24 e 25 mostram que a equação de velocidade funciona de maneira robusta na predição do valor da velocidade superficial, fazendo com que a mesma possa ser muito bem utilizada para o restante do aprimoramento do modelo de adsorção.

4.5 Adição da Equação da Quantidade de Água Adsorvida

A equação discretizada da quantidade de água adsorvida (Equação 41) foi resolvida juntamente com as equações de balanço material, queda de pressão e variação de velocidade (Figura 16, Equações 32 e 38). Utilizando os intervalos de discretização de $\Delta t = 2$ segundos e $\Delta z = 0,73$ m, os intervalos foram alterados em vista dos utilizados anteriormente para evitar flutuação numérica na resolução das equações.

A partir dos resultados apresentados pelo software GAMS foi possível construir a curva de ruptura, a queda de pressão, a variação de velocidade e a curva para a quantidade de água adsorvida.

Começando pela apresentação da curva de ruptura a seguir.

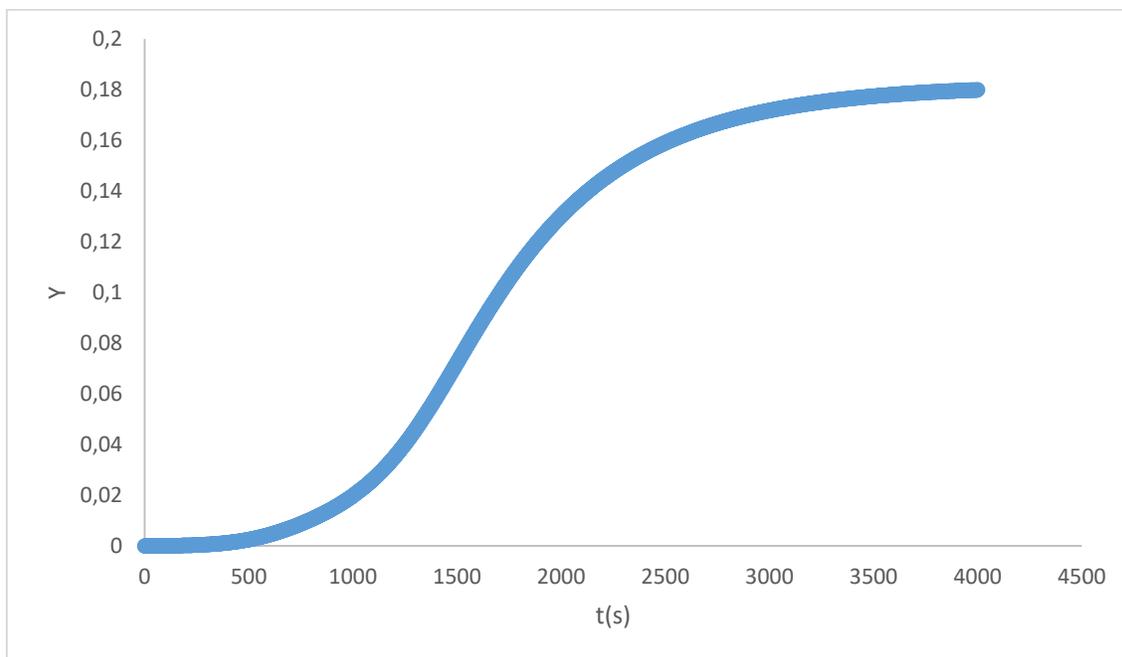


Figura 26 - Curva de ruptura na saída da coluna de adsorção para o modelo com a adição da equação de quantidade de água adsorvida.

Pode-se observar na Figura 26 que com a adição da equação para a quantidade de água adsorvida a curva de ruptura passou a ter um formato mais próximo ao real, como demonstrado na Figura 6.

Pode-se notar aqui que a ruptura da coluna acontece entre 500 segundos e 1000 segundos, ficando um pouco distante do tempo de 1500 segundos que era o esperado. Isso pode ser explicado, pelo fato de que neste ponto do trabalho ainda não foi considerada uma equação para o cálculo do coeficiente de transferência de massa. E mais à frente será visto que o coeficiente de transferência de massa tem influência direta no tempo de retenção da mistura vapor no interior da coluna.

Para certificar que o tempo de ruptura apresentado aqui não foi um erro pontual, o modelo foi testado em diferentes intervalos de Δt e Δz . Então, foram construídas e comparadas curvas de ruptura para os diferentes intervalos.

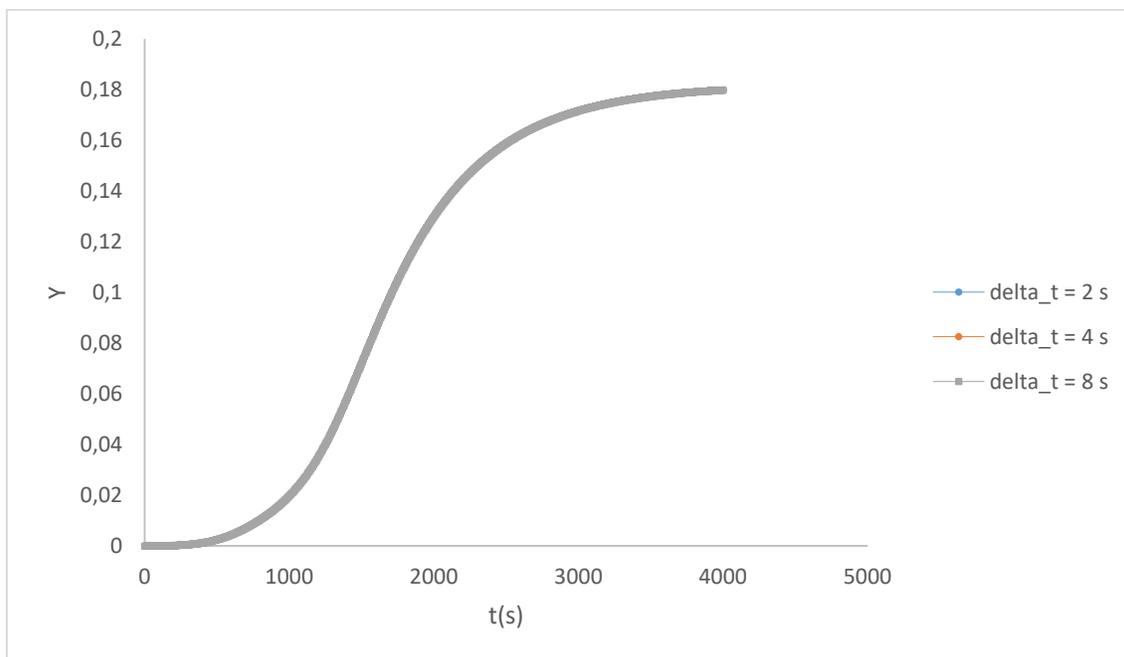


Figura 27 - Curvas de ruptura na saída da coluna de adsorção para diferentes intervalos de tempo.

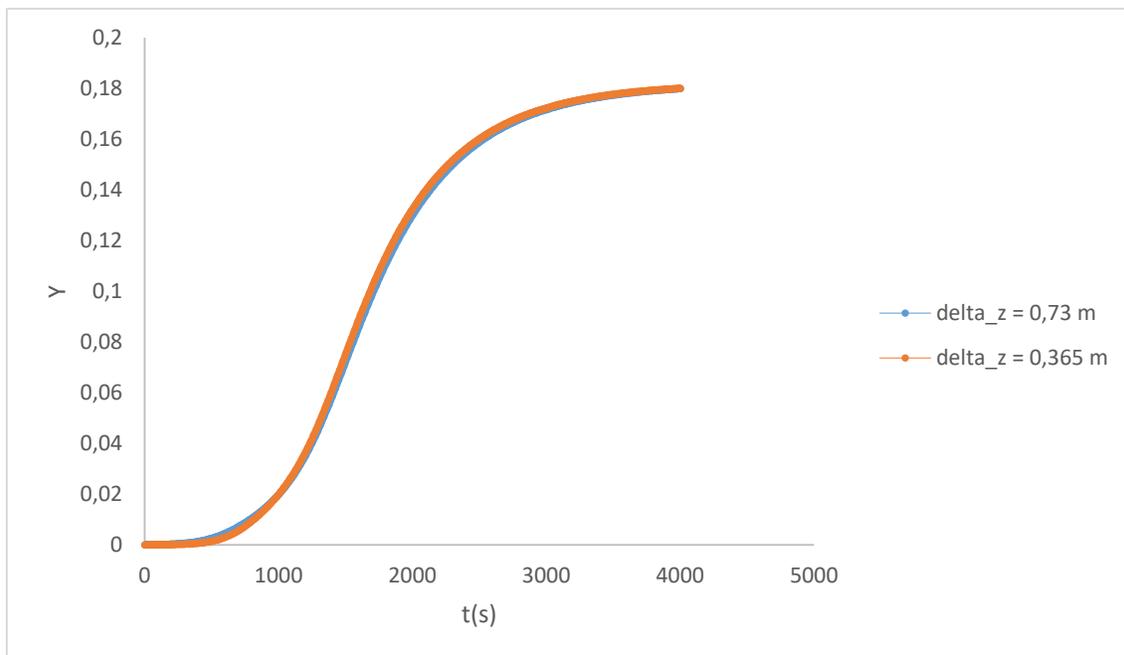


Figura 28 - Curvas de ruptura na saída da coluna de adsorção para diferentes intervalos de posição axial.

As Figuras 27 e 28 mostram que o modelo manteve o tempo de ruptura em torno de 500 segundos a 1000 segundos para todos os intervalos de tempo (t) e posição axial (z), mostrando que a resolução numérica do modelo está correta e possivelmente a diminuição do tempo de ruptura foi realmente ocasionada pela falta do cálculo do coeficiente de transferência de massa.

Com o modelo devidamente testado, é apresentada a queda de pressão no leito adsorvente.

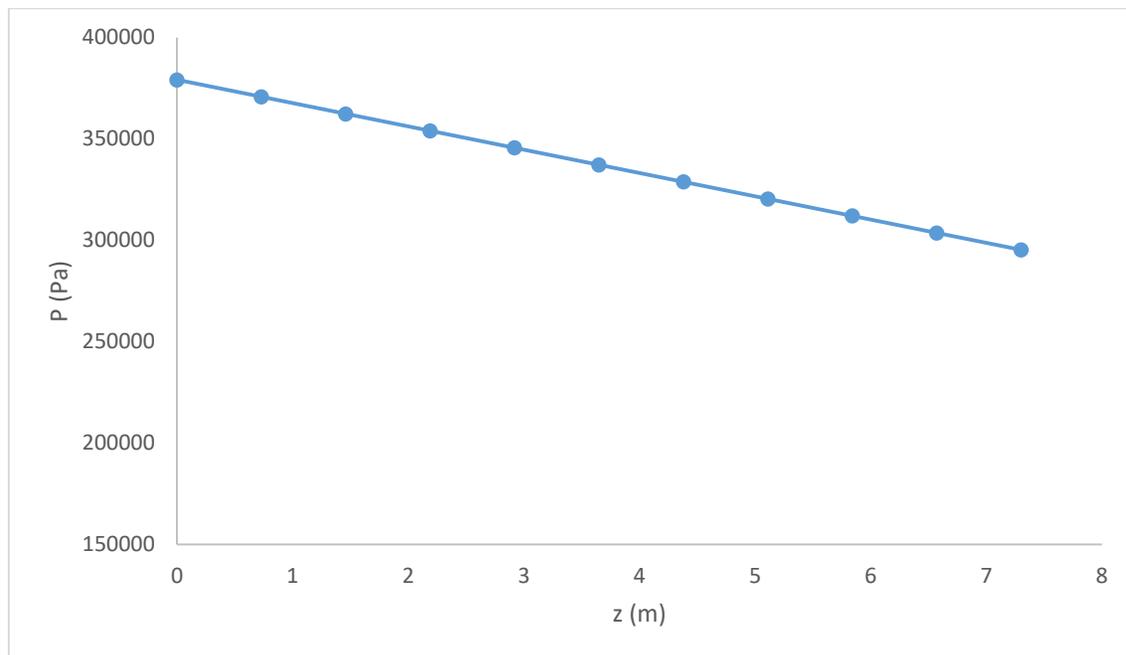


Figura 29 - Queda de pressão na coluna de adsorção para o modelo contendo a equação de quantidade de água adsorvida.

A queda de pressão se manteve linear, como mostra a Figura 29, o que era esperado de acontecer. A seguir é apresentada a variação de velocidade superficial.

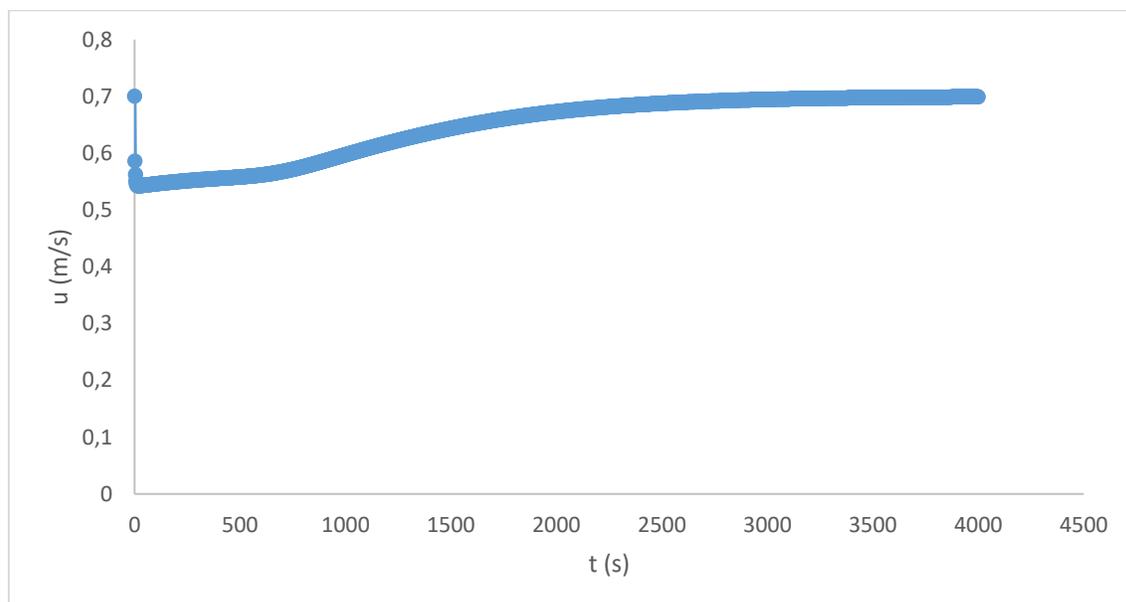


Figura 30 – Variação de velocidade superficial na saída da coluna de adsorção para o modelo com a equação da quantidade de água adsorvida.

A variação da velocidade superficial, mostrada na Figura 30, manteve o comportamento esperado, uma queda brusca no início e à medida que a concentração de água aumenta na saída da coluna a velocidade superficial também aumenta.

Por fim é apresentada a curva para a quantidade de água adsorvida na coluna.

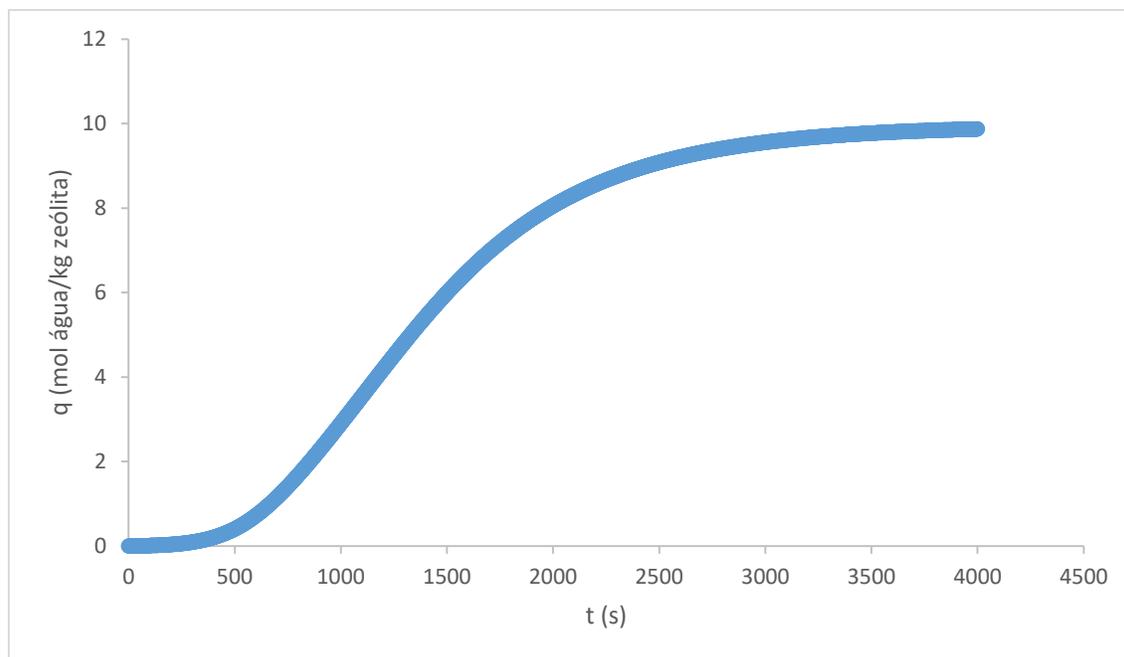


Figura 31 - Quantidade de água adsorvida na coluna de adsorção.

Observa-se no gráfico da Figura 31 que a quantidade de água adsorvida obteve o comportamento esperado que seria de próximo a zero no início do processo já que é considerado que a zeólita está totalmente livre de água inicialmente, e com o decorrer do processo a quantidade de água retida pela zeólita vai aumentando gradativamente até chegar próximo ao valor de saturação da zeólita (valor dado por q^S na Tabela 1), sendo que esse valor de q^S não pode ser ultrapassado.

Concluindo que o modelo resolveu satisfatoriamente o processo de adsorção, podendo partir agora para a análise do coeficiente de transferência de massa para que o modelo se torne mais próximo do real.

4.6 Equação do Coeficiente de Transferência de Massa

Nesta etapa foi adicionada ao modelo matemático a Equação 53 para o cálculo do coeficiente de transferência de massa, porém aqui a simulação foi feita apenas para se ter a certeza de que a equação estava funcionando de acordo, já que os valores de variação de temperatura e diâmetro da partícula ainda não haviam sido definidos, e sendo assim, o coeficiente de transferência de massa permaneceria constante.

A simulação do modelo matemático contendo todas as equações até aqui estudadas juntamente com a equação que calcula o coeficiente de transferência de massa foi realizada no software GAMS, com os intervalos de discretização de $\Delta t = 2$ segundos e $\Delta z = 0,73$ m.

Aqui será apresentada apenas a curva de ruptura da coluna e o valor calculado do k_{LDF} (coeficiente de transferência de massa), já que foi visto antes que quando a curva de ruptura mostra um resultado satisfatório o restante das variáveis seguem o mesmo padrão.

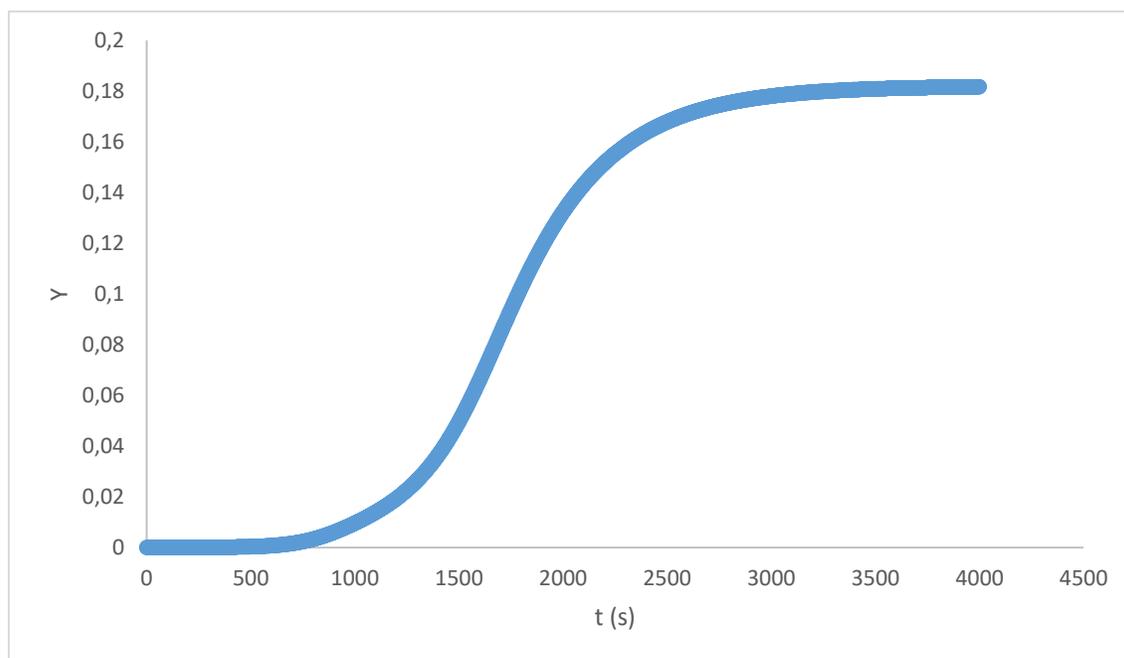


Figura 32 – Curva de ruptura na saída da coluna de adsorção para o modelo contendo a equação do coeficiente de transferência de massa.

Com a adição da Equação 53 o modelo continua apresentando um resultado satisfatório, observado na Figura 32, descrevendo bem o resultado esperado para uma coluna de adsorção.

O k_{LDF} calculado pela Equação 53 durante a simulação foi de $0,0029 \text{ s}^{-1}$.

Pode-se ainda comparar o resultado da Figura 26, que foi feita com o valor de k_{LDF} de $0,001768937 \text{ s}^{-1}$, com o resultado da Figura 32 feita com o valor de k_{LDF} calculado de $0,0029 \text{ s}^{-1}$. Nota-se que para um valor de k_{LDF} maior a função presente no gráfico se aproxima mais de uma função ideal (formato de degrau) e também é maior o tempo de residência da mistura gasosa no leito, assim seria interessante obter o valor de k_{LDF} máximo para a operação do sistema.

4.7 Análise de Sensibilidade

Com a escolha das faixas de variação para o diâmetro da partícula e para a temperatura de operação uma análise de sensibilidade foi feita com o intuito verificar como o valor de cada variável influenciava no valor de k_{LDF} calculado e na curva de ruptura da coluna.

Foram escolhidos três valores para cada variável, o valor mínimo, um valor médio e o valor máximo para a realizar a simulação de cada uma. Assim, foram realizadas seis simulações diferentes, três para cada variável.

As três primeiras simulações foram feitas mantendo o valor da temperatura em 440 K (valor que já vinha sendo utilizado nas simulações anteriores) e os valores do diâmetro da partícula foram 2,5 mm, 3,75 mm e 5 mm. As curvas de rupturas como resultados destes testes são mostrados a seguir.

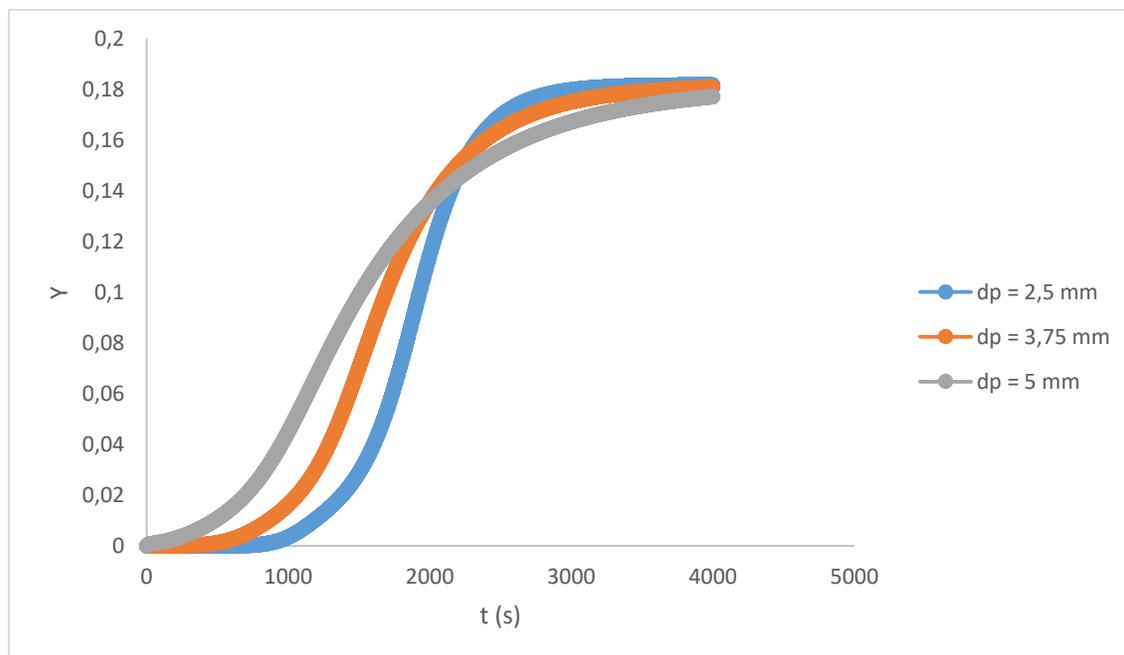


Figura 33 – Curvas de ruptura encontradas para as simulações de análise de sensibilidade do diâmetro da partícula.

A Figura 33 mostra que os valores mais baixos de diâmetro da partícula oferecem um melhor perfil da concentração de água na saída da coluna, enquanto, quanto mais próximo o diâmetro da partícula se aproxima do valor máximo o perfil de água na saída da coluna não fica satisfatório, levando em conta que o tempo de retenção de água na coluna diminui muito.

Na Tabela 10 é apresentado o tempo de ruptura e a massa de água no interior da coluna para o critério de parada de $C/C_0 = 0,1$.

Tabela 10 – Valores do tempo de ruptura e da massa água no interior do leito para a análise de sensibilidade do diâmetro da partícula.

d_p (mm)	Tempo de Ruptura (s)	$m_{\text{água}}$ (kg)
2,5	1452	73,42
3,75	1134	64,62
5	774	50,80

Os valores da Tabela 10 corroboram com a análise do gráfico da Figura 33, mostrando que quanto menor o diâmetro da partícula mais o tempo de ruptura se aproxima do tempo de ruptura calculado na seção 4.2, e maior é a quantidade de água adsorvida.

Os valores calculados nas simulações para o k_{LDF} são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 – Valores de k_{LDF} Calculados nas Simulações de Análise de Sensibilidade do Diâmetro da Partícula.

d_p (mm)	k_{LDF} (s^{-1})
2,50	0,004653
3,75	0,002110
5,00	0,001199

Os valores da Tabela 11 mostram que quanto mais próximo da idealidade a curva da ruptura, maior é o valor de k_{LDF} . Isso vai de acordo com o que foi dito na seção 4.6, que quanto maior o valor de k_{LDF} mais próximo a curva de ruptura se torna da idealidade.

A seguir, serão descritos os resultados para as simulações da análise de sensibilidade da temperatura.

As outras três simulações foram feitas fixando o valor do diâmetro da partícula em 3,17 mm (valor que vinha sendo utilizado até então) e variando o valor da temperatura de operação em 350 K, 425 K e 500 K. A curva de ruptura resposta encontrada para cada uma das três simulações é apresentada a seguir.

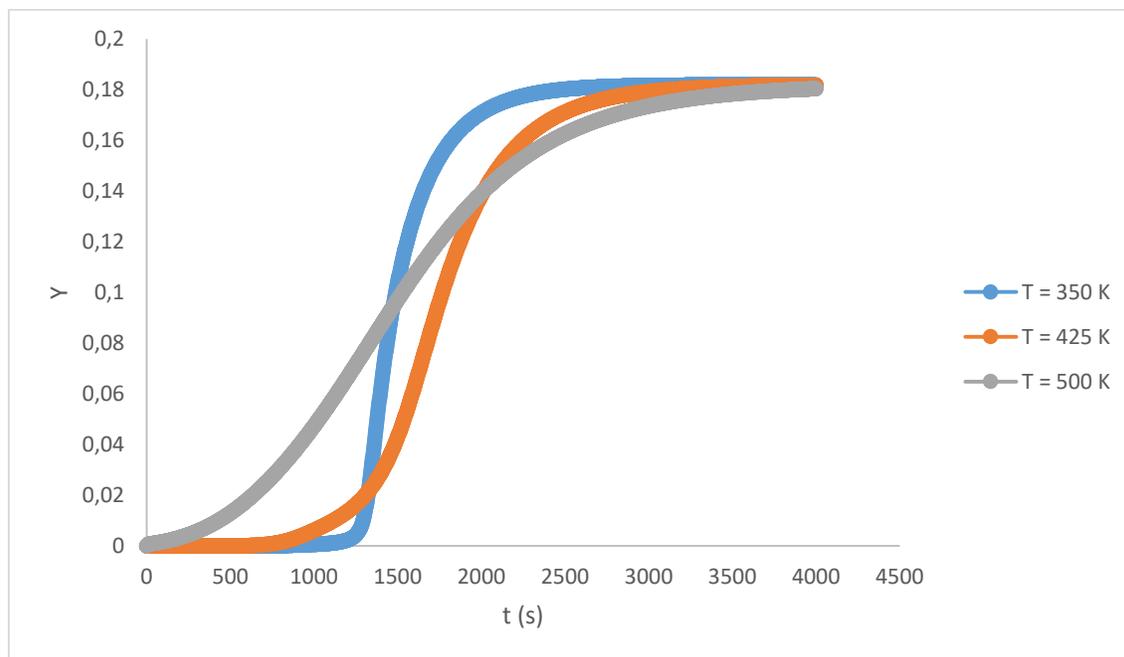


Figura 34 – Curvas de ruptura encontradas para as simulações de análise de sensibilidade da temperatura de operação.

Para o caso da Figura 34 pode-se observar que quanto menor a temperatura mais a função se aproxima de uma função ideal. E que o maior valor da temperatura tem um resultado que não é interessante, pois no mesmo o tempo de retenção de água na coluna é muito próximo a zero. Pelas diferenças encontradas entre as curvas de ruptura da Figura 34 e nos valores de k_{LDF} apresentados na Tabela 13, observa-se que quanto maior a temperatura de operação mais o processo se distancia do ideal.

Na Tabela 12 é apresentado o tempo de ruptura e a massa de água no interior da coluna para o critério de parada de $C/C_0 = 0,1$.

Tabela 12 – Valores do tempo de ruptura e da massa água no interior do leito para a análise de sensibilidade da temperatura.

T (K)	Tempo de Ruptura (s)	m _{água} (kg)
350	1400	79,52
425	1364	74,88
500	714	41,79

Os valores da Tabela 12 mostram que realmente para menores temperaturas o tempo de ruptura se aproxima do valor calculado na seção 4.2, e a massa de água no leito adsorvente aumenta.

Na Tabela 13 estão listados os valores do k_{LDF} calculados nas simulações com diferentes temperaturas.

Tabela 13 – Valores de k_{LDF} Calculados nas Simulações de Análise de Sensibilidade da Temperatura de Operação.

T (K)	k_{LDF} (s ⁻¹)
350	0,003684
425	0,003034
500	0,002579

Como o esperado ao analisar a Figura 34, a Tabela 13 mostra que o valor de k_{LDF} calculado é maior para a temperatura de 350 K e diminui com o aumento da temperatura.

Feita então a análise de sensibilidade para o diâmetro da partícula e para a temperatura do leito, um solver de otimização foi então utilizado para maximizar a massa de água na coluna de adsorção.

4.8 Otimização

O modelo matemático até aqui desenvolvido para a simulação de uma coluna de adsorção juntamente com a Equação 57 foram resolvidos no software GAMS, utilizando os intervalos de discretização de $\Delta t = 2$ segundos e $\Delta z = 0,73$ m.

Sendo que, a Equação 57 representa a função objetivo que foi definida para maximizar a massa de água no ponto da coluna, onde o critério de parada passa a ser obedecido ($0,1 < C/C_e < 0,2$). A partir das matrizes de resultados obtidas nas simulações anteriores, foi visto que o critério de parada passa a ser obedecido em

$i = 625$, que é o ponto de discretização que equivale à 1250 segundos do tempo de operação.

As restrições aplicadas a otimização foram as equações matemáticas que compõem o modelo de adsorção, e os valores de máximo e mínimo para o diâmetro da partícula adsorvente (2,5 mm – 5,0 mm) e temperatura de operação (350 K – 500 K).

Com a otimização feita, foram coletados como resposta o valor ótimo local do diâmetro da partícula e da temperatura de operação (respeitando as faixas de variação definidas no tópico 3.2), foi calculado o critério de parada para observar se o mesmo foi realmente obedecido e a massa de água máxima presente na coluna no ponto $i = 625$. O valores encontrados para as variáveis de resposta estão presentes na Tabela 14.

Tabela 14 – Valores Encontrados para as Variáveis de Resposta da Simulação de Otimização.

Variáveis	Valores Resposta
$m_{\text{água},625}$ (kg)	84,26
d_p (mm)	3,6
T (K)	350
C/C _e	0,114

Como era esperado, analisando a sensibilidade de variáveis, a temperatura tendeu ao valor mais baixo para maximizar a massa de água dentro da coluna.

O diâmetro apresentou um comportamento interessante, o mesmo não teve sua tendência para o valor mais baixo como quando foi variado isoladamente na análise de variável, isso pode ter acontecido pelo fato da temperatura influenciar mais no processo do que o diâmetro da partícula adsorvente, como visto na análise de sensibilidade das variáveis.

Na Tabela 15 são comparados valores de resposta para a simulação utilizando o solver de otimização para maximizar a massa de água, e com a simulação feita sem o solver de otimização com dados retirados do trabalho de Simo et. al. (2008).

Tabela 15 – Comparação de valores para as simulações com e sem otimização.

	Sem Otimização	Otimizado
Fração molar de água ($Y_{\text{água}}$)	0,021855988	0,025322495
Critério de Parada (C/C_0)	0,106989798	0,114413526
Massa de água (kg)	74,5367625	84,26437061

A Tabela 15 mostra que mesmo com a realização da otimização a fração molar de água na corrente de produto permaneceu praticamente a mesma.

Contudo, a massa de água presente na coluna teve um aumento significativo em seu valor quando a otimização do processo foi realizada. O aumento foi de aproximadamente 9,73 kg o qual equivale a um aumento de aproximadamente 13 %. Mostrando que a otimização foi bem sucedida em aumentar a massa de água dentro da coluna, fazendo com que o mesmo leito de adsorção possa operar uma maior quantidade de água com o mesmo tempo operacional utilizado anteriormente.

A Figura 35 mostra uma comparação da massa de água na coluna no decorrer de todo o processo para o modelo otimizado e o modelo sem otimização.

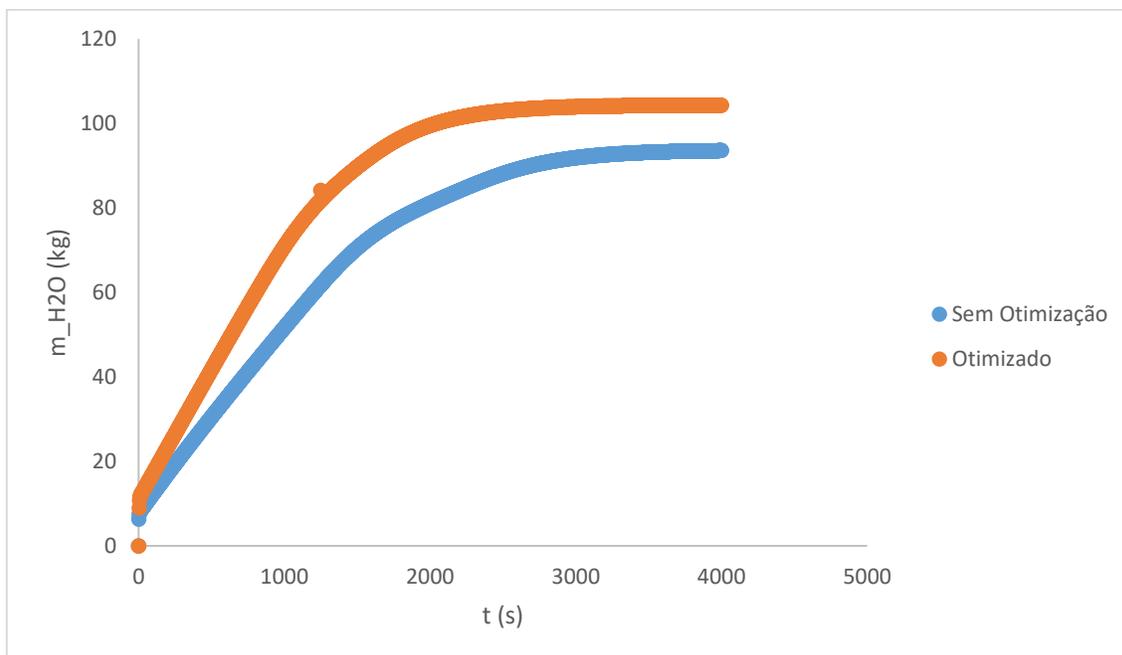


Figura 35 – Comparação da massa de água na coluna para os modelos otimizado e sem otimização.

Na Figura 35 pode-se observar que a massa de água no leito adsorvente foi maior no modelo otimizado em todo o decorrer do processo.

A curva de ruptura (Figura 36) também foi construída para mostrar que o perfil de concentração de água na saída da coluna continuou apresentando a mesma tendência de uma curva de ruptura para o sistema etanol-água como a mostrada na Figura 6.

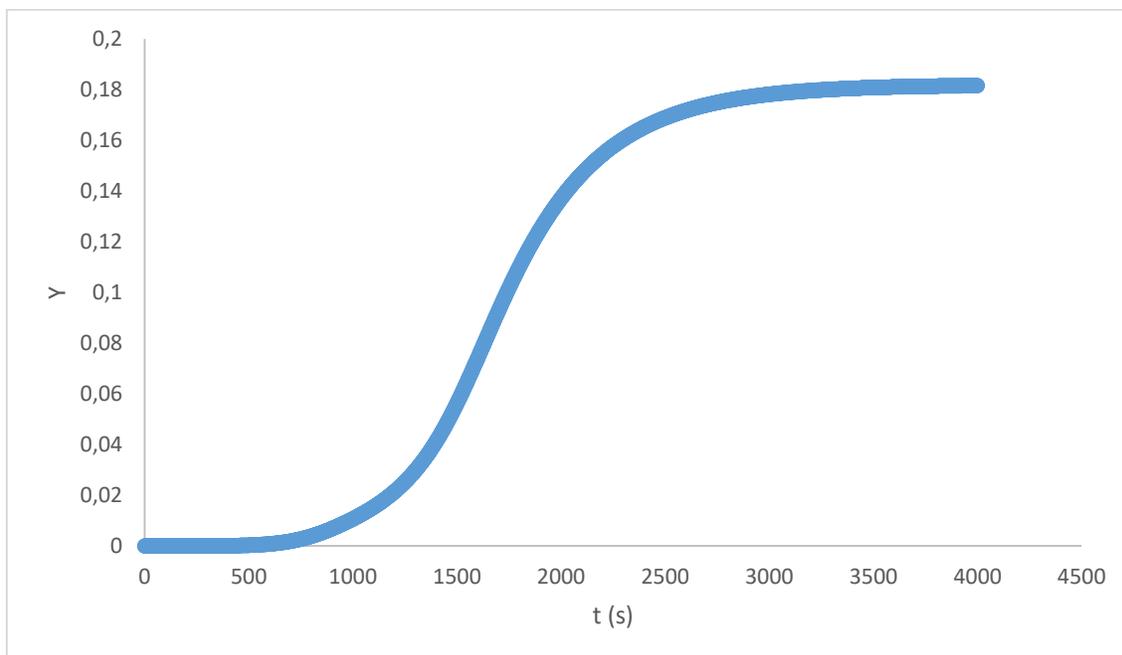


Figura 36 - Curva de Ruptura Apresentada como Resultado da Simulação de Otimização.

A Figura 36 mostra que a curva de ruptura manteve o formato esperado para uma curva de ruptura da separação etanol água, e mesmo com o ponto escolhido para a otimização sendo $i = 625$ (1250 s) a ruptura máxima ainda acontece próximo ao ponto $i = 750$ (1500 s) que é o esperado de acordo com o valor calculado na seção 4.2. Para o ponto $i = 750$ o valor de C/C_e foi de aproximadamente 0,2, o que corrobora para dizer que este é o ponto aonde a ruptura acontece.

Com a otimização realizada o valor da fração molar de água na corrente de produto quando o processo atinge o critério de parada é de $Y_{\text{água}} = 0,0253$ (Tabela 15). Isso significa que a fração molar de água na corrente de produto é de aproximadamente 0,0253 na condição de saturação da coluna.

Chegando assim à uma fração molar mínima de etanol na corrente de produto de $Y_{\text{etanol}} = 0,974678$ na condição de saturação da coluna, podendo então calcular a recuperação de etanol do processo, dada pela seguinte equação:

$$\text{Rec}_{\text{etanol}} \% = \frac{\text{Quantidade de etanol da saída}}{\text{Quantidade de etanol na alimentação}} * 100 \quad (\text{Equação 58})$$

Resolvendo a Equação 58 com as concentrações de alimentação e saída de etanol, obtém-se o valor de recuperação de etanol de aproximadamente 98 %.

Por fim tem-se uma pressão da corrente de produto foi de 311,8 kPa e velocidade superficial foi de 0,62 m/s.

Os valores das frações apresentados anteriormente foram todos coletados na matriz de resultados do software GAMS na condição de saturação. Mas é importante apresentar estes valores também para quando a coluna ainda não está saturada.

Então, antes da saturação da coluna a fração molar de água apresentou um valor de $Y_{\text{água}} = 0,000355$, podendo assim calcular a fração molar de etanol que teve o valor de $Y_{\text{etanol}} = 0,999645$. Com isso, pode-se dizer que a corrente de produto da coluna de adsorção otimizada obteve valor de pureza de etanol de aproximadamente 99,96 % em base molar.

5 CONCLUSÃO

O objetivo principal deste trabalho foi desenvolver um modelo matemático para a simulação de uma coluna de adsorção fazendo a separação da mistura etanol-água no software GAMS. Como o software GAMS não possui solver de resolução de equações diferenciais, o modelo matemático foi resolvido de maneira numérica utilizando o método de diferenças finitas para ponto anterior (*Backward Difference Formula*).

A inserção do modelo no software foi feito de modo passo-a-passo para facilitar a resolução das equações numericamente, já que o modelo matemático para uma coluna de adsorção apresenta uma elevada complexidade numérica.

O primeiro passo foi a realização da simulação feita utilizando o modelo mais próximo ao ideal, considerando apenas a equação de balanço material e mantendo todas as futuras variáveis como parâmetros fixos de processo. Essa etapa mostrou que a resolução da equação de balanço material apresentava boa correspondência para o desenvolvimento de uma curva de ruptura característica de um processo de separação etanol-água, sendo nesse ponto uma curva mais próxima a uma função degrau já que o modelo estava sendo calculado da maneira mais simplificada possível.

Com a escrita do modelo contendo a equação de balanço material foi visto que o método numérico utilizado poderia apresentar algumas variações indesejáveis de acordo com os intervalos de discretizações empregados. Com isso foram comparadas duas estratégias numéricas diferentes para evitar erros de resolução. A comparação levou a escolha da estratégia que gerava equações menores, já que essas são melhor resolvidas pelo software GAMS.

Tendo a estabilidade numérica garantida para o restante do trabalho, foi então introduzida a equação de queda de pressão dentro da coluna, dada pelo balanço de momentum baseado na equação de Ergun. O resultado da queda de pressão na simulação realizada para esta etapa demonstrou um comportamento linear, que era

o esperado, tendo como base o formato da equação, a curva de ruptura continuou apresentando um formato próximo ao de um degrau, visto que com a adição da queda de pressão o processo ainda continuou com o comportamento próximo ao ideal.

A próxima etapa de desenvolvimento do modelo foi adicionar a variação de velocidade superficial do fluido, que tem a equação baseada no balanço de massa global do sistema. Os resultados apresentados para esta seção mostram que a variação da velocidade acompanha a variação da concentração de água no fluido, quanto menor a concentração de água no fluido menor é a velocidade. A curva de ruptura e a queda de pressão continuaram mantendo seus comportamentos esperados, mostrando que a adição da equação de variação de velocidade superficial foi feita satisfatoriamente.

Seguindo com o desenvolvimento do modelo, a equação que foi adicionada a formulação foi a de quantidade de água adsorvida pela zeólita, esta equação engloba efeitos de transferência de massa que a princípio foram considerados constantes tendo o valor retirado da literatura. Ao realizar a simulação com essa nova equação percebeu-se que a curva de ruptura para água passou a apresentar um formato mais próximo ao de uma curva de ruptura real e que a equação de quantidade de água adsorvida estava sendo resolvida de maneira satisfatória, já que o perfil para os valores de saída de coluna (Figura 31) mostra que a quantidade de água adsorvida começa em zero e vai aumentando gradativamente com o tempo tendo seu valor máximo próximo ao valor de saturação (q_s).

Com a equação de quantidade de água estabilizada no modelo foi então desenvolvida uma equação para o cálculo do coeficiente de transferência de massa, esta equação foi desenvolvida a partir de correlações teóricas retiradas da literatura (como foi apresentado no tópico 3.1.5), esta equação foi simplificada até ser escrita em função do diâmetro da partícula e da temperatura de operação (parâmetros escolhidos para análise em futura otimização).

Mesmo que neste ponto o valor calculado pela equação do coeficiente de transferência de massa ainda fosse constante uma simulação foi realizada para testar se o programa estava resolvendo bem a equação. A simulação mostrou resultados satisfatórios, levando a crer que a equação foi resolvida corretamente e poderia ser aplicada para posteriores simulações e otimizações.

Com o modelo matemático definido e as simulações de testes do mesmo feitas apresentando bons resultados, foi iniciada a etapa de otimização operacional para a coluna. A otimização foi realizada aplicando métodos de programação não linear e utilização do solver CONOPT 3.

A propriedade que foi considerada para otimização foi a massa de água contida na coluna, usando as equações do modelo e faixas de variação de diâmetro de partícula (2,5 mm – 5,0 mm) e temperatura de operação (350 K – 500 K) como restrições do programa de otimização.

Antes de realizar a otimização foi feita uma análise de sensibilidade para as faixas de diâmetro da partícula e temperatura retiradas da literatura. Essa análise de sensibilidade tinha como objetivo observar se o modelo continuaria preditivo mesmo com as variações de alguns parâmetros. Ao final dessas simulações pode-se observar que o modelo continuou apresentando resultados dentro dos esperados para uma coluna de adsorção e assim era viável a sua operação em uma rotina de otimização.

Com o final da análise de sensibilidade a otimização foi realizada com o intuito de maximizar a massa de água contida na coluna em um ponto em que a concentração de água atinge um valor limite na corrente de produto. Após a otimização foi encontrado um valor ótimo local para a massa de água dentro das faixas empregadas de diâmetro da partícula e temperatura de operação, e os resultados para as demais variáveis do processo continuaram apresentando valores bons para uma coluna de adsorção com aplicabilidade industrial.

Com a otimização realizada a massa de água contida na coluna de adsorção obteve um aumento de aproximadamente 13 % em seu valor, quando comparado com a massa de água presente na coluna antes da aplicação da rotina de otimização.

Os parâmetros estudados tiveram seus valores ótimos calculados dentro das faixas predefinidas para os mesmos. Sendo o valor de diâmetro de partícula adsorvente de 3,6 mm e temperatura de operação de 350 K.

Ao final de todo o cálculo de otimização a pureza do etanol na corrente de saída da coluna foi de 99,96 % em escala molar e obtendo recuperação de 98 % do etanol alimentado na coluna.

Assim, pode-se concluir que o modelo matemático conseguiu descrever de maneira precisa uma coluna de adsorção presente em um processo PSA para separar a mistura etanol-água, como foi comprovado pelas simulações feitas no software GAMS. E a otimização conseguiu melhorar o desempenho da coluna de adsorção.

Seguem algumas sugestões para trabalhos futuros:

- Comparar o modelo deste trabalho com simulações em outros softwares, como o Aspen Adsim;
- Aplicar este mesmo modelo para simular a dessorção do leito saturado;
- Criar um sistema de controle para que um ciclo PSA possa ser simulado;
- Simular o ciclo PSA, buscando obedecer as restrições que aqui foram definidas;
- Realizar o processo de adsorção experimentalmente com as condições otimizadas.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BARROS, MASD et al. Problemas ambientales cõn soluciones catalíticas. **CYTED-Ciência y Tecnologia para el Desarrollo**, v. 1, 2001.

Bazaraa M. S., Sherali H. D., Shetty C. M. *Nonlinear Programming: Theory and Algorithms*, 2 ed. ed. Singapore: Jonh Wiley & Sons, Inc, 1993.

BNDES, CGEE. Sugarcane-based bioethanol: energy for sustainable development. **Rio de Janeiro: BNDES**, 2008.

BRITO, Romildo Pereira et al. Processo de destilação extrativa: modelagem dinâmica, simulação e avaliação de nova configuração. 1997.

Brooke A., Kendrick D., Meeraus A., Raman R. *GAMS- A User's Manual*. In GAMS Development Corp.: Washington, DC, USA, 1998.

BRUNAUER, Stephen et al. On a theory of the van der Waals adsorption of gases. **Journal of the American Chemical society**, v. 62, n. 7, p. 1723-1732, 1940.

BRUNAUER, Stephen; EMMETT, Paul Hugh; TELLER, Edward. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American chemical society**, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938.

CARDONA, Carlos A.; SANCHEZ, Oscar J.; GUTIERREZ, Luis F. **Process synthesis for fuel ethanol production**. CRC Press, 2009.

CARMO, M. J.; GUBULIN, J. C. Ethanol-water adsorption on commercial 3A zeolites: kinetic and thermodynamic data. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 14, p. 00-00, 1997.

CARMO, M. J.; GUBULIN, J. C. Ethanol-water separation in the PSA process. **Adsorption**, v. 8, n. 3, p. 235-248, 2002.

CERUTTI, Myriam Lorena Melgarejo Navarro et al. Dessulfurização da gasolina por adsorção em Zéolitas" Y" trocadas com cobre. 2007.

CONAB. Produção de etanol no Brasil mantém recorde. 2019. Disponível em: <<https://www.conab.gov.br/ultimas-noticias/2859-producao-de-etanol-no-brasil-mantem-recorde-e-alcanca-33-58-bilhoes-de-litros>>. Acesso em: 28 maio 2019.

CRITTENDEN, Barry; THOMAS, W. John. **Adsorption technology & design**. Butterworth-Heinemann, 1998.

CURIE, S. **Adsorption and its applications in industry and environmental protection**. Amsterdam: elsevier, 1999.

DEDINI-INDÚSTRIAS DE BASE. Peneira Molecular, SIDPEM Geração 5. **Sistema de desidratação via Peneira Molecular**, 2011. Disponível em: <www.dedini.com.br>. Acesso em: 20 Fevereiro 2016.

DIAS, Marina Oliveira de Souza et al. Simulação do processo de produção de etanol a partir do açúcar e do bagaço, visando à integração do processo e a maximização da produção de energia e excedentes do bagaço. 2008.

DRUMMOND, Daniela Medeiros Devienne et al. Otimização para o posicionamento dos equipamentos do circuito de massa na fabricação de papel Tissue. 2004.

EDGAR, Thomas F.; HIMMELBLAU, David M.; LASDON, Leon S. **Optimization of chemical processes**. McGraw-Hill,, 2001.

FRACARO, J. **Análise histórica do Proálcool e atuais perspectivas do setor alcooleiro no Brasil**. Maringá, 2005. 67 f. Monografia, Universidade Estadual de Maringá.

FONSECA, Natalie Alexandra Amézquita et al. Simulação do processo de adsorção PSA para separação da mistura etanol-água. 2011.

FOUST, Alan S. et al. **Principles of unit operations**. John Wiley & Sons, 2008.

FULLER, Edward N.; SCHETTLER, Paul D.; GIDDINGS, J. Calvin. New method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficients. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 58, n. 5, p. 18-27, 1966.

GAMARRA, J. P. **Equilibrio de adsorción de mezclas gaseosas en tamices moleculares**. Universidad Complutense de Madrid. Madrid. 1994.

GARCIA, J. M.; GARCIA, J. Á. **Biocarburantes líquidos: biodiésel y bioetanol**. CEIM. Madrid, p. 122. 2006.

GLUECKAUF, Eugen. Theory of chromatography. Part 10.—Formulæ for diffusion into spheres and their application to chromatography. **Transactions of the Faraday Society**, v. 51, p. 1540-1551, 1955.

GOPAL, Anand R.; KAMMEN, Daniel M. Molasses for ethanol: the economic and environmental impacts of a new pathway for the lifecycle greenhouse gas analysis of sugarcane ethanol. **Environmental Research Letters**, v. 4, n. 4, p. 044005, 2009.

GORBACH, A.; STEGMAIER, M.; EIGENBERGER, G. Measurement and modeling of water vapor adsorption on zeolite 4A—Equilibria and kinetics. **Adsorption**, v. 10, n. 1, p. 29-46, 2004.

HANGOS, Katalin.; CAMERON, Ian T. **Process modelling and model analysis**. Academic Press, 2001.

HENLEY, E. J., SEADER, J. D. **Operaciones de separación por etapas de equilibrios**. Barcelona: Reverte, 1990, 842 p.

HUANG, Hua-Jiang et al. A review of separation technologies in current and future biorefineries. **Separation and purification technology**, v. 62, n. 1, p. 1-21, 2008.

JACQUES, Kathryn Ann; LYONS, T. Pearse; KELSALL, Dave R. **The alcohol textbook: a reference for the beverage, fuel and industrial alcohol industries**. Nottingham University Press, 2003.

JASRA, R. V., CHOUDARY, N.V., BHAT, S.G.T. Separation of gases by pressure swing adsorption. **Sep. Sei. Tech.**, v.26, n.7, p.885-930, 1991.

KISS, Anton A.; DAVID, J.; SUSZWALAK, P. C. Enhanced bioethanol dehydration by extractive and azeotropic distillation in dividing-wall columns. **Separation and Purification Technology**, v. 86, p. 70-78, 2012.

KLEINÜBING, Sirlei Jaiana et al. Remoção de cádmio, chumbo e cobre utilizando zeólita natural clinoptilolita em coluna de leito fixo. 2006.

LEO, Daniel Michael. **Adsorption of water and ethanol vapors on 3A and 4A molecular sieve zeolites**. 2007. Tese de Doutorado. State University of New York at Buffalo.

LIMA, Urgel de Almeida; BASSO, Luiz Carlos; AMORIM, Henrique Vianna de. Produção de etanol. **Biotecnologia industrial: processos fermentativos e enzimáticos**, 2001.

MCCABE, Warren Lee; SMITH, Julian Cleveland; HARRIOTT, Peter. **Unit operations of chemical engineering**. New York: McGraw-Hill, 1993.

MEIRELLES, A. J. A. Expansão da produção de bioetanol e melhoria tecnológica da destilação alcoólica. In: **FAPESP. Workshop do Projeto Diretrizes de Políticas Publicas para a Agroindústria Canavieira do Estado de São Paulo: Produção de etanol. Lorena**. 2006.

MICHELLON, Ednaldo; SANTOS, Ana Aracelly Lima; RODRIGUES, Juliano Ricardo Alves. **Breve descrição do Proálcool e perspectivas futuras para o etanol produzido no Brasil**. 2008.

NEVES, Celia de Figueiredo Cordeiro et al. Desenvolvimento de uma instalação de separação de gases por adsorção e modelagem do processo. 2000.

NITTA, Tomoshige et al. An adsorption isotherm of multi-site occupancy model for homogeneous surface. **Journal of chemical engineering of Japan**, v. 17, n. 1, p. 39-45, 1984.

OLIVEIRA, Lucas Mendes et al. ESTUDO COMPARATIVO DAS DIFERENTES TECNOLOGIAS UTILIZADAS PARA PRODUÇÃO DE ETANOL?. **Geoambiente on-line**, n. 19, p. 01-23 pág., 2012.

PARKER R. G. R., R.L., Discrete Optimization. New York: Academic Press, 1988.

PERUZZO, Lucile Cecília et al. Influência de agentes auxiliares na adsorção de corantes de efluentes da indústria têxtil em colunas de leito fixo. 2003.

PRUKSATHORN, Pit; VITIDSANT, Tharapong. Production of pure ethanol from azeotropic solution by pressure swing adsorption. **Korean journal of chemical engineering**, v. 26, n. 4, p. 1106-1111, 2009.

RAIZEN. Etanol: Fatos e Mitos. **Tecnologia na produção de etanol**, 2011. Disponível em: <www.raizen.com>. Acesso em: 12 Fevereiro 2016.

RENUKA DO BRASIL. **Tecnologia - Peneira Molecular**, 2011. Disponível em: <www.renukadobrasil.com.br>. Acesso em: 15 Fevereiro 2016.

RUTHVEN, Douglas M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. John Wiley & Sons, 1984.

RUTHVEN, Douglas Morris; FAROOQ, Shamsuzzaman; KNAEBEL, Kent S. **Pressure swing adsorption**. New York: VCH publishers, 1994.

SANTIN, T. **A evolução da produção da cana-de-açúcar e do álcool combustível na região sudeste do Brasil de 1975 à 2005**. Maringá, 2006. 79 f. Monografia, Universidade Estadual de Maringá.

SEPÚLVEDA CUEVAS, Luisa Antonia et al. Adsorção de corantes em turfa de origem Magalhânica. 2011.

SILVA, E. P da. **A evolução da produção do álcool combustível e a região norte do Brasil de 1975 à 2005**. Maringá, 2006. 75 f. Monografia, Universidade Estadual de Maringá.

SILVA, Allison Gonçalves et al. Estudo da adsorção de n-parafinas em materiais microporosos utilizando leito fixo. 2008.

SIMO, Marian; BROWN, Christopher J.; HLAVACEK, Vladimir. Simulation of pressure swing adsorption in fuel ethanol production process. **Computers & Chemical Engineering**, v. 32, n. 7, p. 1635-1649, 2008.

SIRCAR, Shivaji; KUMAR, Ravi. Adiabatic adsorption of bulk binary gas mixtures. Analysis by constant pattern model. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 22, n. 2, p. 271-280, 1983.

SIVASHANMUGAM, Siddharth. **Comparison of commercial 3A zeolites for the ethanol-water separation using pressure swing adsorption**. State University of New York at Buffalo, 2009.

SUZUKI, Motoyuki et al. **Adsorption engineering**. Kodansha, 1990.

TEMKIN M. J.; PYZHEV, V. **Recent modifications to Langmuir isotherms**. Acta Physiochim USSR, v. 12, p. 217-222, 1940.

TEO, Wah Koon; RUTHVEN, Douglas M. Adsorption of water from aqueous ethanol using 3-Å molecular sieves. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 25, n. 1, p. 17-21, 1986.

TOTH, J. State equation of the solid-gas interface layers. **Acta chim. hung.**, v. 69, p. 311-328, 1971.

TREYBAL, Robert E. Mass transfer operations. **New York**, v. 466, 1980.

ULBER, Roland. **White biotechnology**. Springer, 2007.

VAN BEKKUM, Herman et al. **Introduction to zeolite science and practice**. Amsterdam: Elsevier, 1991.

WAKAO, N.; FUNAZKRI, T. Effect of fluid dispersion coefficients on particle-to-fluid mass transfer coefficients in packed beds: correlation of Sherwood numbers. **Chemical Engineering Science**, v. 33, n. 10, p. 1375-1384, 1978.

WILKIE, Ann C.; RIEDESEL, Kelly J.; OWENS, John M. Stillage characterization and anaerobic treatment of ethanol stillage from conventional and cellulosic feedstocks. **Biomass and Bioenergy**, v. 19, n. 2, p. 63-102, 2000.

7 APÊNDICE

Nesta seção serão apresentados os códigos do software GAMS para a modelagem da coluna de adsorção.

Código 1 – Modelo contendo apenas a equação de balanço material.

Set

```

j pontos de discretização na coordenada axial /1*101/
t pontos de discretização no tempo /1*101/;

```

```

SET SRES(j,t) NUMBER OF COLLOCATION EQUATIONS ;
SRES(j,t) = YES $ ( (ORD(j) > 3 and ord(t)>1) ) ;
SET init(j,t) NUMBER OF COLLOCATION EQUATIONS ;
init(j,t) = YES $ ( (ord(j) eq 1 and ord(t)>1) ) ;
SET p2(j,t) NUMBER OF COLLOCATION EQUATIONS ;
p2(j,t) = YES $ ( (ord(j) eq 2 and ord(t)>1) ) ;
SET p3(j,t) NUMBER OF COLLOCATION EQUATIONS;
p3(j,t) = YES $ ((ord(j) eq 3 and ord(t)>1));

```

Parameters

```

deltaz intervalo de discretização em z
deltat intervalo de discretização no tempo
alpha fator de simplificacao
e porosidade do leito
Dax coeficiente de dispersão axial
u velocidade superficial
rhos densidade do sólido
R constante universal dos gases
Temp temperatura de operação
P pressão de operação
qs concentração de saturação do sólido adsorvente
K0 constante da isoterma de Langmuir na temperatura de

```

referência

```

Q calor de adsorção
Temp0 temperatua de referência
K constante da isoterma de Langmuir
L comprimento do leito
ope tempo de operação;

```

```

e = 0.63;
Dax = 0.00113;
u = 0.7;
rhos = 729;
R = 8.31;
Temp = 440;
P = 379200;
qs = 10.6656;

```

```

L = 7.3;
ope = 345;
K0 = 0.0441765;
Q = 51900;
Temp0 = 323;
K = K0*exp[(Q/R)*((1/Temp)-(1/Temp0))];
deltaz = L/100;
deltat = ope/100;
alpha = (1-e)*rhos*R*Temp*qs*K;
*
  alpha = 271.7676;
Variables
  Y(j,t) fração molar da água na coluna
  z;

Equations
  mat(j,t)      equação para o balanço material
  cY1(j,t)      equação para a condição de contorno no eixo
de z=1
  cY2(j,t)      equação para a condição do eixo de z=2
  cY0(j,t)      equação para a condição inicial (t=0)
  cY3(j,t)      equação para a condição do eixo de z=3
  obj          função objetivo;

*quantidade de água na coluna em t = 0
cY0(j,t)$ord(t) eq 1).. Y(j,t) =e= 0;

*condicao de alimentacao da coluna
cY1(j,t)$init(j,t).. Y(j,t) =e= 0.182;

*equacao do balanço material para o ponto 2 em j
cY2(j,t)$p2(j,t).. [e + (alpha/((1 + K*P*Y(j,t))*(1 +
K*P*Y(j,t))))]*[(Y(j,t)-Y(j,t-1))/(deltat)] =e=
(e*Dax)*[(Y(j+1,t)-(2*Y(j,t))+Y(j-1,t))/(deltaz*deltaz)] -
u*[(Y(j+1,t)-Y(j-1,t))/(2*deltaz)];

*equacao do balanço material para o ponto 3 em j
cY3(j,t)$p3(j,t).. [e + (alpha/((1 + K*P*Y(j,t))*(1 +
K*P*Y(j,t))))]*[(Y(j,t)-Y(j,t-1))/(deltat)] =e=
(e*Dax)*[(Y(j+1,t)-2*Y(j,t)+Y(j-1,t))/(deltaz*deltaz)] - u*[(Y(j-
2,t)-4*Y(j-1,t)+3*Y(j,t))/(2*deltaz)];

*equacao do balanço material entre os pontos 4 e N+1, em (j,t)
mat(j,t)$SRES(j,t).. [e + (alpha/((1 + K*P*Y(j,t))*(1 +
K*P*Y(j,t))))]*[(Y(j,t)-Y(j,t-1))/(deltat)] =e=
(e*Dax)*[(2*Y(j,t)-5*Y(j-1,t)+4*Y(j-2,t)-Y(j-
3,t))/(deltaz*deltaz)] - u*[(Y(j-2,t)-4*Y(j-
1,t)+3*Y(j,t))/(2*deltaz)];

```

```
obj.. z =e= 1;
```

```
Model coluna /all/;
*Y.l('3',t) = 0.182;
```

```
option NLP = conopt3;
```

```
solve coluna using nlp maximizing z;
```

```
display Y.l,SRES,init,p2,z.l,alpha,deltaz,deltat,K;
```

Código 2 – Modelo contendo a equação de balanço material e equação de queda de pressão.

```
$OFFLISTING
```

```
SET
```

```
    i pontos de discretização em t /1*401/
    j pontos de discretização em z /1*11/;
```

```
SET init(i,j) NUMBER OF COLOCATION EQUATION;
    init(i,j) = YES $(ord(i) eq 1);
```

```
SET feed(i,j) NUMBER OF COLOCATION EQUATION;
    feed(i,j) = YES $((ord(j) eq 1) and ord(i)>1);
```

```
SET BM(i,j)    NUMBER OF COLOCATION EQUATION;
    BM(i,j) = YES $(ord(i)>1 and ord(j)>1);
```

```
PARAMETERS
```

```
    deltax intervalo de discretização em z
    deltata intervalo de discretização em t
    alpha parâmetro auxiliar de simplificação
    u velocidade superficial de fluido
    e porosidade do leito
    rhos densidade do leito
    qs quantidade de água na zeólita em saturação
    K constante da isoterma de Langmuir
    R constante dos gases ideais
    Temp temperatura de operação
```

Q calor de adsorção
 Temp0 temperatura de referência
 K0 constante da isoterma de Langmuir na temperatura de
 referência

L comprimento do leito
 ope tempo de operação
 GY0 função auxiliar em y0
 Dax coeficiente de dispersão axial
 beta parâmetro auxiliar de simplificação
 dp diâmetro da partícula
 mi viscosidade
 rhog densidade do gás
 eb porosidade do leito
 Rep Reynolds da partícula;

```

u = 0.7;
e = 0.63;
rhos = 729;
qs = 10.6656;
R = 8.31;
Temp = 440;
Q = 51900;
Temp0 = 323;
K0 = 0.0441765;
K = K0*exp[ (Q/R) * ((1/Temp) - (1/Temp0)) ];
alpha = (1-e)*rhos*R*Temp*qs*K;
L = 7.3;
deltaz = L/10;
ope = 3600;
deltat = ope/400;
GY0 = e+alpha/(1+K*379212*0.182);
*   deltat = deltat*(GY0/u);
*   ope = 10*deltat;
Dax = 0.001130;
dp = 0.003175;
rhog = 4.25;
mi = 1.26e-5;
eb = 0.4;
beta = [ ((1-eb)*rhog) / (eb*eb*eb*dp) ];
Rep = (rhog*dp*u) / (mi);

```

VARIABLES

Y(i,j) fração molar de água
 GY(i,j) função auxiliar
 z variável objetivo
 D2Y(i,j) derivada segunda
 P(i,j) pressão da coluna;

POSITIVE VARIABLE Y, GY;

EQUATIONS

Cinit(i,j) condição da fração molar em t = 0
 Y0A(i,j) condição da fração molar na alimentação -
 adsorção
 G(i,j) equação para a função auxiliar
 ED2Y(i,j) equação para o cálculo da derivada segunda
 C1D2Y(i,j) equação para o primeiro ponto da derivada
 segunda
 C2D2Y(i,j) equação para o último ponto da derivada
 segunda
 mat(i,j) equação para o balanço material
 OBJ equação objetivo
 EG(i,j) equação de Ergun para queda de pressão
 Pinit(i,j) pressão na condição inicial
 Pfeed(i,j) pressão na alimentação;

*condição inicial da coluna
 Cinit(i,j)\$init(i,j).. Y(i,j) =e= 0.000;
 Pinit(i,j)\$init(i,j).. P(i,j) =e= 379212;

*condição de alimentação da coluna
 Y0A(i,j)\$feed(i,j).. Y(i,j) =e= 0.182;
 Pfeed(i,j)\$feed(i,j).. P(i,j) =e= 379212;

*função auxiliar
 G(i,j).. GY(i,j) =e= e+alpha/(1+K*P(i,j)*Y(i,j));

*cálculo derivada segunda
 ED2Y(i,j)\$ (ord(j)>1 and ord(j)<101).. D2Y(i,j) =e= [Y(i,j+1)-
 2*Y(i,j)+Y(i,j-1)]/[deltaz*deltaz];

*cálculo C1 derivada segunda
 C1D2Y(i,j)\$ (ord(j) eq 1).. D2Y(i,j) =e= D2Y(i,j+1);

*cálculo C2 derivada segunda
 C2D2Y(i,j)\$ (ord(j) eq 101).. D2Y(i,j) =e= D2Y(i,j-1);

*cálculo da queda de pressão
 EG(i,j)\$BM(i,j).. -(P(i,j)-P(i,j-1))/deltaz =e= beta*u*u*[1.75 +
 ((150*(1-eb))/Rep)];

*cálculo do balanço material da coluna
 mat(i,j)\$BM(i,j)..
 Y(i,j) =e= [u*deltat*Y(i,j-1) + deltaz*deltat*Dax*D2Y(i,j) +
 deltaz*GY(i-1,j)*Y(i-1,j)]/[u*deltat + GY(i,j)*deltaz];

*função objetivo
 OBJ.. z =e= 1;

```

Model coluna /all/;

Y.l(i,j) = 0.000;
GY.l(i,j) = 100.0;
GY.lo(i,j) = 0.63;

option NLP = conopt3;
option iterlim = 100000;
option reslim = 100000;
option solprint = off;
option limcol = 0;
option limrow = 0;

solve coluna using nlp maximizing z;

display Y.l, P.l;

display deltaz, deltat, ope;

```

Código 3 – Modelo contendo a equação de balanço material, equação de queda de pressão e equação de variação de velocidade superficial.

```

$OFFLISTING

SET
    i pontos de discretização em t /1*201/
    j pontos de discretização em z /1*16/

SET init(i,j) NUMBER OF COLOCATION EQUATION;
    init(i,j) = YES $(ord(i) eq 1);

SET feed(i,j) NUMBER OF COLOCATION EQUATION;
    feed(i,j) = YES $((ord(j) eq 1) and ord(i)>1);

SET BM(i,j)    NUMBER OF COLOCATION EQUATION;
    BM(i,j) = YES $(ord(i)>1 and ord(j)>1);

```

PARAMETERS

```

deltaz intervalo de discretização em z
deltat intervalo de discretização em t
alpha parâmetro auxiliar de simplificação
e porosidade do leito
rhos densidade do leito
qs quantidade de água na zeólita em saturação
K constante da isoterma de Langmuir
R constante dos gases ideais
Temp temperatura de operação
Q calor de adsorção
Temp0 temperatura de referência
K0 constante da isoterma de Langmuir na temperatura de
referência
L comprimento do leito
ope tempo de operação
GY0 função auxiliar em y0
Dax coeficiente de dispersão axial
beta parâmetro auxiliar de simplificação
dp diâmetro da partícula
mi viscosidade
rhog densidade do gás
eb porosidade do leito
F vazão volumétrica de alimentação
A área transversal da coluna
pi número de pi
D diâmetro da coluna;
*   Rep Número de Reynolds;

e = 0.63;
rhos = 729;
qs = 10.6656;
R = 8.31;
Temp = 440;
Q = 51900;
Temp0 = 323;
K0 = 0.0441765;
K = K0*exp[ (Q/R) * ((1/Temp) - (1/Temp0)) ];
alpha = (1-e)*rhos*R*Temp*qs*K;
L = 7.3;
deltaz = L/15;
ope = 3600;
deltat = ope/200;
GY0 = e+(alpha/(1+(K*379212*0.182)));
*   deltat = deltat*(GY0/u);
*   ope = 10*deltat;
Dax = 0.001130;
dp = 0.003175;
rhog = 4.25;
mi = 1.26e-5;
eb = 0.4;

```

```

beta = [(1-eb)*rhog)/(eb*eb*eb*dp)];
F = 2.66;
D = 2.4;
pi = 4*arctan(1);
A = pi*((D*D)/4);
*   Rep = (rhog*dp*0.381)/mi;

```

VARIABLES

```

Y(i,j) fração molar de água
GY(i,j) função auxiliar
z variável objetivo
D2Y(i,j) derivada segunda
P(i,j) pressão da coluna
u(i,j) velocidade superficial
Rep(i,j) Reynolds da partícula
h(i,j) variável auxiliar;

```

POSITIVE VARIABLE Y, GY, u, P;

EQUATIONS

```

Cinit(i,j) condição da fração molar em t = 0
Y0(i,j) fração molar de água na alimentação
G(i,j) equação para a função auxiliar
ED2Y(i,j) equação para o cálculo da derivada segunda
C1D2Y(i,j) equação para o primeiro ponto da derivada
segunda
C2D2Y(i,j) equação para o último ponto da derivada
segunda
mat(i,j) equação para o balanço material
OBJ equação objetivo
EG(i,j) equação de Ergun para queda de pressão
Pinit(i,j) pressão na condição inicial
Pfeed(i,j) pressão na alimentação
Unit(i,j) condição da velocidade em t = 0
Ufeed(i,j) condição da velocidade na alimentação
Ueq(i,j) equação para a variação da velocidade
superficial
Erep(i,j) equação para o calculo de reynolds
Eh(i,j) equação para variável auxiliar;

```

*condição inicial da coluna

```

Cinit(i,j)$init(i,j).. Y(i,j) =e= 0.000;
Pinit(i,j)$init(i,j).. P(i,j) =e= 379212;
Unit(i,j)$init(i,j).. u(i,j) =e= F/A;

```

*condição de alimentação da coluna

```

Y0(i,j)$feed(i,j).. Y(i,j) =e= 0.182;
Pfeed(i,j)$feed(i,j).. P(i,j) =e= 379212;

```

```

Ufeed(i,j)$feed(i,j).. u(i,j) =e= F/A;

*função auxiliar
G(i,j).. GY(i,j) =e= e+[alpha/(1+(K*P(i,j)*Y(i,j)))]];

*cálculo derivada segunda
ED2Y(i,j)$ (ord(j)>1 and ord(j)<101).. D2Y(i,j) =e= [Y(i,j+1)-
2*Y(i,j)+Y(i,j-1)]/[deltaz*deltaz];

*cálculo C1 derivada segunda
C1D2Y(i,j)$ (ord(j) eq 1).. D2Y(i,j) =e= D2Y(i,j+1);

*cálculo C2 derivada segunda
C2D2Y(i,j)$ (ord(j) eq 101).. D2Y(i,j) =e= D2Y(i,j-1);

*cálculo do número de Reynolds
Erep(i,j).. Rep(i,j) =e= (rhog*dp*u(i,j))/(mi);

*cálculo de h
Eh(i,j).. h(i,j) =e= (K*P(i,j))/(1+(K*P(i,j)*Y(i,j)));

*cálculo para a variação da velocidade
Ueq(i,j)$BM(i,j).. (u(i,j)-u(i,j-1))/deltaz =e= -(1-
e)*rhos*qs*((R*Temp)/P(i,j))*[(h(i,j)*Y(i,j))-(h(i-1,j)*Y(i-
1,j))]/deltat];

*cálculo da queda de pressão
EG(i,j)$BM(i,j).. -(P(i,j)-P(i,j-1))/deltaz =e=
beta*u(i,j)*u(i,j)*[1.75 + ((150*(1-eb))/(Rep(i,j)))]];

*cálculo do balanço material da coluna
mat(i,j)$BM(i,j)..
Y(i,j) =e= [u(i,j)*deltat*Y(i,j-1) + deltaz*deltat*Dax*D2Y(i,j) +
deltaz*GY(i-1,j)*Y(i-1,j)]/[u(i,j)*deltat + GY(i,j)*deltaz];

*função objetivo
OBJ.. z =e= 1;

Model coluna /all/;

Rep.l(i,j) = 310.5704;

Y.l(i,j) = 0.000;

GY.l(i,j) = 2800;

GY.lo(i,j) = 0.63;

P.l(i,j) = 390000;

```

```

u.lo(i,j) = 0.3;
u.up(i,j) = 0.65;

coluna.workspace = 8000;

option NLP = conopt3;

option iterlim = 100000;

option reslim = 1000000;

option solprint = off;

option limcol = 0;

option limrow = 0;

solve coluna using nlp maximizing z;

display Y.l, P.l, u.l;

display deltaz, deltat, ope;

```

Código 4 – Modelo contendo a equação de balanço material, equação de queda de pressão, equação de variação de velocidade superficial e equação de quantidade de água adsorvida.

```

$OFFLISTING

SET
    i pontos de discretização em t /1*4001/
    j pontos de discretização em z /1*21/;

SET init(i,j) NUMBER OF COLOCATION EQUATION;
    init(i,j) = YES $(ord(i) eq 1);

SET feed(i,j) NUMBER OF COLOCATION EQUATION;
    feed(i,j) = YES $((ord(j) eq 1) and ord(i)>1);

SET BM(i,j)    NUMBER OF COLOCATION EQUATION;
    BM(i,j) = YES $(ord(i)>1 and ord(j)>1);

PARAMETERS

    deltaz intervalo de discretização em z
    deltat intervalo de discretização em t

```

```

alpha parâmetro auxiliar de simplificação
e porosidade do leito
rhos densidade do leito
qs quantidade de água na zeólita em saturação
K constante da isoterma de Langmuir
R constante dos gases ideais
Temp temperatura de operação
Calor calor de adsorção
Temp0 temperatura de referência
K0 constante da isoterma de Langmuir na temperatura de
referência
L comprimento do leito
ope tempo de operação
Dax coeficiente de dispersão axial
beta parâmetro auxiliar de simplificação
dp diâmetro da partícula
mi viscosidade
rhog densidade do gás
eb porosidade do leito
F vazão volumétrica de alimentação
A área transversal da coluna
pi número de pi
D diâmetro da coluna
ep porosidade da partícula
rhop densidade da partícula
Mab massa molecular da mistura
Kldf coeficiente de trans. massa;

e = 0.63;
rhos = 729;
qs = 10.6656;
R = 8.31;
Temp = 440;
Calor = 51900;
Temp0 = 323;
K0 = 0.0441765;
K = K0*exp[ (Calor/R) * ((1/Temp) - (1/Temp0)) ];
alpha = (1-e)*rhos*R*Temp;
L = 7.3;
deltaz = L/20;
*   ope = 25;
*   deltat = ope/10;
Dax = 0.001130;
*   Dax = 0;
dp = 0.003175;
rhog = 4.25;
mi = 1.26e-5;
eb = 0.4;
F = 1.33;
D = 2.4;
pi = 4*arctan(1);
A = pi*((D*D)/4);

```

```

ep = (e-eb)/(1-eb);
rhop = rhos/(1-eb);
Mab = 0.026;
deltat = (deltaz/(F/A))*e;
ope = 4000*deltat;
Kldf = 0.001768937;

```

VARIABLES

```

Y(i,j) fração molar de água
z variável objetivo
D2Y(i,j) derivada segunda
P(i,j) pressão da coluna
u(i,j) velocidade superficial
Rep(i,j) Reynolds da partícula
q(i,j) quantidade de água adsorvida
qe(i,j) quantidade de água adsorvida em equilíbrio;
*   Kldf(i,j) coeficiente do linear driving force
*   kf(i,j) coeficiente de transfência de massa externa
*   Dv(i,j) coeficiente de difusão molecular
*   Re(i,j) número de Reynolds da coluna;

```

```

POSITIVE VARIABLE Y, P, u, Rep;
*, u, P, Rep, Dv, Kldf;

```

EQUATIONS

```

Cinit(i,j) condição da fração molar em t = 0
Y0(i,j) fração molar de água na alimentação
ED2Y(i,j) equação para o cálculo da derivada segunda
C1D2Y(i,j) equação para o primeiro ponto da derivada
segunda
C2D2Y(i,j) equação para o último ponto da derivada
segunda
mat(i,j) equação para o balanço material
OBJ equação objetivo
EG(i,j) equação de Ergun para queda de pressão
Pinit(i,j) pressão na condição inicial
Pfeed(i,j) pressão na alimentação
Unit(i,j) condição da velocidade em t = 0
Ufeed(i,j) condição da velocidade na alimentação
Ueq(i,j) equação para a variação da velocidade
superficial
Erep(i,j) equação para o calculo de reynolds
*   EDv(i,j) equação para o coeficiente de difusão molecular
*   Ekf(i,j) equação para o coeficiente de transferência de
massa externo
*   Ekldf(i,j) equação para o linear driving force
EQue(i,j) equação para a quantidade adsorvida em
equilíbrio

```

```

EQ(i,j) equação para a quantidade adsorvida
Qinit(i,j) condição inicial para a quantidade adsorvida;
*   Ere(i,j) equação para o Reynolds da coluna;

*condição inicial da coluna
Cinit(i,j)$init(i,j).. Y(i,j) =e= 0.000;
Pinit(i,j)$init(i,j).. P(i,j) =e= 379212;
Uinit(i,j)$init(i,j).. u(i,j) =e= F/A;
Qinit(i,j)$init(i,j).. q(i,j) =e= 0;

*condição de alimentação da coluna
Y0(i,j)$feed(i,j).. Y(i,j) =e= 0.182;
Pfeed(i,j)$feed(i,j).. P(i,j) =e= 379212;
Ufeed(i,j)$feed(i,j).. u(i,j) =e= F/A;

*cálculo derivada segunda
ED2Y(i,j)$ (ord(j)>1 and ord(j)<21).. D2Y(i,j) =e= [Y(i,j+1)-
2*Y(i,j)+Y(i,j-1)]/[deltaz*deltaz];

*cálculo CC1 derivada segunda
C1D2Y(i,j)$ (ord(j) eq 1).. D2Y(i,j) =e= D2Y(i,j+1);

*cálculo CC2 derivada segunda
C2D2Y(i,j)$ (ord(j) eq 21).. D2Y(i,j) =e= D2Y(i,j-1);

*cálculo do número de Reynolds da partícula
Erep(i,j).. Rep(i,j) =e= (rhog*dp*u(i,j))/(mi);

*cálculo do número de Reynolds
*Ere(i,j).. Re(i,j) =e= (rhog*D*u(i,j))/(mi);

*cálculo coeficiente de difusão molecular
*EDv(i,j).. Dv(i,j) =e=
[0.00143*(Temp**(1.75))]/[35.2*P(i,j)*(Mab**(1/2))];

*cálculo do coeficiente de transferência de massa externo
*Ekf(i,j).. kf(i,j) =e=
[(2*Dv(i,j))+1.1*((Re(i,j))**(3/5))*(mi**(1/3))*(Dv(i,j)**(2/3))]
]/dp;

*cálculo do linear driving force
*EKldf(i,j).. Kldf(i,j) =e= 1/{[(dp/2)/(3*kf(i,j))] +
(1/(3*ep))]*[(qs*K*rhop*R*Temp)/(1+(K*P(i,j)*Y(i,j)))]};
*EKldf(i,j).. Kldf(i,j) =e= [3*(e-
eb)*(1+(K*Y(i,j)*P(i,j)))]/[rhos*R*Temp*qs*K];
*EKldf(i,j).. Kldf(i,j) =e= 0.001768937;

*cálculo quantidade adsorveida equilibrio

```

```

EQe(i,j).. qe(i,j) =e=
qs*[(K*P(i,j)*Y(i,j))/(1+(K*P(i,j)*Y(i,j)))]];

*cálculo da quantidade adsorvida
EQ(i,j)$BM(i,j).. q(i,j) =e= qe(i,j) - [(1/(Kldf))*((q(i,j)-q(i-
1,j))/deltat)];

*cálculo para a variação da velocidade
Ueq(i,j)$BM(i,j).. u(i,j) =e= u(i,j-1) -
[((alpha*deltaz)/(P(i,j)*deltat))*(q(i,j)-q(i-1,j))];

*cálculo da queda de pressão
EG(i,j)$BM(i,j).. P(i,j) =e= P(i,j-1) - [deltaz*((1-
eb)/(eb*eb*eb))*(1.75+((150*(1-eb))/(Rep(i,j)+1e-
8)))*((rhog*u(i,j)*u(i,j))/dp)];

*cálculo do balanço material da coluna
mat(i,j)$BM(i,j)..
Y(i,j) =e= [(deltaz*deltat*e*D2Y(i,j)) + (deltat*u(i,j)*Y(i,j-1))
- ((alpha*deltaz*(q(i,j)-q(i-1,j)))/P(i,j)) + (deltaz*Y(i-
1,j))]/[deltaz + (deltat*u(i,j)) - ((alpha*deltaz*(q(i,j)-q(i-
1,j)))/P(i,j))];

*função objetivo
OBJ.. z =e= 1;

Model coluna /all/;

*Dv.l(i,j) = 8.9e-7;

*Dv.lo(i,j) = 6.2e-15;

*Dv.up(i,j) = 1.1e-1;

Rep.l(i,j) = 3.2e2;

*Rep.lo(i,j) = 2e2;

*Rep.up(i,j) = 4.5e2;

*Re.l(i,j) = 2e5;

*Re.lo(i,j) = 1.5e5;

*Re.up(i,j) = 3.2e5;

*kf.l(i,j) = 1.3;

*kf.lo(i,j) = 0.8;

```

```
*kf.up(i,j) = 1.7;
*kldf.l(i,j) = 9.4e-5;
*kldf.lo(i,j) = 0;
*kldf.up(i,j) = 1.3e8;
qe.l(i,j) = 1e-15;
*qe.lo(i,j) = -1;
*qe.up(i,j) = 10.5;
q.l(i,j) = 1e-8;
*q.lo(i,j) = 1e-8;
*q.up(i,j) = 1e-8;
Y.l(i,j) = 0;
*Y.lo(i,j) = 0;
Y.up(i,j) = 0.2;
P.l(i,j) = 380000;
*P.up(i,j) = 390000;
*P.lo(i,j) = 280000;
u.l(i,j) = 0.3;
*u.up(i,j) = 0.5;
*u.lo(i,j) = 0.1;

coluna.workspace = 16000;

option NLP = conopt3;

*$onecho > ipopt.opt
*mumps_mem_percent 2000
*$offecho

*coluna.OptFile = 1;

*option mumps_mem_percent = 20000;

option iterlim = 100000;
```

```

option reslim = 1000000;

option solprint = off;

option limcol = 0;

option limrow = 0;

solve coluna using nlp maximizing z;

display Y.l, P.l, u.l, q.l;

display deltaz, deltat, ope;

execute_unload "resultsq.gdx" q.l

execute 'gdxrw.exe resultsq.gdx var=q.l'

execute_unload "resultsY.gdx" Y.l

execute 'gdxrw.exe resultsY.gdx var=Y.l'

execute_unload "resultsu.gdx" u.l

execute 'gdxrw.exe resultsu.gdx var=u.l'

execute_unload "resultsP.gdx" P.l

execute 'gdxrw.exe resultsP.gdx var=P.l'

```

Código 5 – Modelo completo com a equação para o cálculo do coeficiente de transferência de massa.

```

$OFFLISTING

SET
    i pontos de discretização em t /1*2001/
    j pontos de discretização em z /1*11/;

SET init(i,j) NUMBER OF COLOCATION EQUATION;
    init(i,j) = YES $(ord(i) eq 1);

SET feed(i,j) NUMBER OF COLOCATION EQUATION;
    feed(i,j) = YES $((ord(j) eq 1) and ord(i)>1);

SET BM(i,j)    NUMBER OF COLOCATION EQUATION;
    BM(i,j) = YES $(ord(i)>1 and ord(j)>1);

```

PARAMETERS

```

deltaz intervalo de discretização em z
deltat intervalo de discretização em t
alpha parâmetro auxiliar de simplificação
e porosidade do leito
rhos densidade do leito
qs quantidade de água na zeólita em saturação
K constante da isoterma de Langmuir
R constante dos gases ideais
Temp temperatura de operação
Calor calor de adsorção
Temp0 temperatura de referência
K0 constante da isoterma de Langmuir na temperatura de
referência
L comprimento do leito
ope tempo de operação
Dax coeficiente de dispersão axial
beta parâmetro auxiliar de simplificação
dp diâmetro da partícula
mi viscosidade
rhog densidade do gás
eb porosidade do leito
F vazão volumétrica de alimentação
A área transversal da coluna
pi número de pi
D diâmetro da coluna
ep porosidade da partícula
rhop densidade da partícula
Mab massa molecular da mistura;
*   Kldf coeficiente do linear driving force;

e = 0.63;
rhos = 729;
qs = 10.6656;
R = 8.31;
Temp = 440;
Calor = 51900;
Temp0 = 323;
K0 = 0.0441765;
K = K0*exp[(Calor/R)*((1/440)-(1/Temp0))];
alpha = (1-e)*rhos*R^440;
L = 7.3;
deltaz = L/10;
ope = 4000;
deltat = ope/2000;
Dax = 0.001130;
*   Dax = 0;
dp = 3.17e-3;
rhog = 4.25;

```

```

mi = 1.26e-5;
eb = 0.4;
F = 1.33;
D = 2.4;
pi = 4*arctan(1);
A = pi*((D*D)/4);
ep = (e-eb)/(1-eb);
rhop = rhos/(1-eb);
Mab = 26;
*   deltat = 5*([deltaz/(F/A)]*[e]);
*   ope = 2000*deltat;
*   Kldf = 6e-2;
*   Kldf = 1;

```

VARIABLES

```

Y(i,j) fração molar de água
z variável objetivo
D2Y(i,j) derivada segunda
P(i,j) pressão da coluna
u(i,j) velocidade superficial
Rep(i,j) Reynolds da partícula
q(i,j) quantidade de água adsorvida
qe(i,j) quantidade de água adsorvida em equilíbrio
mh2o(i) massa de água na coluna
intf(i,j) função integral fluida
inta(i,j) função integral adsorvida
Kldf(i,j) coeficiente do linear driving force;
*   dp diâmetro da partícula adsorvente
*   Temp temperatura de operação;
*   kf(i,j) coeficiente de transfência de massa externa
*   Dv(i,j) coeficiente de difusão molecular
*   Re(i,j) número de Reynolds da coluna;

```

POSITIVE VARIABLE Y, P, u, Rep;

*, u, P, Rep, Dv, Kldf;

EQUATIONS

```

Cinit(i,j) condição da fração molar em t = 0
Y0(i,j) fração molar de água na alimentação
ED2Y(i,j) equação para o cálculo da derivada segunda
C1D2Y(i,j) equação para o primeiro ponto da derivada
segunda
C2D2Y(i,j) equação para o último ponto da derivada
segunda
mat(i,j) equação para o balanço material
OBJ equação objetivo
EG(i,j) equação de Ergun para queda de pressão
Pinit(i,j) pressão na condição inicial

```

```

    Pfeed(i,j) pressão na alimentação
    Uinit(i,j) condição da velocidade em t = 0
    Ufeed(i,j) condição da velocidade na alimentação
    Ueq(i,j) equação para a variação da velocidade
superficial
    Erep(i,j) equação para o calculo de reynolds
*    EDv(i,j) equação para o coeficiente de difusão molecular
*    Ekf(i,j) equação para o coeficiente de transferência de
massa externo
    Ekldf(i,j) equação para o linear driving force
    EQe(i,j) equação para a quantidade adsorvida em
equilibrio
    EQ(i,j) equação para a quantidade adsorvida
    Qinit(i,j) condição inicial para a quantidade adsorvida
    Emh2o(i) equação para o balanço de agua na coluna
    Eintf(i,j) equação para a função integral fluida;
*    Einta(i,j) equação para a função integral adsorvida;
*    Ere(i,j) equação para o Reynolds da coluna;

*condição inicial da coluna
Cinit(i,j)$init(i,j).. Y(i,j) =e= 0.000;
Pinit(i,j)$init(i,j).. P(i,j) =e= 379212;
Uinit(i,j)$init(i,j).. u(i,j) =e= 0.5;
Qinit(i,j)$init(i,j).. q(i,j) =e= 0;

*condição de alimentação da coluna
Y0(i,j)$feed(i,j).. Y(i,j) =e= 0.182;
Pfeed(i,j)$feed(i,j).. P(i,j) =e= 379212;
Ufeed(i,j)$feed(i,j).. u(i,j) =e= 0.5;

*cálculo derivada segunda
ED2Y(i,j)$ (ord(j)>1 and ord(j)<11).. D2Y(i,j) =e= [Y(i,j+1)-
2*Y(i,j)+Y(i,j-1)]/[deltaz*deltaz];

*cálculo CC1 derivada segunda
C1D2Y(i,j)$ (ord(j) eq 1).. D2Y(i,j) =e= D2Y(i,j+1);

*cálculo CC2 derivada segunda
C2D2Y(i,j)$ (ord(j) eq 11).. D2Y(i,j) =e= D2Y(i,j-1);

*cálculo do número de Reynolds da partícula
Erep(i,j).. Rep(i,j) =e= (rhog*dp*u(i,j))/(mi);

*cálculo do número de Reynolds
*Ere(i,j).. Re(i,j) =e= (rhog*D*u(i,j))/(mi);

*cálculo coeficiente de difusão molecular

```

```

*EDv(i,j).. Dv(i,j) =e=
[0.00143*(Temp**(1.75))]/[35.2*P(i,j)*(Mab**(1/2))];

*cálculo do coeficiente de transferência de massa externo
*Ekf(i,j).. kf(i,j) =e=
[(2*Dv(i,j))+(1.1*(Re(i,j))**(3/5))*(mi**(1/3))*(Dv(i,j)**(2/3))]
]/dp;

*cálculo do linear driving force
*EKldf(i,j).. Kldf(i,j) =e= 1/[(dp/3.95e-1)+((dp*dp)/6.216e-
5)]*(3.12e4*qs*Temp*K)/(1+(K*P(i,j)*Y(i,j)));
*EKldf(i,j).. Kldf(i,j) =e= [3*(e-
eb)*(1+(K*Y(i,j)*P(i,j)))]/[rhos*R*Temp*qs*K];
EKldf(i,j).. Kldf(i,j) =e= 1/[(dp/3.95e-1)+((dp*dp)/6.216e-
5)]*4.57*Temp};

*cálculo quantidade adsorveida equilibrio
EQe(i,j).. qe(i,j) =e=
qs*[(K*P(i,j)*Y(i,j))/(1+(K*P(i,j)*Y(i,j)))]];

*cálculo da quantidade adsorvida
EQ(i,j)$BM(i,j).. q(i,j) =e= qe(i,j) - [(1/(Kldf(i,j)))*((q(i,j)-
q(i-1,j))/deltat)];

*cálculo para a variação da velocidade
Ueq(i,j)$BM(i,j).. u(i,j) =e= u(i,j-1) -
[((alpha*deltaz)/(P(i,j)*deltat))*(q(i,j)-q(i-1,j))];

*cálculo da queda de pressão
EG(i,j)$BM(i,j).. P(i,j) =e= P(i,j-1) - [deltaz*((1-
eb)/(eb*eb*eb))*(1.75+((150*(1-eb))/(Rep(i,j)+1e-
8)))*((rhog*u(i,j)*u(i,j))/dp)];

*cálculo do balanço material da coluna
mat(i,j)$BM(i,j)..
Y(i,j) =e= [(deltaz*deltat*e*D2Y(i,j)) + (deltat*u(i,j)*Y(i,j-1))
- ((alpha*deltaz*(q(i,j)-q(i-1,j)))/P(i,j)) + (deltaz*Y(i-
1,j))]/[deltaz + (deltat*u(i,j)) - ((alpha*deltaz*(q(i,j)-q(i-
1,j)))/P(i,j))];

*função objetivo
OBJ.. z =e= 1;

Model coluna /all/;

*Temp.l = 440;

*Temp.up = 500;

*Temp.lo = 350;

```

```
*dp.l = 3.17e-3;
*dp.lo = 2.5e-3;
*dp.up = 5e-3;
Rep.l(i,j) = 3.2e2;
Kldf.l(i,j) = 1e-3;
*Kldf.up(i,j) = 0.5;
*Kldf.lo(i,j) = 1e-5;
*Rep.lo(i,j) = 0;
*Rep.up(i,j) = 4e4;
qe.l(i,j) = 1e-15;
*qe.lo(i,j) = 1e-20;
qe.up(i,j) = 11;
q.l(i,j) = 1e-8;
*q.lo(i,j) = 1e-15;
q.up(i,j) = 11;
Y.l(i,j) = 1e-15;
*Y.lo(i,j) = 1e-20;
Y.up(i,j) = 1;
P.l(i,j) = 370000;
P.up(i,j) = 400000;
P.lo(i,j) = 200000;
u.l(i,j) = 0.5;
u.up(i,j) = 3.0;
u.lo(i,j) = 1e-3;
coluna.workspace = 16000;
option NLP = conopt3;
```

```
*$onecho > ipopt.opt
*mumps_mem_percent 30000
*$offecho

*coluna.OptFile = 1;

*option mumps_mem_percent = 20000;

option iterlim = 100000;

option reslim = 1000000;

option solprint = off;

option limcol = 0;

option limrow = 0;

option decimals = 6;

solve coluna using nlp maximizing z;

display Y.l, P.l, u.l, q.l, Kldf.l;
* dp.l, Temp.l;
*intf.l, inta.l, mh2o.l, Kldf.l;

display deltaz, deltat, ope;

execute_unload "resultsq.gdx" q.l
execute 'gdxxrw.exe resultsq.gdx var=q.l'
execute_unload "resultsY.gdx" Y.l
execute 'gdxxrw.exe resultsY.gdx var=Y.l'
execute_unload "resultsu.gdx" u.l
execute 'gdxxrw.exe resultsu.gdx var=u.l'
execute_unload "resultsP.gdx" P.l
execute 'gdxxrw.exe resultsP.gdx var=P.l'
execute_unload "resultsmh2o.gdx" mh2o.l
execute 'gdxxrw.exe resultsmh2o.gdx var=mh2o.l'
execute_unload "resultskldf.gdx" Kldf.l
```

```
execute 'gdxrw.exe resultskldf.gdx var=Kldf.1'
```

```
*execute_unload "resultskf.gdx" kf.1
```

```
*execute 'gdxrw.exe resultskf.gdx var=kf.1'
```

Código 5 – Modelo completo com a função objetivo de otimização.

```
$OFFLISTING
```

```
SET
```

```
    i pontos de discretização em t /1*2001/
```

```
    j pontos de discretização em z /1*11/;
```

```
SET init(i,j) NUMBER OF COLOCATION EQUATION;
```

```
    init(i,j) = YES $(ord(i) eq 1);
```

```
SET feed(i,j) NUMBER OF COLOCATION EQUATION;
```

```
    feed(i,j) = YES $((ord(j) eq 1) and ord(i)>1);
```

```
SET BM(i,j)    NUMBER OF COLOCATION EQUATION;
```

```
    BM(i,j) = YES $(ord(i)>1 and ord(j)>1);
```

```
PARAMETERS
```

```
    deltaz intervalo de discretização em z
```

```
    deltat intervalo de discretização em t
```

```
    alpha parâmetro auxiliar de simplificação
```

```
    e porosidade do leito
```

```
    rhos densidade do leito
```

```
    qs quantidade de água na zeólita em saturação
```

```
    K constante da isoterma de Langmuir
```

```
    R constante dos gases ideais
```

```
    Temp temperatura de operação
```

```
    Calor calor de adsorção
```

```
    Temp0 temperatura de referência
```

```
    K0 constante da isoterma de Langmuir na temperatura de
```

```
referência
```

```
    L comprimento do leito
```

```
    ope tempo de operação
```

```
    Dax coeficiente de dispersão axial
```

```
    beta parâmetro auxiliar de simplificação
```

```
    dp diâmetro da partícula
```

```
    mi viscosidade
```

```
    rhog densidade do gás
```

```
    eb porosidade do leito
```

```
    F vazão volumétrica de alimentação
```

```
    A área transversal da coluna
```

```

pi número de pi
D diâmetro da coluna
ep porosidade da partícula
rhop densidade da partícula
Mab massa molecular da mistura;
*   Kldf coeficiente do linear driving force;

e = 0.63;
rhos = 729;
qs = 10.6656;
R = 8.31;
Temp = 440;
Calor = 51900;
Temp0 = 323;
K0 = 0.0441765;
K = K0*exp[(Calor/R)*((1/440)-(1/Temp0))];
alpha = (1-e)*rhos*R*440;
L = 7.3;
deltaz = L/10;
ope = 4000;
deltat = ope/2000;
Dax = 0.001130;
*   Dax = 0;
dp = 3.17e-3;
rhog = 4.25;
mi = 1.26e-5;
eb = 0.4;
F = 1.33;
D = 2.4;
pi = 4*arctan(1);
A = pi*((D*D)/4);
ep = (e-eb)/(1-eb);
rhop = rhos/(1-eb);
Mab = 26;
*   deltat = 5*([deltaz/(F/A)]*[e]);
*   ope = 2000*deltat;
*   Kldf = 6e-2;
*   Kldf = 1;

```

VARIABLES

```

Y(i,j) fração molar de água
z variável objetivo
D2Y(i,j) derivada segunda
P(i,j) pressão da coluna
u(i,j) velocidade superficial
Rep(i,j) Reynolds da partícula
q(i,j) quantidade de água adsorvida
qe(i,j) quantidade de água adsorvida em equilíbrio
mh2o(i) massa de água na coluna
intf(i,j) função integral fluida
inta(i,j) função integral adsorvida

```

```

Kldf(i,j) coeficiente do linear driving force;
*
dp diâmetro da partícula adsorvente
*
Temp temperatura de operação;
*
kf(i,j) coeficiente de transfência de massa externa
*
Dv(i,j) coeficiente de difusão molecular
*
Re(i,j) número de Reynolds da coluna;

POSITIVE VARIABLE Y, P, u, Rep;
*, u, P, Rep, Dv, Kldf;

EQUATIONS

Cinit(i,j) condição da fração molar em t = 0
Y0(i,j) fração molar de água na alimentação
ED2Y(i,j) equação para o cálculo da derivada segunda
segunda
C1D2Y(i,j) equação para o primeiro ponto da derivada
segunda
C2D2Y(i,j) equação para o último ponto da derivada
segunda
mat(i,j) equação para o balanço material
OBJ equação objetivo
EG(i,j) equação de Ergun para queda de pressão
Pinit(i,j) pressão na condição inicial
Pfeed(i,j) pressão na alimentação
Unit(i,j) condição da velocidade em t = 0
Ufeed(i,j) condição da velocidade na alimentação
Ueq(i,j) equação para a variação da velocidade
superficial
Erep(i,j) equação para o calculo de reynolds
*
EDv(i,j) equação para o coeficiente de difusão molecular
*
Ekf(i,j) equação para o coeficiente de transferência de
massa externo
Ekldf(i,j) equação para o linear driving force
EQe(i,j) equação para a quantidade adsorvida em
equilibrio
EQ(i,j) equação para a quantidade adsorvida
Qinit(i,j) condição inicial para a quantidade adsorvida
Emh2o(i) equação para o balanço de agua na coluna
Eintf(i,j) equação para a função integral fluida;
*
Einta(i,j) equação para a função integral adsorvida;
*
Ere(i,j) equação para o Reynolds da coluna;

*condição inicial da coluna
Cinit(i,j)$init(i,j).. Y(i,j) =e= 0.000;
Pinit(i,j)$init(i,j).. P(i,j) =e= 379212;
Unit(i,j)$init(i,j).. u(i,j) =e= 0.5;
Qinit(i,j)$init(i,j).. q(i,j) =e= 0;

```

```

*condição de alimentação da coluna
Y0(i,j)$feed(i,j).. Y(i,j) =e= 0.182;
Pfeed(i,j)$feed(i,j).. P(i,j) =e= 379212;
Ufeed(i,j)$feed(i,j).. u(i,j) =e= 0.5;

*cálculo derivada segunda
ED2Y(i,j)$ (ord(j)>1 and ord(j)<11).. D2Y(i,j) =e= [Y(i,j+1)-
2*Y(i,j)+Y(i,j-1)]/[deltaz*deltaz];

*cálculo CC1 derivada segunda
C1D2Y(i,j)$ (ord(j) eq 1).. D2Y(i,j) =e= D2Y(i,j+1);

*cálculo CC2 derivada segunda
C2D2Y(i,j)$ (ord(j) eq 11).. D2Y(i,j) =e= D2Y(i,j-1);

*cálculo do número de Reynolds da partícula
Erep(i,j).. Rep(i,j) =e= (rhog*dp*u(i,j))/(mi);

*cálculo do número de Reynolds
*Ere(i,j).. Re(i,j) =e= (rhog*D*u(i,j))/(mi);

*cálculo coeficiente de difusão molecular
*EDv(i,j).. Dv(i,j) =e=
[0.00143*(Temp**(1.75))]/[35.2*P(i,j)*(Mab**(1/2))];

*cálculo do coeficiente de transferência de massa externo
*Ekf(i,j).. kf(i,j) =e=
[(2*Dv(i,j))+1.1*((Re(i,j))**(3/5))*(mi**(1/3))*(Dv(i,j)**(2/3))]
]/dp;

*cálculo do linear driving force
*EKldf(i,j).. Kldf(i,j) =e= 1/{[(dp/3.95e-1)+((dp*dp)/6.216e-
5)]*[(3.12e4*qs*Temp*K)/(1+(K*P(i,j)*Y(i,j)))]};
*EKldf(i,j).. Kldf(i,j) =e= [3*(e-
eb)*(1+(K*Y(i,j)*P(i,j)))]/[rhos*R*Temp*qs*K];
EKldf(i,j).. Kldf(i,j) =e= 1/{[(dp/3.95e-1)+((dp*dp)/6.216e-
5)]*4.57*Temp};

*cálculo quantidade adsorveida equilibrio
EQe(i,j).. qe(i,j) =e=
qs*[(K*P(i,j)*Y(i,j))/(1+(K*P(i,j)*Y(i,j)))]};

*cálculo da quantidade adsorvida
EQ(i,j)$BM(i,j).. q(i,j) =e= qe(i,j) - [(1/(Kldf(i,j)))*((q(i,j)-
q(i-1,j))/deltat)];

*cálculo para a variação da velocidade
Ueq(i,j)$BM(i,j).. u(i,j) =e= u(i,j-1) -
[((alpha*deltaz)/(P(i,j)*deltat))*(q(i,j)-q(i-1,j))];

```

```

*cálculo da queda de pressão
EG(i,j)$BM(i,j).. P(i,j) =e= P(i,j-1) - [deltaz*((1-
eb)/(eb*eb*eb))*(1.75+((150*(1-eb))/(Rep(i,j)+1e-
8)))*(rhog*u(i,j)*u(i,j))/dp)];

*cálculo do balanço material da coluna
mat(i,j)$BM(i,j)..
Y(i,j) =e= [(deltaz*deltat*e*D2Y(i,j)) + (deltat*u(i,j)*Y(i,j-1))
- ((alpha*deltaz*(q(i,j)-q(i-1,j)))/P(i,j)) + (deltaz*Y(i-
1,j))]/[deltaz + (deltat*u(i,j)) - ((alpha*deltaz*(q(i,j)-q(i-
1,j)))/P(i,j))];

*calculo função integral
Eintf(i,j).. intf(i,j) =e= (eb*(P(i,j)/(R*Temp))*Y(i,j))+((1-
eb)*q(i,j));

*Einta(i,j).. inta(i,j) =e= (1-eb)*q(i,j);

*calculo do balanço de água na coluna
Emh2o(i).. mh2o(i) =e= (deltaz/2)*[sum(j$(ord(j)>1), (intf(i,j-
1)+intf(i,j)))]];

*função objetivo
OBJ.. z =e= mh2o('625');

Model coluna /all/;

*Temp.l = 440;

*Temp.up = 500;

*Temp.lo = 350;

*dp.l = 3.17e-3;

*dp.lo = 2.5e-3;

*dp.up = 5e-3;

Rep.l(i,j) = 3.2e2;

Kldf.l(i,j) = 1e-3;

*Kldf.up(i,j) = 0.5;

*Kldf.lo(i,j) = 1e-5;

```

```
*Rep.lo(i,j) = 0;
*Rep.up(i,j) = 4e4;
qe.l(i,j) = 1e-15;
*qe.lo(i,j) = 1e-20;
qe.up(i,j) = 11;
q.l(i,j) = 1e-8;
*q.lo(i,j) = 1e-15;
q.up(i,j) = 11;
Y.l(i,j) = 1e-15;
*Y.lo(i,j) = 1e-20;
Y.up(i,j) = 1;
P.l(i,j) = 370000;
P.up(i,j) = 400000;
P.lo(i,j) = 200000;
u.l(i,j) = 0.5;
u.up(i,j) = 3.0;
u.lo(i,j) = 1e-3;
coluna.workspace = 16000;
option NLP = conopt3;
*$onecho > ipopt.opt
*mumps_mem_percent 30000
*$offecho
*coluna.OptFile = 1;
*option mumps_mem_percent = 20000;
option iterlim = 100000;
option reslim = 1000000;
option solprint = off;
```

```
option limcol = 0;

option limrow = 0;

option decimals = 6;

solve coluna using nlp maximizing z;

display Y.1, P.1, u.1, q.1, Kldf.1;
* dp.1, Temp.1;
*intf.1, inta.1, mh2o.1, Kldf.1;

display deltaz, deltat, ope;

execute_unload "resultsq.gdx" q.1

execute 'gdxxrw.exe resultsq.gdx var=q.1'

execute_unload "resultsY.gdx" Y.1

execute 'gdxxrw.exe resultsY.gdx var=Y.1'

execute_unload "resultsu.gdx" u.1

execute 'gdxxrw.exe resultsu.gdx var=u.1'

execute_unload "resultsP.gdx" P.1

execute 'gdxxrw.exe resultsP.gdx var=P.1'

execute_unload "resultsmh2o.gdx" mh2o.1

execute 'gdxxrw.exe resultsmh2o.gdx var=mh2o.1'

execute_unload "resultskldf.gdx" Kldf.1

execute 'gdxxrw.exe resultskldf.gdx var=Kldf.1'

*execute_unload "resultskf.gdx" kf.1

*execute 'gdxxrw.exe resultskf.gdx var=kf.1'
```