

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS – UNICAMP
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÕES DE UM SIMULADOR
DINÂMICO PARA PROCESSOS DE ADSORÇÃO EM
LEITO MÓVEL SIMULADO**

B C

Autor: Sérgio Bello Neves

Orientador: Prof. Dr. Sergio Persio Ravagnani

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de
Engenharia Química como parte dos requisitos
exigidos para a obtenção do título de Doutor em
Engenharia Química

CAMPINAS – SÃO PAULO

Julho / 2000

UNIDADE	CPD
N.º CHAMADA:	T/ UNICAMP
	N414d
V.	Ex.
TOMBO BC/	44924
PROC.	16-392101
C	☐
D	☒
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	26/06/01
N.º CPD	

CM00157808-1

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

N414d Neves, Sérgio Bello
Desenvolvimento e aplicações de um simulador dinâmico para processos de adsorção em leito móvel simulado / Sérgio Bello Neves. --Campinas, SP: [s.n.], 2000.

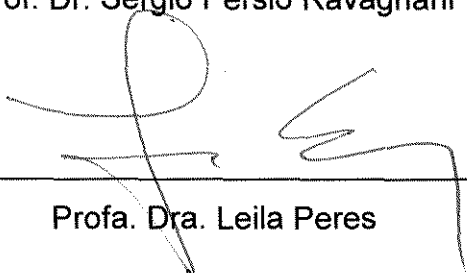
Orientador: Sérgio Pérsio Ravagnani.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Adsorção. 2. Modelos matemáticos. 3. Simulação (Computadores). 4. Separação (Tecnologia). I. Ravagnani, Sérgio Pérsio. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Tese de Doutorado defendida por Sergio Bello Neves e aprovada em 06 de Julho de 2000 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof. Dr. Sergio Persio Ravagnani



Profa. Dra. Leila Peres



Prof. Dr. Wagner dos Santos Oliveira

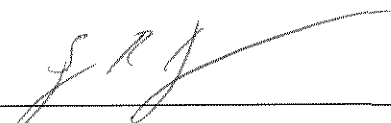


Prof. Dr. Claudio Augusto Oller do Nascimento



Prof. Dr. Francisco Maugeri Filho

Esta versão corresponde à redação final da Tese de Doutorado defendida pelo aluno Sergio Bello Neves e aprovada pela Banca Examinadora em 06 de julho de 2000.



Prof. Dr. Sergio Persio Ravagnani - Orientador

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador neste trabalho, Prof. Dr. Sergio Persio Ravagnani, pela dedicação e empenho na sua elaboração, em especial na discussão dos métodos numéricos empregados.

Ao Prof. Alirio E. Rodrigues, da Universidade do Porto, pelas discussões a respeito do tema e pela cessão das instalações daquela universidade para trabalhos experimentais e teóricos. À Prof.^a Diana Cristina S. Azevêdo, da UFC, pela condução conjunta das atividades experimentais na Universidade do Porto e pelas longas discussões a respeito do tema deste trabalho.

A João Capistrano N. de Abreu e Nadja da Silva Fontes, da COPENE Petroquímica S.A., pelos trabalhos em conjunto realizados sobre adsorção, que em muito ajudaram no esclarecimento de certos fenômenos observados.

De modo especial agradeço a todos os meus amigos e familiares pelo encorajamento na elaboração deste trabalho.

“Penso noventa e nove vezes e nada descubro; deixo de pensar, mergulho em profundo silêncio – e eis que a verdade se me revela.”

Albert Einstein

RESUMO

DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÕES DE UM SIMULADOR DINÂMICO PARA PROCESSOS DE ADSORÇÃO EM LEITO MÓVEL SIMULADO

Processos de adsorção vêm tendo importância crescente na indústria de processamento químico e petroquímico, bem como em áreas como biotecnologia, farmacêutica e química fina. Dentre esses processos, o de adsorção em Leito Móvel Simulado (LMS) tem destaque para diversas aplicações onde a separação é muito difícil, por fazer uso da operação em contracorrente.

Este trabalho objetiva o desenvolvimento de um modelo e de um programa computacional para a simulação dinâmica do comportamento de uma unidade de adsorção em Leito Móvel Simulado e sua aplicação em diversas situações práticas.

O desenvolvimento do modelo de LMS parte do modelo de uma coluna de adsorção multicomponente em leito fixo que leva em conta as cinéticas de transferência de massa interna e externa à partícula de adsorvente. A descrição dos fenômenos envolve um sistema de equações diferenciais parciais onde as concentrações dos componentes intra e extra-partícula são funções da posição na coluna e do tempo. O sistema foi resolvido numericamente usando o método de colocação ortogonal para a discretização da solução ao longo do comprimento da coluna e diferenças finitas para o cálculo da solução no tempo.

Foram desenvolvidos modelos e programas para a condição ideal do LMS, sem a existência de zona morta entre os leitos, e mais dois modelos alternativos para levar em conta a existência de zona morta e do atraso na mudança dos leitos, analisando a influência destes fatores no desempenho da unidade por comparação com o modelo ideal de LMS. Critérios de convergência numérica e de estabelecimento do estado estacionário cíclico foram adotados.

O programa e o modelo foram testados para diferentes sistemas disponíveis na literatura. Foi buscado um entendimento do processo de LMS pela sua utilização em estudos de sensibilidade para prever os efeitos das variáveis de operação no desempenho do LMS, com aplicações em projeto e otimização de unidades. Os resultados obtidos foram

satisfatórios, reproduzindo bem dados experimentais disponíveis e prestando-se como ferramenta de projeto de novas unidades.

A abordagem proposta de usar um modelo de coluna de adsorção em leito fixo como ponto de partida para a modelagem do processo de Leito Móvel Simulado mostrou-se apropriada, resultando num modelo rigoroso que tem aplicações em diversas situações práticas. A partir do modelo obtido abrem-se portas para novas investigações, tais como a otimização energética de uma unidade completa de LMS e o treinamento de redes neurais.

ABSTRACT

DEVELOPMENT AND APPLICATIONS OF A SIMULATED MOVING BED ADSORPTION PROCESS DYNAMIC SIMULATOR

Adsorption processes are becoming increasingly important in the chemical and petrochemical industries, as well as in the areas of biotechnology, pharmaceuticals and fine chemistry. Among these processes the Simulated Moving Bed (SMB) adsorption process is specially important when separation is difficult, as it makes use of countercurrent operation.

The objective of this work is to develop a computational model for the dynamic simulation of a Simulated Moving Bed adsorption unit and its application on several practical situations.

In this work the development of an SMB model starts from a multicomponent fixed bed adsorption column model and takes into account internal and external mass transfer coefficients in the adsorbent particle. Phenomena description involves a system of partial differential equations in which concentrations inside and outside adsorbent particle depends on time and column length. The system is solved numerically by the orthogonal collocation method along column length and finite differences to calculate solution through time.

Three versions of the model have been developed. The first is the ideal situation where there is no dead volume between adsorption beds. The other two take into account dead volume and a delay in shifting positions of beds inlet/outlet, respectively. Programs were evaluated and some rules were created concerning numerical convergence and cyclic steady state.

Programs and models were evaluated for several different systems available in literature. The SMB performance was evaluated in sensitivity studies to predict the effects of operational variables, with applications in design and optimization case studies. The results show the model is reliable in reproducing experimental data and as a tool for process design.

The use of a fixed bed adsorption column model as starting point to simulate the Simulated Moving Bed adsorption unit has shown to be a suitable approach. A rigorous model was obtained with applications in several practical situations. This model can be used in new investigations like energy integration of an SMB unit and neural network training.

SUMÁRIO

	página
AGRADECIMENTOS	vii
RESUMO.....	xi
ABSTRACT.....	xiii
NOMENCLATURA	xix
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DA LITERATURA	5
2.1. Aplicações do Processo de Leito Móvel Simulado	7
2.2. Modelagem do Processo de Leito Móvel Simulado	8
3. EQUILÍBRIO EM ADSORÇÃO.....	11
3.1. Equações do Equilíbrio.....	13
4. MODELAGEM DE ADSORÇÃO EM LEITO FIXO.....	19
4.1. Desenvolvimento do Modelo para a Partícula	24
4.1.1. Modelo do Macroporo para a Partícula	27
4.1.2. Modelo Agrupado para a Partícula	28
4.2. Desenvolvimento do Modelo para o Leito Fixo.....	30
4.3. Coeficientes de Transferência de Massa.....	34
4.3.1. Fase Líquida Interna à Partícula	34
4.3.2. Fase Líquida Externa	35
4.3.3. Dispersão Axial	36
4.4. Procedimentos Numéricos	36
4.4.1. Adimensionalização e Discretização das Equações	38

	página
4.4.2. Solução Numérica das Equações Ordinárias	44
4.5. Verificação do Fechamento do Balanço Material	45
5. ADSORÇÃO EM LEITO MÓVEL SIMULADO..... ..	57
5.1. Princípio de Operação do Processo em Leito Móvel Verdadeiro	61
5.3. Princípio de Operação do Processo em Leito Móvel Simulado	63
6. MODELAGEM DO LEITO MÓVEL SIMULADO	69
6.1. Modelagem do Processo em Leito Móvel Simulado	71
6.2. Testes Preliminares em Leito Móvel Simulado Ideal	74
6.2.1. Verificação do Passo de Integração	76
6.2.2. Verificação do Estabelecimento do Estado Estacionário	80
6.3. Modelagem do Processo em Leito Móvel Simulado com Zona Morta	82
6.4. Modelagem do Processo em Leito Móvel Simulado com Zona Morta e Atraso	88
6.5. Guia Geral para Estudos de Casos	92
7. APLICAÇÕES DO SIMULADOR DE LEITO MÓVEL SIMULADO	95
7.1. Planejamento Experimental para Testes em Unidade de Bancada	97
7.2. Verificação da Separação Enantiômeros 1,1'-Bi-2-Naphthol	104
7.2.1. Isotermas de Adsorção	104
7.2.2. Parâmetros de Simulação	109
7.2.3. Resultados de Simulação	110
7.3. Projeto de Unidade de Separação por Adsorção em Leito Móvel Simulado	117
7.3.1. Bases de Projeto	117
7.3.2. Escolha do Adsorvente	117

	página
7.3.3. Escolha do Dessorvente	118
7.3.4. Escolha das Condições de Temperatura e Pressão	118
7.3.5. Propriedades Físico-Químicas	119
7.3.6. Cálculo da Perda de Carga e Velocidade Intersticial	119
7.3.7. Projeto: Estudo de Casos	120
8. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS	131
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	135
APÊNDICE A - DIAGRAMA DE BLOCOS PARA MODELO DE LEITO FIXO	149
APÊNDICE B – LISTAGENS DOS PROGRAMAS	155
B1. Leito Móvel Simulado Ideal	157
B2. Leito Móvel Simulado com Zona Morta	169
B3. Leito Móvel Simulado com Zona Morta e Atraso.....	183
B4. Subrotina para Resolução de Sistemas de Equações Algébricas	197
B5. Subrotina para cálculo das raízes e matrizes de discretização A_{ij} e B_{ij} do polinômio de Jacobi	201

NOMENCLATURA – LETRAS LATINAS

A	área superficial
b_0 ($b_{0,i}$, $b_{0,A}$, $b_{0,B}$)	constante da isoterma de Fowler (para os componentes i , A , B , etc.)
c	concentração de adsorbato na fase fluida, gmol/l
C_A , C_B , c_A , c_B , c_i	concentração de adsorbato na fase fluida dos componentes A , B , i , etc., gmol/l ou kg/m^3 de solução (Eq. bi-Langmuir)
c_e ($c_{e,j}$, c_e^0 , c_e^F)	concentração de adsorbato na fase líquida no exterior da partícula (do componente j , nas condições iniciais, nas condições de alimentação do leito), gmol/l
c_i ($c_{i,j}$, c_i^0)	concentração de adsorbato na fase líquida no interior da partícula (do componente j , nas condições iniciais), gmol/l
D	difusividade efetiva para fluxo através da área dos poros da partícula, cm^2/s (Cap. 4) vazão volumétrica de dessorvente no processo de Leito Móvel Simulado (Cap. 5)
D_c	difusividade molecular do adsorbato na fase sólida (microcristais), cm^2/s
D_L	coeficiente de difusão (ou dispersão) axial, cm^2/s
D_m ($D_{m,AB}$, $D_{m,Am}$)	difusividade molecular na fase líquida (do componente A no solvente B , do componente A na mistura), cm^2/s
E	concentração externa adimensional (Cap. 4) vazão volumétrica de extrato no processo de Leito Móvel Simulado (Cap. 5)
F	vazão volumétrica de alimentação no processo de Leito Móvel Simulado
f	fator de fricção adimensional
g	aceleração da gravidade
G	parâmetro definido pela Eq. 4.1
ΔH_0	variação de entalpia de adsorção
h	passo de integração adimensional

$I (I_j)$	concentração adimensional intrapartícula (do ponto de colocação j) (6)
$K, (K_i, K_A, K_B)$	constante de equilíbrio de adsorção da isoterma de Langmuir (do componente i, A, B , etc.), l/gmol
$K_1, K_2 (K_{1i}, K_{2i})$	constante de equilíbrio de adsorção da isoterma bi-Langmuir (do componente i), adimensional
K_0	parâmetro da eq. de van't Hoff, l/gmol
k_e	coeficiente de transferência de massa externo à partícula, cm/s
k_i	coeficiente de transferência de massa interno à partícula, cm/s
$K_L (K_{L,j})$	coeficiente global de transferência de massa (do componente j), cm/s
L	comprimento do leito, cm
n	Número de mols
n_s	concentração de moléculas na superfície
$Nu (Nu_j)$	número de Nusselt (do componente j)
p	pressão parcial do adsorbato
Δp	queda de pressão
Pe	número de Peclet
PM	peso molecular, g/gmol
Q	vazão volumétrica
$q, (q_A, q_B, q_i)$	concentração de adsorbato na fase sólida (dos componentes A, B, i , etc.), gmol/g ou kg/m ³ de adsorvente (Eq. bi-Langmuir)
$q_m (q_{m,i}, q_{m,1}, q_{m,2}, q_{m,N})$	concentração máxima de adsorbato na fase sólida (dos componentes $i, 1, 2, N$, etc.), gmol/g
$q_{m1}, q_{m2} (q_{m1,i}, q_{m2,i})$	parâmetros de concentração máxima de adsorbato na fase sólida para a Eq. bi-Langmuir (do componente i), kg/m ³ de adsorvente
R	constante dos gases (Cap. 3)
	vazão volumétrica de refinado no processo de Leito Móvel Simulado (Cap. 5)
r	distância radial ao centro da partícula, cm
r_c	raio do microcristal, cm
r_p, R_p	raio da partícula de adsorvente, cm
Re	Número de Reynolds

S	vazão volumétrica de sólido no processo de Leito Móvel Simulado
S_s	entropia molar da fase adsorvida
Sc	Número de Schmidt
Sh	Número de Sherwood
T	temperatura absoluta, K
t	tempo, s
ΔT	tempo de rotação no processo de Leito Móvel Simulado
t_D	tempo morto médio no processo de Leito Móvel Simulado, s
u	velocidade média na entrada do leito (=vazão volumétrica de carga/área transversal da coluna)
U_s	energia interna molar da fase adsorvida
u_s	velocidade de sólidos no processo de Leito Móvel Simulado
V	volume total do leito de adsorvente
$v, v_{max.}$	velocidade intersticial do fluido no leito de adsorvente
V_A	volume molar do componente A na temperatura de ebulição normal, cm^3/mol
V_D	volume morto no processo de Leito Móvel Simulado
V_p	volume da partícula
V_s	volume molar da fase adsorvida
v^{LMV}	velocidade intersticial de líquido no processo de Leito Móvel Verdadeiro
v^{LMS}	velocidade intersticial de líquido no processo de Leito Móvel Simulado
$X (X_i, X_A, X_B)$	constante da isoterma de Fowler (do componente i, A, B, etc.)
z	posição axial no comprimento da coluna, cm
Z_i, Z_1, Z_2, Z_3, Z_4	vazão volumétrica das seções i, 1, 2, 3 e 4 no processo de Leito Móvel Simulado

NOMENCLATURA - LETRAS GREGAS

$\alpha_{A,B}$	seletividade de adsorção do componente B em relação ao A
$\Gamma (\Gamma_j, \Gamma_0, \Gamma^0)$	concentração de adsorbato na fase sólida (do componente j, nas condições iniciais), gmol/g
δ	comprimento do leito adimensional
$\varepsilon_e, \varepsilon$	fração de vazios (porosidade) do leito
ε_i	fração de macroporos intrapartícula
$\varepsilon_{i,c}$	fração de vazios intracristal (volume de cavidades na zeólita/volume de microcristais)
$\theta, (\theta_j, \theta_{tot})$	fração de cobertura de adsorção (do componente j, total, etc.) (Cap. 3) tempo adimensional (Cap. 4)
μ	viscosidade absoluta
π	pressão de cobertura
ρ	massa específica do leito de adsorvente
ρ_l, ρ_f	massa específica do líquido
ρ_s	massa específica da fase sólida (a fase sólida inclui microporos dos microcristais), g/l
τ	fator de tortuosidade para os macroporos
τ_c	fator de tortuosidade para os microporos
ψ	fator de forma do número de Reynolds modificado

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Introdução

1. INTRODUÇÃO

Os avanços recentes na área de computação numérica, com o desenvolvimento de processadores com velocidades de cálculo crescentes, vem permitindo o desenvolvimento de poderosos programas de simulação dinâmica de processos químicos, com aplicações na solução de problemas práticos nas áreas de controle e otimização “on line” de processos, entre outras. Dentre estes programas destacam-se o *Speed-Up*TM da *Aspen Technology* e o *Hysis*TM da *Hyprotec*. A larga aplicação do processo de destilação na indústria petroquímica, no entanto, tem feito com que a maioria dos programas desenvolvidos sejam voltados para esta operação ou similares como absorção e extração, relegando a um plano secundário processos também importantes, como o de adsorção. Este último processo tem tido importância crescente na engenharia química (Knaebel, 1995). Esta limitação já foi mencionada em estudo anterior (Neves, 1995), onde foi desenvolvido um programa computacional para a simulação multicomponente do processo de adsorção em leito fixo, utilizando um modelo rigoroso. Para superar esta limitação para processos contínuos de adsorção este trabalho propõe um projeto para o desenvolvimento de um conjunto de programas para simulação dinâmica do processo de adsorção em Leito Móvel Simulado (LMS), tomando como ponto de partida o modelo de leito fixo previamente obtido por Neves (1995). Um programa comercial para simulação do Leito Móvel Simulado é o SMB Plus da *Aspen Technology*, apenas recentemente lançado.

O processo de adsorção em LMS, que será apresentado em maiores detalhes no Capítulo 5, faz uso dos benefícios da operação em contracorrente sem as desvantagens associadas à movimentação de um leito de sólidos. Isto pode ser obtido usando um sistema de múltiplas colunas de leito fixo, com uma sequência apropriada de mudanças de operação nas mesmas para simular o sistema contracorrente. A tecnologia de LMS foi desenvolvida pela Universal Oil Products (UOP) (Broughton, 1961), e tem sido usada desde então em diversos processos industriais de separação conhecidos como SORBEX (de Rosset et alli, 1981; Johnson, 1989; Johnson and Kabza, 1993). Como poderá ser notado, um projeto para o desenvolvimento de um simulador para este processo justifica-se pela importância crescente do mesmo nos mais diversos setores da indústria.

Introdução

A abordagem seguida no desenvolvimento dos programas é tomar o modelo de leito fixo previamente desenvolvido e utilizá-lo como elemento básico para, através de uma sequência apropriada de operações que simulam o funcionamento do Leito Móvel Simulado, reproduzir o seu comportamento. Serão desenvolvidos modelos para a simulação do Leito Móvel Simulado ideal, onde os leitos fixos interligam-se uns aos outros sem espaços mortos (espaços sem adsorvente) entre eles, e de duas situações especiais mais realistas: a) Leito Móvel Simulado com zona morta, onde um espaço morto (espaço sem adsorvente) é colocado entre o início do primeiro leito de adsorvente e o final do último leito; b) Leito Móvel Simulado com zona morta e atraso, onde um atraso na mudança das posições das alimentações e retiradas é praticado para tentar compensar a existência da zona morta.

O modelo de leito fixo, elemento básico no modelo de Leito Móvel Simulado, é apresentado e estudado em detalhes. Especial atenção é dada aos fatores que influem no melhor fechamento do balanço material deste modelo, que será de importância crucial no desenvolvimento do trabalho proposto.

Os modelos desenvolvidos para o Leito Móvel Simulado serão testados na reprodução das condições de operação deste processo, e estabelecidos critérios para a avaliação dos resultados obtidos, com ênfase no estabelecimento do estado estacionário e no fechamento do balanço material. Será buscado um entendimento do processo de LMS pela utilização do modelo em estudos de sensibilidade para prever os efeitos das variáveis de operação na performance do LMS. A seguir serão testadas aplicações do modelo a diversas situações, como o planejamento experimental, a reprodução de dados experimentais e o projeto de novas unidades.

CAPÍTULO 2

REVISÃO DA LITERATURA

2. REVISÃO DA LITERATURA

A tecnologia de Leito Móvel Simulado (LMS) desenvolvida pela Universal Oil Products (UOP) em 1961 (Broughton, 1961) tem sido objeto de estudo por diversos especialistas em adsorção. Uma discussão abrangente dos fundamentos deste processo de adsorção pode ser obtida em Ruthven (1984) e Ruthven e Ching (1989), e ainda em Broughton (1984a). Os estudos conduzidos visam a obtenção de novas aplicações para o processo, bem como a elucidação dos fenômenos envolvidos no mesmo e o desenvolvimento de modelos e programas de simulação para as mais diversas situações. Uma visão geral das aplicações atuais do processo de adsorção em Leito Móvel Simulado foi apresentada por Pais et alli (1997), de onde serão transcritos a seguir alguns trechos. Segue-se também uma discussão do estado da arte no que se refere à modelagem do processo.

Em paralelo com as investigações de novos processos e de modelagem do processo, a UOP vem continuamente aperfeiçoando sua tecnologia, depositando patentes que trazem inovações. Assim, sistemas de controle do processo cada vez mais sofisticados vêm sendo desenvolvidos (Holt, 1993), e processos alternativos em pequena escala, envolvendo o uso de até cinco válvulas rotativas, vêm sendo propostos para aplicações específicas (Priegnitz, 1994).

2.1. Aplicações do Processo de Leito Móvel Simulado.

Desde o seu desenvolvimento a tecnologia de LMS tem sido usada em diversos processos industriais de separação conhecidos como SORBEX (de Rosset et alli, 1981; Johnson, 1989; Johnson and Kabza, 1993). Estes incluem o processo Parex para a recuperação de p-xileno de uma mistura de C8 aromáticos, o processo Molex para a extração de n-parafinas de uma mistura de hidrocarbonetos contendo iso e cicloparafinas, o processo Olex para separar olefinas de parafinas e o processo Sarex para a recuperação de frutose de uma mistura de frutose/glucose (Broughton, 1968, 1970, 1984b; de Rosset et alli, 1980, 1981). Mais de uma centena de unidades de LMS estão atualmente em operação em todo o mundo (Humphrey, 1995).

A separação de xilenos de uma mistura de aromáticos C8 foi estudada por adsorção em zeólitas, nas fases líquida e vapor, usando uma configuração de quatro leitos em LMS (Storti et alli,

1988, 1989a, 1989b). Mais recentemente, no entanto, a tecnologia de LMS tem sido aplicada em áreas como biotecnologia, farmacêutica e química fina. Unidades industriais e piloto para estes fins têm sido desenvolvidas pela UOP (Gattuso et alli, 1994, 1995) e SEPAREX (Nicoud, 1992).

A mais importante aplicação no campo da indústria alimentar é a separação de frutose/glucose usando resina de troca iônica, que tem sido estudada em configurações de LMS de três e quatro seções (Ching and Ruthven, 1985, Ching et alli, 1985a, 1985b). O mesmo processo foi também reportado por Hashimoto et alli (1983) e Nicoud (1992). Outras aplicações incluem a separação de mistura de carboidratos como frutose/dextran, rafinose/dextrana e frutose/rafinose (Barker et alli, 1990; Ching et alli, 1992), glucose/xilose/arabinose (Balannec and Hotier, 1993), glucose/sorbitol (Kubota et alli, 1989) e palatinose/trehalulose (Kishihara et alli, 1989). Ching et alli (1988) estudaram também experimentalmente a separação de monoetanolamina/metanol em resina de troca iônica. Outra aplicação reportada por Hashimoto et alli (1987, 1989) é a dessalinização de sacarídeos e aminoácidos usando resinas adsorventes e água destilada como solvente. A separação de enzimas (purificação de tripsina) foi reportada por Huang et alli (1986).

Como exemplo de aplicações mais recentes temos a separação de enantiômeros, de acentuada importância em diversas áreas e especialmente nas relacionadas à saúde. É bem conhecido que isômeros podem ter diferentes valores terapêuticos e há uma demanda pela separação de isômeros para este fim (Sheldom, 1993). A separação de enantiômeros por técnicas convencionais é difícil devido aos baixos fatores de separação e, assim, a tecnologia do LMS é apropriada desde que exista uma fase cromatográfica capaz de promover a separação dos enantiômeros. Exemplos de separações de enantiômeros são: 1-fenil-etanol (Negawa and Shoji, 1992), praziquantel (Ching et alli, 1993a), 3-cloro-1-fenil-propanol (Dandekar et alli, 1995), D,L-Threonina (Fuchs et alli, 1992) e a preparação de S-Fluorxetina (Gattuso et alli, 1995; Gattuso, 1995). Pais et alli (1997) desenvolveram um estudo de separação de enantiômeros de 1,1'-bi-2-naftol em colunas de sílica gel em LMS, usando heptanoisopropanol como dessorvente.

2.2. Modelagem do Processo de Leito Móvel Simulado.

Estudos experimentais e de modelagem deste processo têm sido conduzidos desde os primórdios do mesmo, sendo que em sua expressão mais recente destacam-se os trabalhos do *Politécnico di Milano* e do *Laboratory of Separation and Reaction Engineeing (LSRE)* da

Universidade do Porto. Também têm se dedicado a este assunto a *National University of Singapore* e a *University of New Brunswick*, dentre outros.

O *Politécnico di Milano* tem desenvolvido modelos baseados em conceitos de Leito Móvel Simulado e também de Leito Móvel Verdadeiro (Storti et alli, 1988, 1989a, 1992b) com aplicações em projeto e estudos de otimização das condições de operação (Storti et alli, 1989b, 1993, 1995; Mazzotti, 1994). Mais especificamente, um trabalho envolvendo a construção de uma unidade piloto para a separação de isômeros C8 aromáticos em fase vapor, usando zeólita Y como adsorvente, foi feito por Storti et alli (1992a), cujo desempenho foi comparado com os resultados da simulação usando um modelo baseado na teoria do equilíbrio, isto é, negligenciando os efeitos de transferência de massa e de dispersão. Estudos também foram conduzidos por esta equipe considerando um Leito Móvel Simulado de seis seções em lugar das 24 normalmente usadas em unidades comerciais (Storti et alli, 1992a, 1994) e analisando as condições de operação que favorecem a formação de perfis de concentração constante ao longo dos leitos, propagando-se com velocidade constante sem mudar sua forma (Mazzotti et alli, 1994).

Os trabalhos na *Universidade do Porto* fazem uso de uma unidade de bancada de 12 leitos conhecida como Licosep, fornecida pela Separex (França) e de um modelo baseado no conceito de Leito Móvel Verdadeiro (Rodrigues et alli, 1995; Pais et alli, 1997). Foi feita uma visita a esta universidade no período de janeiro-fevereiro/96, onde foram efetuados alguns ensaios de separação na unidade existente (Azevedo et alli, 1996), cujos resultados encontram-se descritos no Capítulo 7 deste trabalho (item 7.1). Trabalhos mais recentes deste grupo envolvem o projeto de unidades considerando resistência à transferência de massa (Azevedo e Rodrigues, 1999b; Leão et alli, 1999), a modelagem de LMS usando adsorventes bi-dispersos (Azevedo e Rodrigues, 1999a) e modelos considerando equilíbrio não instantâneo da adsorção (Azevedo et alli, 1999).

A *National University of Singapore* e a *University of New Brunswick* publicaram uma série de artigos em conjunto onde inicialmente analisam os efeitos da subdivisão do leito de adsorvente (Hidajat, 1986). Em outros trabalhos estabeleceram as premissas de um modelo bastante abrangente envolvendo sistemas isotérmicos e não isotérmicos e isothermas de adsorção lineares ou não (Ching e Ruthven, 1985a, 1985b, 1986; Ching et alli, 1985, 1987, 1988, 1992). Um estudo comparativo de processos com 4 zonas e com 3 zonas foi conduzido por Ching et alli (1992) e posteriormente

Revisão da Literatura

complementado por Hotier (1996). Em um outro estudo Ching et alli (1993) analisam o caso de um sistema com isothermas de adsorção não lineares e que interagem entre si, sendo proposta uma forma de operação ótima para este caso.

Estudos conduzidos pela *Lehigh University*, da Pensilvânia (EUA), consideraram a modelagem em estágios de equilíbrio, investigando posteriormente a influência da dispersão axial sobre as variáveis de processo (Ernst e Hsu, 1989, 1992).

Outros estudos incluem os trabalhos de Fish et alli (1989, 1993) que conduziram estudos experimentais e de otimização; neste último considera o efeito de transferência de massa mas não o de dispersão axial do fluxo, numa operação em Leito Móvel Verdadeiro. Schmidt-Traub e Strube (1996) estudaram a simulação dinâmica de um processo em LMS descrevendo o processo como uma série de reatores tubulares com mudanças nas posições dos fluidos nas portas, numa abordagem similar à proposta neste trabalho. Zhong e Guiochon (1997) estudaram os efeitos da dispersão axial e do coeficiente de transferência de massa em condições de isothermas lineares.

CAPÍTULO 3

EQUILÍBRIO EM
ADSORÇÃO

3. EQUILÍBRIO EM ADSORÇÃO

O equilíbrio em adsorção é caracterizado, analogamente a qualquer outro equilíbrio termodinâmico entre fases, pela ausência de variações de composição dos componentes nas fases fluida (gás ou líquido) e sólida. Do ponto de vista de um processo de separação por equilíbrio, o principal requisito para que o mesmo seja eficiente é possuir um alto fator de separação (Hulme et alli, 1991). No caso da adsorção multicomponente chamaremos a este fator de seletividade (α), definida como uma relação entre as concentrações do adsorbato nas fases fluida e sólida para cada par de componentes nos termos da Eq. 3.1, onde os índices A e B referem-se aos componentes.

$$\alpha_{A,B} = \frac{(q_A / c_A)}{(q_B / c_B)} \quad (3.1)$$

Para finalidades de projeto e estudos de otimização é necessário conhecer como a seletividade varia com a concentração e a temperatura.

O objetivo do presente capítulo é apresentar as equações de equilíbrio que serviram de base ao desenvolvimento do modelo de leito móvel simulado apresentado neste estudo, basicamente as isotermas de Langmuir e bi-Langmuir, além da isoterma de Fowler que contempla, como a bi-Langmuir, a situação em que a seletividade não é constante.

3.1. Equações do Equilíbrio.

Uma abordagem termodinâmica do equilíbrio em adsorção foi apresentada por Ruthven (1984), que inicia seu desenvolvimento a partir do conceito clássico da igualdade de potenciais químicos entre as fases fluida e sólida. Uma revisão dos conceitos da termodinâmica de adsorção foi apresentada por Young e Crowell (1962). A partir desses conceitos chega-se à isoterma de adsorção de Gibbs:

$$A \left(\frac{\partial \pi}{\partial p} \right)_T = \frac{RT}{p} n_s \quad (3.2)$$

Onde π é a pressão de cobertura definida como:

$$\pi = - \left(\frac{\partial U_s}{\partial A} \right)_{S_s, V_s, n_s} \quad (3.3)$$

Conforme observa Ruthven (1984), a pressão de cobertura não é uma grandeza passível de medição experimental direta e assim, de um ponto de vista prático, estamos mais interessados em uma relação entre a concentração adsorvida no sólido e a concentração da fase fluida.

Isoterma de Langmuir

Se for levado em conta uma correção do volume do gás ideal para a descrição da fase adsorvida, análoga à praticada na equação de estado de van der Waals, a isoterma de Gibbs para um sistema monocomponente fica reduzida à seguinte equação:

$$q = \frac{q_m Kc}{(1 + Kc)} \quad (3.4)$$

Esta é a isoterma de Langmuir (1918) cujo modelo assume as seguintes premissas: as moléculas são adsorvidas em um número fixo de sítios de localização bem definida, cada sítio podendo adsorver apenas uma molécula; todos os sítios são energeticamente equivalentes e não há interação entre moléculas adsorvidas em sítios vizinhos. Observa-se que esta isoterma reproduz a isoterma de Henry para baixas concentrações, quando $Kc \ll 1$, e assume um valor limite q_m de concentração na fase sólida para altas concentrações na fase fluida, quando $Kc \gg 1$. Este valor limite q_m supostamente representa um número fixo de sítios na superfície do adsorvente e, logo, poderia ser considerado constante independentemente da temperatura, para uma faixa não muito larga de temperaturas (Neves, 1995). Já a constante de equilíbrio K tem sua dependência com a temperatura descrita em termos da equação de van't Hoff, apresentada em sua forma integrada na Eq. 3.5, onde admite-se que entalpia de adsorção (ΔH_0) é constante para uma dada faixa de temperaturas.

$$K = K_0 \exp\left(\frac{-\Delta H_0}{RT}\right) \quad (3.5)$$

A adsorção diminui a energia livre superficial do sistema, uma vez que o processo é espontâneo, isto é, $\Delta G < 0$. Por outro lado, há uma diminuição do número de graus de liberdade, pois as moléculas adsorvidas só podem deslocar-se sobre a superfície, enquanto que as moléculas da fase fluida podem deslocar-se por todo o volume do fluido, estando em um estado de maior desordem. Isso significa que há uma diminuição na entropia do sistema ao passar do estado não adsorvido para o adsorvido, isto é $\Delta S < 0$. Como $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, conclui-se que $\Delta H < 0$, ou seja, a adsorção é um processo exotérmico. Assim, K deve diminuir com o aumento da temperatura, na faixa considerada. Portanto de acordo com os princípios de le Chatelier-van't Hoff, para a mesma concentração na fase fluida, a quantidade de componente adsorvido diminui quando a temperatura aumenta.

A regressão dos parâmetros da isoterma de Langmuir pode ser facilmente obtida manipulando-se a Eq. 3.4 para expressá-la na forma da Eq. 3.6:

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{Kq_m} \frac{1}{c} + \frac{1}{q_m} \quad (3.6)$$

Fazendo-se um gráfico de $1/q$ contra $1/c$ deve-se obter uma reta com coeficiente angular $1/Kq_m$ e coeficiente linear $1/q_m$, os quais podem ser obtidos por um processo de regressão linear utilizando mínimos quadrados (Carnahan et alli, 1969).

Alternativamente, definindo a fração de cobertura de adsorção $\theta = q/q_m$, a isoterma de Langmuir pode ser também expressa na forma da Eq. 3.7.

$$K = \frac{1}{c} \frac{\theta}{(1-\theta)} \quad (3.7)$$

Markham e Benton (1931) propuseram uma extensão da isoterma de Langmuir para sistemas multicomponentes na forma da Eq. 3.8.

$$q_i = \frac{q_m K_i c_i}{1 + \sum_i K_i c_i} \quad (3.8)$$

De modo a manter a consistência termodinâmica do modelo proposto por Langmuir a condição é que as diferentes moléculas dos vários componentes ocupem da mesma forma um determinado sítio livre na superfície do adsorvente, ou seja, admite-se que a concentração de saturação no sólido (q_m) é a mesma para cada um dos N componentes. Este conceito é também expresso pela Eq. 3.9.

$$q_{m,1} = q_{m,2} = \dots = q_{m,N} \quad (3.9)$$

Santacesaria et alli (1982a) obtiveram sucesso com o uso deste modelo na predição do comportamento multicomponente a partir de dados monocomponente em um sistema de isômeros de xilenos e tolueno. Neste caso a premissa de igualdade dos $q_{m,i}$ foi atendida. No entanto Chen et alli (1990) demonstraram que nem sempre a predição a partir de dados monocomponente é possível.

Com relação à igualdade dos $q_{m,i}$, Ruthven (1984) e Ruthven e Kaul (1993) mostraram que esta premissa é irrealista para adsorção física de moléculas de tamanhos muito diferentes, e que o uso de diferentes valores de $q_{m,i}$, embora permissível, pode não se aplicar em toda a faixa de concentrações. Nestes termos, extrapolações devem ser feitas com cuidado.

Pode ser facilmente demonstrado que a seletividade (α) de um sistema que obedece à forma multicomponente da isoterma de Langmuir é constante, e dada pela Eq. 3.10. A seletividade é constante ainda que os $q_{m,i}$ não sejam iguais, embora neste caso sua expressão seja ligeiramente diferente da Eq. 3.10, tomando a forma da Eq. 3.11.

$$\alpha_{A,B} = \frac{K_A}{K_B} \quad (3.10)$$

$$\alpha_{A,B} = \frac{K_A q_{m,A}}{K_B q_{m,B}} \quad (3.11)$$

Uma variante da isoterma de Langmuir usada por Pais et alli (1997) é a chamada bi-Langmuir, apresentada pela Eq. 3.12, que conta com dois parâmetros K (K_1 e K_2) e dois parâmetros representativos da concentração de saturação na fase sólida (q_{m1} e q_{m2}) para cada componente. Neste caso a seletividade não é necessariamente constante, podendo ser usada em situações em que há variação da seletividade com a concentração.

$$q_i = \frac{q_{m1,i} \cdot K_{1,i} \cdot c_i}{1 + \sum_i K_{1,i} \cdot c_i} + \frac{q_{m2,i} \cdot K_{2,i} \cdot c_i}{1 + \sum_i K_{2,i} \cdot c_i} \quad (3.12)$$

Isoterma de Fowler

Explorando com uma outra abordagem a situação em que a seletividade varia com a concentração, pode-se considerar que se a “constante” de equilíbrio K não é considerada constante para uma dada temperatura, mas variável em função da fração de cobertura θ , pode-se prever o comportamento do sistema pela isoterma de Fowler (Eq. 3.13). Nesse caso, $K=b_0 \exp(-X\theta)$.

$$b_0 \exp(-X\theta) = \frac{1}{c} \frac{\theta}{1 - \theta} \quad (3.13)$$

O calor de adsorção decresce linearmente com a fração de cobertura, neste caso, o que pode melhorar o ajuste dos dados em algumas situações. No entanto, diversos artigos têm demonstrado que o calor de adsorção em uma zeólita pode depender da cobertura de uma forma complexa, conforme Kiselev e Lopatkin (1968) e Santacesaria et alli (1982a). Nesta mesma linha, mais recentemente Miyabe e Suzuki (1995) mostraram que o calor de adsorção pode ser influenciado pela concentração do solvente em alguns sistemas com adsorção em fase líquida.

A extensão desta isoterma para sistemas multicomponentes é feita de forma análoga à de Langmuir, com a única diferença que a constante de equilíbrio K_i torna-se uma função da fração de cobertura conforme a Eq. 3.14.

$$K_i = b_{0,i} \exp\left(-X_i \sum_j \theta_j\right) \quad (3.14)$$

Neste caso Santacesaria et alli (1982a) mostraram que a seletividade não é constante, podendo ser calculada como uma função do grau de cobertura total através da Eq. 3.15.

$$\alpha_{A,B} = \frac{b_{0,A}}{b_{0,B}} \exp[\theta_{tot}(X_B - X_A)] \quad (3.15)$$

Outros Modelos de Isotermas

Diversos modelos de complexidade crescente têm sido propostos à medida que a capacidade computacional se desenvolve. Assim Van Tassel et alli (1994) propuseram uma expressão bastante extensa para a predição da isoterma de equilíbrio, onde se assume que a adsorção ocorre em um sítio poliédrico tridimensional onde tanto a energia interna quanto a entropia do sítio são computadas usando uma abordagem da mecânica estatística. Este modelo, comparado com a isoterma de Langmuir que considera sítios independentes, mostrou uma melhora significativa em sistemas de moléculas pequenas como xenônio e metano em zeólita NaA. Para uma revisão mais abrangente do equilíbrio em adsorção recomenda-se os trabalhos de Hou (1989) e Ruthven (1984).

CAPÍTULO 4

MODELAGEM DE

ADSORÇÃO

EM LEITO FIXO

4. MODELAGEM DE ADSORÇÃO EM LEITO FIXO

A maneira mais comumente usada para se proceder a um processo de separação por adsorção é o emprego de um leito fixo de adsorvente, através do qual uma mistura contendo um ou mais componentes adsorvíveis deve circular. Estes componentes ficam retidos seletivamente, sendo posteriormente dessorvidos na etapa de regeneração do adsorvente. Métodos usados na regeneração do adsorvente estão descritos no Capítulo 5.

Para um processo típico de leito fixo, a evolução dos perfis de concentrações internas da coluna e da concentração de saída em função do tempo é apresentada na Figura 4.1, adaptada a partir do trabalho de Marra Jr. (1991). O lado esquerdo da figura (curvas a-g) mostra os perfis de concentração no interior do leito de adsorvente ao longo do tempo, iniciando com uma concentração zero. Observa-se a existência de uma região onde a concentração muda da máxima para zero, e que essa região trafega ao longo da coluna até atingir o seu final. Esta região é chamada de zona de transferência de massa (ZTM). O lado direito da Figura 4.1 (curvas h-n) apresenta a concentração de saída da coluna com o tempo. Neste caso observa-se que a concentração permanece em zero até que a zona de transferência de massa atinja o final da coluna, quando então tem início o aumento de concentração na saída da mesma. O tempo para iniciar este aumento de concentração é chamado de tempo de “breakthrough” (θ_b). Este tipo de experimento, com composição de alimentação constante até a saturação completa da coluna, é igualmente chamado de experimento tipo “breakthrough”.

Um outro tipo de experimento possível é o de pulso, no qual uma coluna inicialmente cheia com um dessorvente recebe uma alimentação contendo um ou mais componentes adsorvíveis, durante curto intervalo de tempo chamado “tempo de pulso”. Após este tempo a alimentação volta a ser de dessorvente puro, tendo lugar então a dessorção dos componentes adsorvidos. O resultado dessa operação é uma corrente de saída cuja concentração de cada componente varia no tempo, apresentando um pico de concentração para cada componente. Desta forma a separação é feita de maneira análoga à que ocorre na cromatografia analítica.

Modelagem de Adsorção em Leito Fixo

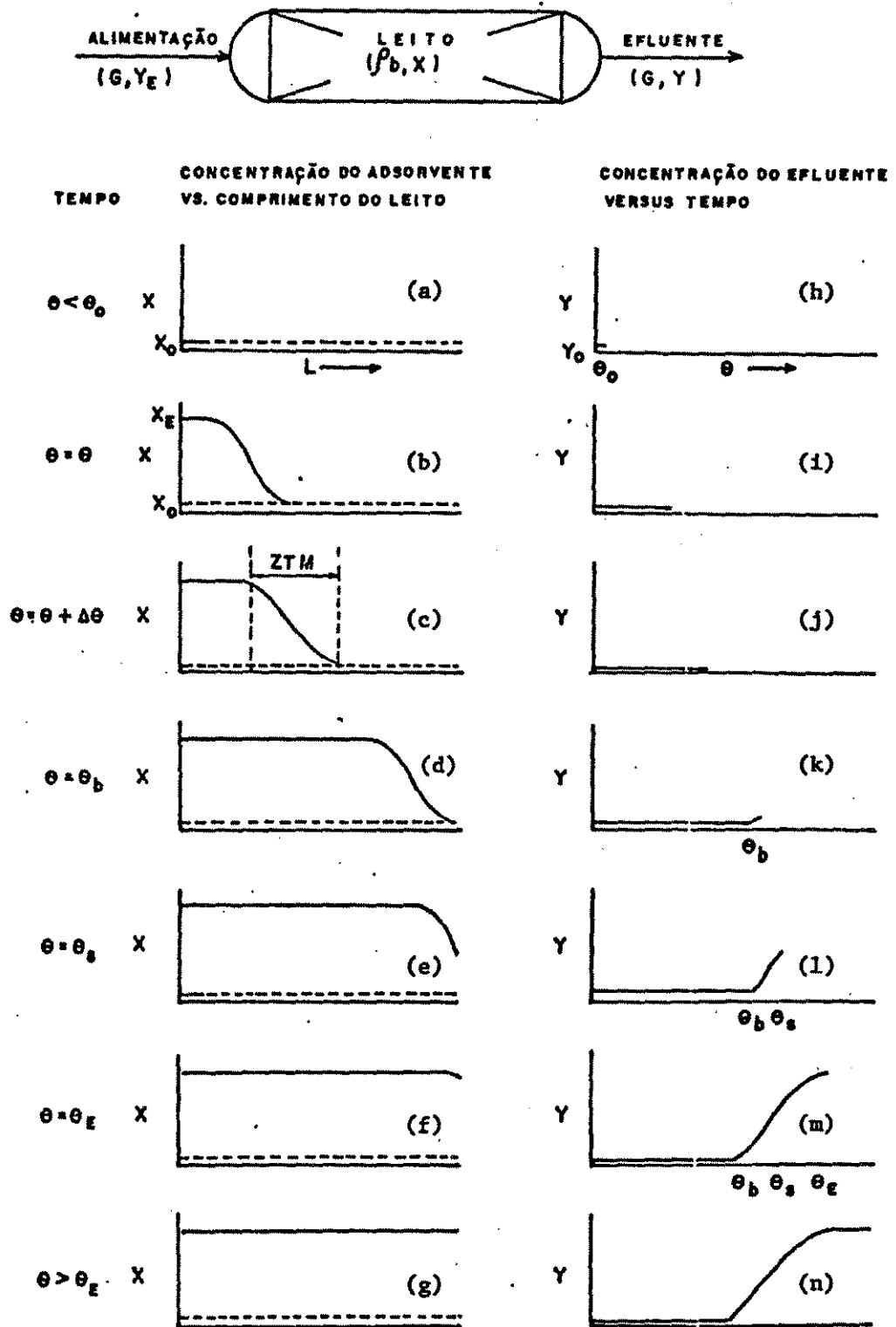


Figura 4.1 Perfis de Concentração de um Leito de Adsorção (Marra Jr., 1991).

A evolução dos perfis de concentração em uma coluna de leito fixo depende de fatores tais como:

- Relações de equilíbrio, o que considera tanto a forma da isoterma como a existência de condições não isotérmicas e de condições não isobáricas (alta perda de carga);
- Resistências à transferência de massa e calor no interior do adsorvente;
- Modelo do escoamento, que leva em conta a existência ou não de fluxo pistonado (plug flow), dispersão axial e velocidade não uniforme de fluido no interior do leito, devido a uma alta concentração do adsorbato.

A modelagem do processo em leito fixo foi apresentada, entre outros autores, por Santacasaria et alli (1982b) e Neves (1995). Outros processos, como o de leito fluidizado, têm sido também utilizados com menos ênfase para o caso de adsorção. Uma modelagem do leito fluidizado foi apresentada por Veeraraghavan et alli (1989), onde é ressaltado que, sob certas condições, o de tempo de “breakthrough” deste processo pode ser menor que o de leito fixo, devido a uma maior dispersão axial.

Para se projetar um processo de separação por adsorção em leito fixo de forma efetiva e econômica, experimentos em escala piloto devem ser conduzidos de modo a se determinar parâmetros de projeto e operacionais. Esses experimentos levam tempo e encarecem o projeto. A necessidade de dados experimentais pode ser reduzida caso se disponha de um simulador para este processo, capaz de predizer resultados de um ensaio a partir de parâmetros ajustados em ensaios anteriores. O procedimento clássico envolve a obtenção de dados de equilíbrio e cinéticos da partícula de adsorvente a partir de experimentos específicos, que podem ser feitos utilizando equipamento tipo banho finito (Santacasaria et alli, 1982a; Cavalcante Jr., 1988), balança gravimétrica (Cavalcante Jr., 1993), “head space” (Hulme et alli, 1991; Carneiro, 1996) ou a técnica de ZLC (Eic e Ruthven, 1988). Os coeficientes de transferência de massa no filme externo e de dispersão axial podem ser obtidos a partir de correlações empíricas obtidas da literatura. Esta abordagem está mostrada diagramaticamente na Figura 4.2, adaptada do trabalho de Balzli et alli (1978).

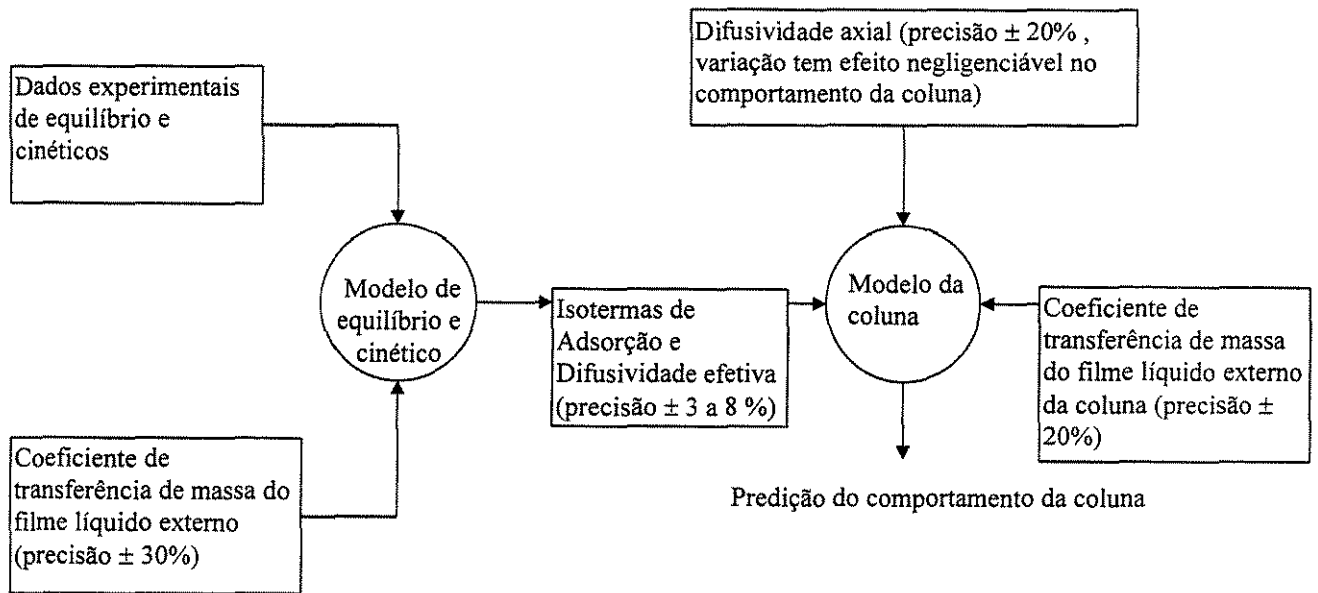


Figura 4.2. Fluxo de informação usado no modelo do leito fixo para predição do comportamento da adsorção multicomponente (Adaptado a partir de Balzli et alli, 1978).

Um simulador para leito fixo multicomponente foi desenvolvido anteriormente por Neves (1995), e terá sua fundamentação teórica apresentada em detalhes neste capítulo, uma vez que este modelo formará o núcleo central em torno do qual serão desenvolvidos os modelos de simulação do leito móvel simulado apresentados em capítulos posteriores. Para tanto serão apresentados modelos para a partícula de adsorvente e para o leito fixo. Será verificada ainda a adequação do fechamento do balanço material para o modelo de leito fixo desenvolvido, bem como a influência de parâmetros numéricos sobre este fechamento de balanço.

4.1. Desenvolvimento do Modelo para a Partícula.

A transferência de massa na partícula de adsorvente envolve uma migração dos componentes através dos macroporos do mesmo até as regiões mais interiores da partícula. Ao longo deste caminho estes componentes serão adsorvidos nos sítios ativos do adsorvente, que no caso de adsorventes zeolíticos são os microporos dos cristais de zeólita que

encontram-se incrustados nas paredes dos macroporos. Um desenho esquemático de um “pellet” de adsorvente zeolítico é apresentado na Figura 4.3.

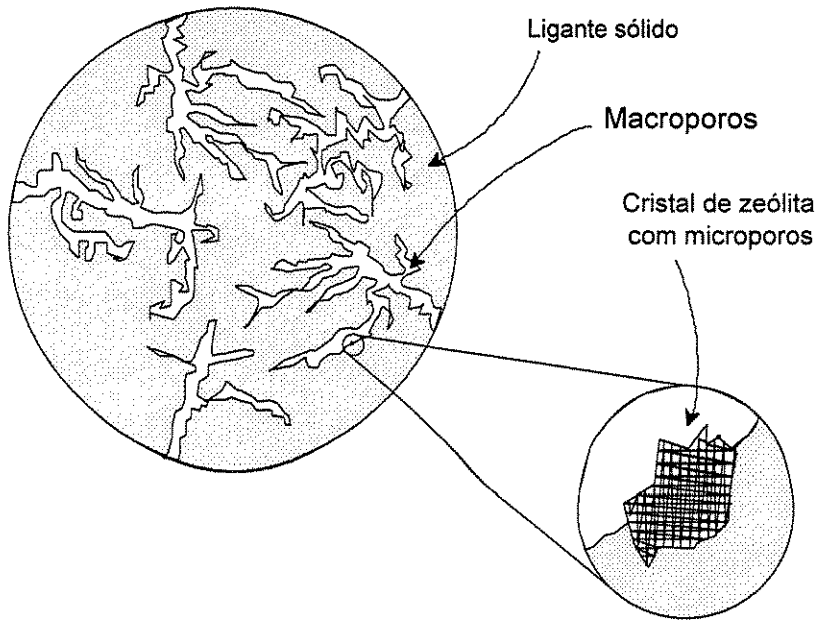


Figura 4.3. Diagrama esquemático da partícula de adsorvente mostrando os macroporos e microporos.

Tipicamente, a cinética de adsorção em uma partícula envolve um ou mais dos seguintes fenômenos:

- Transferência de massa no filme externo, que descreve o transporte do soluto através de uma camada líquida em torno da partícula até atingir a parede externa da mesma. Neste caso, se o fluido externo está parado, predomina a difusão molecular dos componentes, que é a difusão que acontece quando não há qualquer obstrução à movimentação das moléculas. 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, a depender 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 (Kärger e Ruthven, 1992).

- Difusão nos microporos da partícula, isto é, do componente no interior do cristal de zeólita, até atingir o sítio onde será adsorvido. Neste caso tem lugar a difusão configuracional ou restrita.
- Pseudo-reação de adsorção na superfície do interior dos microporos.

Um ou mais destes fatores podem ser considerados controladores no desenvolvimento de modelos, a depender do sistema adsorbato-solvente-adsorvente e das condições do experimento. Será analisado cada um destes fenômenos para o caso em estudo, admitindo que os mesmos ocorrem em série.

Se as dimensões dos microporos são diminutas quando comparadas às dimensões das partículas de adsorvente, que dão uma idéia do tamanho dos macroporos, pode-se supor que a difusão nos macroporos é a taxa controladora, podendo-se pensar em desprezar a influência da difusão nos microporos. Na verdade o mecanismo controlador da transferência de massa depende não apenas das dimensões dos poros mas também das difusividades efetivas nos macroporos e microporos. Este efeito é mostrado pela Eq. 4.1, que estabelece um critério para negligenciar a influência da difusão nos microporos, desde que o parâmetro G seja menor que 0,1.

$$G = \left(\frac{r_c}{r_p} \right)^2 \frac{D_m}{D_c} \cdot \frac{\tau_c}{\tau} \cdot \frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_{ic}} \cdot \frac{1}{\rho_s(1 - \varepsilon_i) \frac{d\Gamma}{dc}} < 0,1 \quad (4.1)$$

A suposição do controle pelos macroporos foi comprovada em diversas situações por vários autores, entre os quais Santacesaria et alli (1982a), tendo sido adotada no presente modelo. Liapis e Rippin (1977) desenvolveram modelos onde a transferência de massa é

controlada pelos macroporos e microporos, considerados isoladamente ou em conjunto. O adsorvente usado naquele estudo foi partículas de carvão, que tipicamente apresenta grande distribuição de tamanho de poros, justificando a adoção de um modelo mais complexo.

A cinética da pseudo-reação de adsorção foi também considerada no estudo de Santacesaria et alli (1982a), que concluiu que o uso de condições de não equilíbrio não se justificam em algumas aplicações práticas, onde pode-se considerar que a taxa da pseudo-reação de adsorção é muito mais elevada que a dos mecanismos de transferência de massa presentes. Um modelo para prever o comportamento em banho finito considerando o não-equilíbrio para esta reação foi desenvolvido por Teo e Ruthven (1986), onde a isoterma mostrou-se praticamente com forma retangular, isto é, a concentração máxima no sólido é automaticamente atingida para qualquer concentração não nula na fase líquida. Um outro modelo considerando a isoterma retangular foi ainda desenvolvido por Do (1986).

Do que foi exposto, foi adotado um modelo para descrever a cinética de adsorção na partícula considerando que o único fenômeno de interesse é a difusão do adsorbato nos macroporos do adsorvente, sendo o equilíbrio de adsorção imediatamente atingido tão logo as moléculas de adsorbato completem seu percurso no macroporo, isto é, atinjam o sítio ativo onde ocorre a adsorção.

4.1.1. Modelo do Macroporo para a Partícula.

Um modelo completo considerando a difusão nos macroporos como a única resistência à transferência de massa foi apresentado por Santacesaria et alli (1982a) e aplicado por Neves (1995) na solução do problema de experimentos em banho finito, onde o banho é fortemente agitado de modo a minimizar a resistência do filme externo à partícula. Este modelo é traduzido pela Eq. 4.2, que define em termos diferenciais o balanço de massa na fase externa do banho, e pela Eq. 4.3 que define em termos diferenciais o balanço de massa na fase líquida interna à partícula de adsorvente.

$$\varepsilon_e \frac{dc_e}{dt} = -\frac{3D\varepsilon_i}{r_p} (1 - \varepsilon_e) \frac{\partial c_i}{\partial r} \Big|_{r_p} \quad (4.2)$$

$$\varepsilon_i \frac{\partial c_i}{\partial t} = \frac{D\varepsilon_i}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c_i}{\partial r} \right) - \rho_s(1 - \varepsilon_i) \frac{\partial T}{\partial t} \quad (4.3)$$

O comportamento da fase sólida é descrito pela Eq. 4.4 a seguir.

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{df_{eq}(c_i)}{dc_i} \frac{\partial c_i}{\partial t} \quad (4.4)$$

Onde $f_{eq}(c_i)$ é a função que descreve a relação entre a concentração no sólido (Γ) e a no líquido (c_i), isto é, a isoterma de adsorção. Neste estudo a isoterma usada será a de Langmuir conforme apresentado no Capítulo 3. Esta isoterma está apresentada na sua forma monocomponente na Eq. 4.5.

$$f_{eq}(c_i) = \frac{Kq_m c_i}{1 + Kc_i} \quad (4.5)$$

Observe-se que neste modelo completo a concentração interna à partícula de adsorvente varia com o raio da partícula, prevendo adequadamente um gradiente interno de concentrações na mesma.

4.1.2. Modelo Agrupado para a Partícula.

No modelo agrupado usado por Santacesaria et alli (1982b) a dependência da concentração interna (c_i) com o raio da partícula é negligenciada, e a função $c_i(r_p, t)$ é substituída pela concentração média no volume da partícula, definida pela Eq.4.6. Este modelo, apesar da simplificação fenomenológica que introduz, mostra-se de grande valia na solução do problema do leito fixo pela diminuição do esforço computacional envolvido, uma vez que a concentração no leito fixo tem que variar ao longo do comprimento do leito.

$$\bar{c}_i(t) = \frac{1}{V_p} \int_{V_p} c_i(r, t) dV_p \quad (4.6)$$

Será tomada a Eq. 4.2 como ponto de partida para a representação da fase líquida externa à partícula de adsorvente. Esta equação foi desenvolvida para o caso em que não há resistência à transferência de massa na fase externa, devido à forte agitação do banho. Para o caso do leito fixo, esta resistência não é negligenciável, podendo seu coeficiente de transferência de massa (k_e) ser calculado a partir de correlações empíricas. Neste caso, o termo do gradiente de concentração que define a transferência de massa pode ser simplificado na forma da Eq. 4.7, e o balanço na fase externa pode agora ser expresso de acordo com a Eq. 4.8.

$$D\varepsilon_i \left. \frac{\partial c_i}{\partial r} \right|_{r_p} = k_e [c_e - c_i(r_p, t)] \quad (4.7)$$

$$\varepsilon_e \frac{dc_e}{dt} = -k_e \frac{3}{r_p} (1 - \varepsilon_e) [c_e - c_i(r_p, t)] \quad (4.8)$$

Neste caso as resistências à transferência de massa externa (k_e) e interna à partícula (k_i), dispostas em série, devem ser tratadas como uma única resistência, traduzida por um coeficiente global de transferência de massa (K_L) dado pela Eq. 4.9.

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_e} + \frac{1}{k_i \varepsilon_i} \quad (4.9)$$

Santacesaria et alli (1982b) mostram então que as Eq. 4.8 e 4.3 são convertidas nas Eq. 4.10 e 4.11 para refletir o conceito do modelo agrupado de concentrações no interior da partícula de adsorvente. O balanço na fase sólida continua sendo representado pelas Eq. 4.4 e 4.5, usando a concentração média no interior da partícula em lugar da pontual.

$$\varepsilon_e \frac{dc_e}{dt} = -K_L \frac{3}{r_p} (1 - \varepsilon_e) (c_e - \bar{c}_i) \quad (4.10)$$

$$\varepsilon_i \frac{dc_i}{dt} = K_L \frac{3}{r_p} (c_e - \bar{c}_i) - \rho_s (1 - \varepsilon_i) \frac{d\Gamma}{dt} \quad (4.11)$$

4.2. Desenvolvimento do Modelo para o Leito Fixo.

O desenvolvimento do modelo multicomponente para o leito fixo é feito tomando-se um elemento diferencial (dz) ao longo do eixo z, em uma coluna de raio r_c . A vazão molar do componente j que entra neste elemento diferencial de volume é dada pelas componentes de vazão e de difusão, de acordo com as Eq. 4.12 e 4.13. O parâmetro D_L nesta última equação representa o coeficiente de difusão axial, que pode ser obtido a partir de correlações empíricas disponíveis na literatura. A porosidade externa do leito é dada por ε_e . A vazão molar que sai do elemento de volume é dada por equações similares às Eq. 4.12 e 4.13, aplicadas na coordenada $z+dz$ do eixo em lugar da coordenada z.

$$\text{vazão molar que entra} = u c_{e,j} \Big|_z \pi r_c^2 \quad (4.12)$$

$$\text{vazão molar que entra por difusão} = -D_L \varepsilon_e \frac{\partial c_{e,j}}{\partial z} \Big|_z \pi r_c^2 \quad (4.13)$$

O acúmulo do componente j no volume diferencial é dado pela Eq. 4.14.

$$\text{acúmulo} = \varepsilon_e \frac{\partial c_{e,j}}{\partial t} \pi r_c^2 dz \quad (4.14)$$

O “desaparecimento” do componente j do volume diferencial, por transferência para o interior do adsorvente, é dado pela Eq. 4.15, onde a área total das partículas é calculada através da Eq. 4.16. Por simplicidade de notação será adotado a partir deste ponto a simbologia c_i para a concentração média no interior da partícula.

$$\text{vazão de desaparecimento} = K_{L,j} (c_{e,j} - c_{i,j}) A_{\text{totalpartículas}} \quad (4.15)$$

$A_{\text{totalpartículas}}$ = número de partículas . área de uma partícula

$$\begin{aligned} &= \frac{\text{volume total}}{\text{volume de uma partícula}} \cdot \text{área de uma partícula} \\ &= \frac{(1 - \varepsilon_e) dz \cdot \pi r_c^2}{\frac{4}{3} \pi r_p^3} \cdot 4 \pi r_p^2 \end{aligned}$$

$$A_{\text{totalpartícula}} = \frac{3(1 - \varepsilon_e) dz \cdot \pi r_c^2}{r_p} \quad (4.16)$$

Escrevendo as Eq. 4.12 a 4.16 em termos de um balanço global (entrada=saída + acúmulo + desaparecimento), chega-se à Eq. 4.17, de acordo com o desenvolvimento a seguir:

$$D_L \varepsilon_e \left(\frac{\partial c_{e,j}}{\partial z} \Big|_{z+dz} - \frac{\partial c_{e,j}}{\partial z} \Big|_z \right) \pi r_c^2 - u (c_{e,j} \Big|_{z+dz} - c_{e,j} \Big|_z) \cdot \pi r_c^2 =$$

$$= \varepsilon_e \frac{\partial c_{e,j}}{\partial t} dz \cdot \pi r_c^2 + K_{L,j} (c_{e,j} - c_{i,j}) \frac{3(1 - \varepsilon_e) dz \cdot \pi r_c^2}{r_p}$$

Logo:

$$\begin{aligned} \frac{D_L \varepsilon_e \left(\frac{\partial c_{e,j}}{\partial z} \Big|_{z+dz} - \frac{\partial c_{e,j}}{\partial z} \Big|_z \right)}{dz} - \frac{u (c_{e,j} \Big|_{z+dz} - c_{e,j} \Big|_z)}{dz} - \varepsilon_e \frac{\partial c_{e,j}}{\partial t} = \\ = K_{L,j} (c_{e,j} - c_{i,j}) \frac{3}{r_p} (1 - \varepsilon_e) \end{aligned}$$

Logo:

$$u \frac{\partial c_{e,j}}{\partial z} + \varepsilon_e \frac{\partial c_{e,j}}{\partial t} - D_L \varepsilon_e \frac{\partial^2 c_{e,j}}{\partial z^2} = -K_{L,j} (c_{e,j} - c_{i,j}) \frac{3}{r_p} (1 - \varepsilon_e) \quad (4.17)$$

Observe-se que a Eq. 4.17 guarda uma relação muito estreita com a Eq. 4.10 desenvolvida para a partícula, acrescida dos termos de variação da concentração com o comprimento da coluna. A Eq. 4.11 pode ser reescrita conforme a Eq. 4.18, considerando o componente j da adsorção multicomponente em leito fixo.

$$\varepsilon_i \frac{\partial c_{i,j}}{\partial t} = K_{L,j} \frac{3}{r_p} (c_{e,j} - c_{i,j}) - \rho_s (1 - \varepsilon_i) \frac{d\Gamma_j}{dt} \quad (4.18)$$

A fase sólida é representada, para o caso multicomponente (NC componentes), pela Eq. 4.19.

$$\frac{\partial \Gamma_j}{\partial t} = \sum_{i=1}^{NC} \frac{\partial f_{eq}(c_{i,j})}{\partial c_{i,j}} \frac{\partial c_{i,j}}{\partial t} \quad (4.19)$$

Onde $f_{eq}(c_{i,j})$ é a função que descreve a relação entre a concentração no sólido (Γ_i) e as concentrações dos componentes no líquido no interior da partícula, isto é, a isoterma multicomponente de adsorção. Neste estudo a isoterma usada será a de Langmuir estendida para sistemas multicomponentes, conforme apresentado no Capítulo 3. Esta isoterma está apresentada na Eq. 4.20.

$$f_{eq}(c_{i,j}) = \frac{q_{m,j} K_j c_{i,j}}{1 + \sum_{i=1}^{NC} K_i c_{i,j}} \quad (4.20)$$

As Eq. 4.17 a 4.20 constituem o modelo completo para a adsorção multicomponente em leito fixo. As condições de contorno empregadas são as propostas por Danckwerts (1953) dadas pelas Eq. 4.21 e 4.22. Um estudo do emprego destas condições de contorno foi realizado por Parulekar e Pamkrishna (1984a, 1984b, 1984c), onde uma formulação geral do problema das condições de contorno é apresentada, da qual a condição de Danckwerts surge como um caso especial. Nesta série de artigos as soluções para casos reais são também apresentadas. O problema da formulação das condições de contorno também tem sido estudado por Ramkrishna e Amundson (1974) e por Novy et alli (1990, 1991), sendo que estes últimos estenderam a discussão para o emprego de outras condições de contorno como as de Dirichlet, de Newmann e de Robin.

$$uc_{e,j}^F = uc_{e,j} - \varepsilon_e D_L \left. \frac{\partial c_{e,j}}{\partial z} \right|_0 \quad z=0, t>0 \quad (4.21)$$

$$\left. \frac{\partial c_{e,j}}{\partial z} \right|_L = 0 \quad z=L, t>0 \quad (4.22)$$

As condições iniciais são dadas pelas Eq. 4.23 a 4.25.

$$c_{e,j}(z,0)=c_{e,j}^0(z) \quad t=0, z>0 \quad (4.23)$$

$$c_{i,j}(z,0)=c_{i,j}^0(z) \quad t=0, z>0 \quad (4.24)$$

$$\Gamma_j(z,0)=\Gamma_j^0(z) \quad t=0, z>0 \quad (4.25)$$

4.3. Coeficientes de Transferência de Massa.

Neste ítem serão apresentados os coeficientes de transferência de massa usados para a fase interna (k_i), fase externa (k_e) e o coeficiente de difusão axial (D_L). Este último é também chamado de coeficiente de dispersão axial ou difusividade axial. Observe-se que muitas das correlações apresentadas a seguir são empíricas, cabendo uma correção das mesmas nos casos em que se tem dados experimentais que justifiquem tais correções.

4.3.1. Fase Líquida Interna à Partícula.

Santacesaria et alli (1982b) demonstrou que o coeficiente de transferência de massa k_i varia com o tempo, só podendo ser calculado rigorosamente através da solução do modelo completo onde a concentração interna é função do tempo, da posição axial no leito e também da posição radial no interior da partícula, o que não é possível com o uso do modelo agrupado proposto. No entanto, o erro cometido pelo uso de um valor médio como a relação proposta por Glueckauf (1955) é aceitável. Esta relação é apresentada na Eq. 4.26 e será utilizada neste trabalho.

$$\overline{k_i} = \frac{5D_m / \tau}{r_p} \quad (4.26)$$

Onde a difusividade efetiva (D) nos poros da partícula de adsorvente, definida pela relação D_m/τ , é obtida dos experimentos descritos na introdução deste capítulo.

4.3.2. Fase Líquida Externa.

O coeficiente externo de transferência de massa k_e é um parâmetro que é basicamente afetado pelas condições hidrodinâmicas do fluxo e pelas propriedades físicas, tais como velocidade superficial, viscosidade, diâmetro da partícula e difusividade molecular. O grupo adimensional apropriado para caracterizar este coeficiente é o número de Sherwood, definido por $Sh=k_e d_p/D_m$ que é análogo ao número de Nusselt para transmissão de calor. Uma descrição simplificada mas bastante abrangente dos métodos disponíveis para avaliar este parâmetro foi apresentada por Hou (1989). No presente estudo apenas dois deles serão considerados: o primeiro é o método de Wilson e Geankoplis apresentado por Ruthven (1984) e descrito pela Eq. 4.27.

$$Sh = \frac{1,09}{\varepsilon_e} Re^{0,33} Sc^{0,33} \quad 0,0015 < Re < 55 \quad (4.27)$$

onde $Re=d_p u_p/\mu$ e $Sc=\mu/\rho_l D_m$. O segundo é o método apresentado por Santacesaria et alli (1982b) que faz uso de um fator de forma ψ e de um número de Reynolds modificado na forma $Re=d_p u_p/[6\mu(1-\varepsilon_e)\psi]$, de acordo com a Eq. 4.28.

$$Sh = 0,91 Re^{0,49} Sc^{0,33} \psi \quad Re < 50 \quad (4.28)$$

4.3.3. Dispersão Axial.

O coeficiente de dispersão axial (D_L) pode ser estimado a partir do número de Peclet, definido por $Pe = u d_p / \varepsilon_e D_L$, usando a correlação empírica proposta por Butt (1980) válida para líquidos escoando em meios porosos. Esta correlação está mostrada na Eq. 4.29, onde $Re = d_p u \rho_l / \mu \varepsilon_e$.

$$\varepsilon_e Pe = 0,2 + 0,011 Re^{0,48} \quad (4.29)$$

4.4. Procedimentos Numéricos.

As Eq. 4.17 a 4.20, com suas condições de contorno e condições iniciais, formam um sistema de equações diferenciais parciais, cuja solução tem sido calculada por diversos métodos numéricos. Os mais conhecidos são o das diferenças finitas, usado por exemplo por Buso et alli (1988) e por Kaczmariski e Antos (1996), e o de colocação ortogonal usado por Santacesaria et alli (1982b) e por Chiang e Hwang (1989). Também tem sido praticado o uso de transformadas, como a transformada de Fourier aplicada por Mees et alli (1989). Para a solução do modelo geral (não agrupado), onde a concentração interna é função do tempo, da posição axial no leito e também da posição radial no interior da partícula, Sun e Meunier (1991) propuseram um método especial de diferenças finitas, com bons resultados.

No trabalho de Neves (1995) foi usado o método da colocação ortogonal para a discretização da solução ao longo do comprimento do leito, o qual tem se mostrado mais eficiente que métodos convencionais de diferenças finitas (Santacesaria et alli, 1982b). Este método encontra-se formalmente descrito por Villadsen e Michelsen (1978) e foi usado por Holland e Liapis (1983) na solução de diversos problemas específicos. Simplificadamente, sua aplicação envolve a escolha de um polinômio ortogonal para o qual são calculadas as raízes z_i e as matrizes de discretização A_{ij} e B_{ij} . A solução obtida para o sistema corresponde apenas a pontos discretos ao longo da dimensão adotada (por exemplo, o comprimento do leito), pontos estes que são definidos pelas raízes do polinômio ortogonal. O polinômio ortogonal usado foi o de Jacobi, cuja expressão geral foi descrita por Holland e Liapis (1983) nos termos da Eq. 4.30, onde o índice n corresponde ao grau do polinômio, $\Gamma(n)$ à função

gama e α e β aos parâmetros da função peso definida pela Eq. 4.31. Observe-se que para cada par de parâmetros (α , β) escolhido corresponde uma série de polinômios ortogonais denotada por $P_n^{(\alpha, \beta)}(x)$. Assim, para o polinômio de Jacobi, os valores das raízes z_i e as matrizes de discretização A_{ij} e B_{ij} foram calculados através das subrotinas DFOPR e JCOBI constantes do Apêndice B (Villadsen e Michelsen, 1978).

$$(1-x)^\alpha x^\beta P_n^{(\alpha, \beta)}(x) = \frac{(-1)^n \Gamma(\beta+1)}{\Gamma(n+\beta+1)} \frac{d^n [(1-x)^{n+\alpha} x^{n+\beta}]}{dx^n} \quad (4.30)$$

$$W(x) = x^\beta (1-x)^\alpha \quad (4.31)$$

No caso específico em estudo, a abordagem do problema envolve os seguintes passos:

- Adimensionalização das equações.
- Discretização das equações adimensionalizadas com colocação ortogonal, pela substituição dos termos diferenciais de concentração externa adimensional (E) em relação ao comprimento do leito adimensional (δ) de acordo com as Eq. 4.32 e 4.33. Nestas equações os índices k e j referem-se aos pontos de colocação ao longo do comprimento do leito adimensional (δ), que são as raízes do polinômio de Jacobi.

$$\left. \frac{\partial E}{\partial \delta} \right|_k = \sum_{j=1}^{N+1} A_{kj} E_j \quad (4.32)$$

$$\left. \frac{\partial^2 E}{\partial \delta^2} \right|_k = \sum_{j=1}^{N+1} B_{kj} E_j \quad (4.33)$$

- Solução das equações ordinárias resultantes.

Para a resolução das equações ordinárias resultantes no tempo foi usado um método de diferenças finitas. Neste caso (sistema multicomponente) não é possível a solução das

equações ordinárias por um método tipo Runge-Kutta, uma vez que as concentrações de todos os componentes variam com o tempo na Eq. 4.18.

4.4.1. Adimensionalização e Discretização das Equações.

O procedimento inicial para a adimensionalização das equações é uma mudança nas variáveis de acordo com as Eq. 4.34 a 4.38. Observe-se que a adimensionalização do tempo poderia ter sido feita de outras formas, como por exemplo Morbidelli et alli (1982) que usou uma adimensionalização do tipo $\theta = t/(\text{tempo de residência})$. No entanto, considera-se preferível a forma da Eq. 4.37 pois, como será demonstrado, as equações na forma adimensional vão trazer o número de Peclet multiplicando a primeira derivada espacial e o número de Nusselt multiplicando o termo de transferência de massa. Estas informações devem ser veiculadas nas equações pois o número de Peclet dá uma medida da relação (transporte convectivo)/(transporte difusivo) e, a depender de seu valor, pode-se até desprezar a segunda derivada, simplificando os cálculos. Quanto maior o número de Peclet, maior o transporte por convecção e menor a importância da segunda derivada.

$$I_j = \frac{c_{i,j}}{c_{e,1}^F} \Rightarrow dc_{i,j} = c_{e,1}^F dI \quad (4.34)$$

$$E_j = \frac{c_{e,j}}{c_{e,1}^F} \Rightarrow dc_{e,j} = c_{e,1}^F dE \quad (4.35)$$

$$\Gamma_j' = \Gamma_j / q_{m,1} \Rightarrow d\Gamma_j = q_{m,1} d\Gamma_j' \quad (4.36)$$

$$\theta = \frac{tD_L}{L^2} \Rightarrow dt = \frac{L^2}{D_L} d\theta \quad (4.37)$$

$$\delta = \frac{z}{L} \Rightarrow dz = L d\delta \quad (4.38)$$

Adimensionalização das Equações Principais que Descrevem o Fenômeno.

Substituindo na Eq. 4.17 as variáveis adimensionais assim definidas, e fazendo as simplificações cabíveis, chega-se à Eq. 4.39.

$$\frac{\partial E_j}{\partial \theta} + \frac{Lu}{\varepsilon_e D_L} \frac{\partial E_j}{\partial \delta} - \frac{\partial^2 E_j}{\partial \delta^2} = -\frac{3K_{L,j} L^2}{r_p D_L} \frac{(1 - \varepsilon_e)}{\varepsilon_e} (E_j - I_j) \quad (4.39)$$

Esta pode ser reescrita na forma da Eq. 4.40 após identificação dos agrupamentos que definem os números adimensionais de Peclet e Nusselt.

$$\frac{\partial E_j}{\partial \theta} + Pe \frac{\partial E_j}{\partial \delta} - \frac{\partial^2 E_j}{\partial \delta^2} = -3Nu_j \frac{(1 - \varepsilon_e)}{\varepsilon_e} (E_j - I_j) \quad (4.40)$$

De maneira análoga a Eq. 4.18 na sua forma adimensionalizada é dada pela Eq. 4.41.

$$\frac{\partial I_j}{\partial \theta} = \frac{3Nu_j}{\varepsilon_i} (E_j - I_j) - \frac{\rho_s q_{m,j}}{c_{e,1}^F} \frac{(1 - \varepsilon_i)}{\varepsilon_i} \frac{\partial I_j}{\partial \theta} \quad (4.41)$$

A adimensionalização da Eq. 4.19 envolve o conhecimento das derivadas parciais $\partial f_{eq}(c_{i,l}) / \partial (c_{i,l})$ a partir da Eq. 4.20, que têm expressões distintas a depender do valor que l assume, de acordo com as Eq. 4.42 e 4.43.

$$\frac{\partial \mathcal{A}_j}{\partial c_{i,l}} = \frac{K_j q_{m,j} \left(1 + \sum_{l=1}^{NC} K_l c_{i,l} \right) - K_j^2 q_{m,j} c_{i,j}}{\left(1 + \sum_{l=1}^{NC} K_l c_{i,l} \right)^2} \quad \text{para } l=j \quad (4.42)$$

$$\frac{\partial \mathcal{A}_j}{\partial c_{i,l}} = \frac{-K_j K_l q_{m,j} c_{i,j}}{\left(1 + \sum_{l=1}^{NC} K_l c_{i,l} \right)^2} \quad \text{para } l \neq j \quad (4.43)$$

Procedendo à adimensionalização da Eq. 4.19, seus termos dentro do somatório também assumem formas distintas a depender do valor que l assume. No entanto, tendo em mente que a situação em que $l=j$ só ocorre uma vez no somatório, e notando a similaridade entre as Eq. 4.42 e 4.43, pode-se retirar o termo não comum em ambas para fora do somatório da Eq. 4.19. A Eq. 4.19 pode ser adimensionalizada, então, de acordo com a Eq. 4.44.

$$\frac{1}{c_{e,1}^F} \frac{\partial \mathcal{A}_j}{\partial \theta} = \left[\frac{K_j \left(1 + \sum_{l=1}^{NC} K_l c_{e,1}^F I_l \right)}{\left(1 + \sum_{l=1}^{NC} K_l c_{e,1}^F I_l \right)^2} \right] \frac{\partial \mathcal{A}_j}{\partial \theta} + \sum_{l=1}^{NC} \left[\frac{-K_j K_l c_{e,1}^F I_j}{\left(1 + \sum_{l=1}^{NC} K_l c_{e,1}^F I_l \right)^2} \right] \frac{\partial \mathcal{A}_l}{\partial \theta} \quad (4.44)$$

Substituindo a Eq. 4.44 na Eq. 4.41 e rearranjando chega-se à Eq. 4.45. Esta equação representa, conforme será mostrado a seguir, um sistema de equações onde as incógnitas são as concentrações internas I_l . Através do uso de diferenças finitas o mesmo será convertido em um sistema de equações algébricas lineares que serão resolvidos pelo método de Gauss-Jacobi com pivotação total (Raman, 1985; Carnahan et alli, 1969). Por esta razão a Eq. 4.45 foi

arrumada agrupando os termos diferenciais de variação das concentrações internas com o tempo, ficando em uma forma conveniente para a aplicação do método de Gauss-Jacobi.

$$\left(\frac{\varepsilon_i}{\rho_s q_{m,j}(1 - \varepsilon_i)} + \frac{K_j}{S} \right) \frac{\partial I_j}{\partial \theta} + \sum_{l=1}^{NC} \left[\frac{-K_j K_l c_{e,l}^F I_j}{S^2} \right] \frac{\partial I_l}{\partial \theta} = \frac{3Nu_j(E_j - I_j)}{\rho_s q_{m,j}(1 - \varepsilon_i)} \quad (4.45)$$

onde S é dado pela Eq. 4.46.

$$S = 1 + \sum_{l=1}^{NC} K_l c_{e,l}^F I_l \quad (4.46)$$

Adimensionalização das Equações das Condições de Contorno.

Adimensionalizando as condições de contorno para o início e o final do leito, Eq. 4.21 e 4.22 respectivamente, chega-se às Eq. 4.47 e 4.48.

$$E_j^F = E_j - \frac{1}{Pe} \frac{\partial E_j}{\partial \delta} \bigg|_0 \quad \delta=0, \theta>0 \quad (4.47)$$

$$\frac{\partial E_j}{\partial \delta} \bigg|_1 = 0 \quad \delta=1, \theta>0 \quad (4.48)$$

Discretização das Equações Principais que Descrevem o Fenômeno.

Aplicando colocação ortogonal às Eq. 4.40, 4.45 e 4.46 chega-se às formas discretizadas das Eq. 4.49, 4.50 e 4.51, que estão assim reduzidas a equações diferenciais ordinárias. Nestas equações o índice NC representa o número de componentes, N o número de

pontos de colocação internos à coluna, l e j representam os componentes, i e k representam os pontos de colocação. Os elementos das matrizes de discretização definidas pelo método de colocação ortogonal são representados por A_{ki} e B_{ki} , para a primeira e segunda derivadas, respectivamente. Observe-se que a Eq. 4.45 aplica-se apenas aos pontos de colocação internos à coluna, isto é, k varia de 2 a $N+1$. Os pontos de início e final da coluna devem ser calculados através das condições de contorno.

$$\frac{dE_{j,k}}{d\theta} + Pe \sum_{i=1}^{N+2} A_{ki} E_{j,i} - \sum_{i=1}^{N+2} B_{ki} E_{j,i} = -3Nu_j \frac{(1 - \varepsilon_e)}{\varepsilon_e} (E_{j,k} - I_{j,k}) \quad (4.49)$$

$$\left(\frac{\varepsilon_i}{\rho_s q_{m,j}(1 - \varepsilon_i)} + \frac{K_j}{S} \right) \frac{dI_{j,k}}{d\theta} + \sum_{l=1}^{NC} \left[\frac{-K_j K_l c_{e,l}^F I_{j,k}}{S^2} \right] \frac{dI_{l,k}}{d\theta} = \frac{3Nu_j (E_{j,k} - I_{j,k})}{\rho_s q_{m,j}(1 - \varepsilon_i)} \quad (4.50)$$

$$S = 1 + \sum_{l=1}^{NC} K_l c_{e,l}^F I_{l,k} \quad (4.51)$$

Discretização das Equações das Condições de Contorno.

Aplicando colocação ortogonal à condição de contorno do início do leito, Eq. 4.47, chega-se à Eq. 4.52 através do raciocínio a seguir. A condição do início do leito é dada pelo ponto de colocação de número 1 ($i=1$), onde o comprimento adimensional é zero ($\delta=0$).

$$\left. \frac{\partial E_j}{\partial \delta} \right|_0 = Pe(E_j - E_j^F)$$

$$\text{Logo: } \sum_{i=1}^{N+2} A_{1i} E_{j,i} = Pe(E_{j,1} - E_j^F)$$

$$\text{Logo: } A_{11} E_{j,1} + \sum_{i=2}^{N+2} A_{1i} E_{j,i} = Pe(E_{j,1} - E_j^F)$$

$$\text{Logo: } E_{j,1} = \frac{Pe E_j^F + \sum_{i=2}^{N+2} A_{1i} E_{j,i}}{Pe - A_{11}} \quad (4.52)$$

Por um raciocínio análogo, aplicando colocação ortogonal à condição de contorno do final do leito, Eq. 4.48, chega-se à Eq. 4.53. A condição do final do leito é dada pelo ponto de colocação de número $N+2$, onde o comprimento adimensional é unitário ($\delta=1$).

$$E_{j,N+2} = \frac{-\sum_{i=1}^{N+1} A_{N+2,i} E_{j,i}}{A_{N+2,N+2}} \quad (4.53)$$

Observe-se que as posições internas do leito são definidas pelos pontos de colocação 2 a $N+1$, onde o comprimento adimensional assume valores entre zero e um ($0 < \delta < 1$), numericamente iguais às raízes do polinômio de Jacobi selecionado. As Eq. 4.52 e 4.53 devem então ser conjuntamente manipuladas para permitir o cálculo das concentrações no início e final do leito, em um dado tempo, como uma função apenas das concentrações internas ao leito, as quais serão calculadas através da Eq. 4.49. Desta forma as Eq. 4.52 e 4.53 são convertidas nas Eq. 4.54 e 4.55.

$$E_{j,1} = \frac{A_{N+2,N+2}}{A_{N+2,N+2}(Pe - A_{11}) + A_{1,N+2}A_{N+2,1}} \left[Pe E_j^F + \sum_{i=2}^{N+1} \left(A_{1i} - \frac{A_{1,N+2}A_{N+2,i}}{A_{N+2,N+2}} \right) E_{j,i} \right] \quad (4.54)$$

$$E_{j,N+2} = - \left(\frac{A_{N+2,1} E_{j,1} + \sum_{i=2}^{N+1} A_{N+2,i} E_{j,i}}{A_{N+2,N+2}} \right) \quad (4.55)$$

Observe-se que o valor de $E_{j,1}$ da Eq. 4.55 é dado pela Eq. 4.54. Para as equações desenvolvidas são válidas as seguintes relações: $Pe = Lu/\varepsilon_e D_L$; $Nu = K_{Lj} L^2 / r_p D_L$ e u é a velocidade superficial na coluna, dada pela relação $u = (\text{vazão volumétrica de alimentação} / \text{área transversal da coluna})$. O modelo e a solução numérica desenvolvidos atendem tanto a experimentos tipo “breakthrough” como tipo pulso. Nos primeiros a composição de alimentação é constante, a qual é representada em sua forma adimensional pelo parâmetro E_j^F da Eq. 4.54; nos segundos a composição de alimentação sofre uma mudança em degrau após um tempo, que é o tempo de pulso. Neste caso o programa identifica o tempo de pulso e efetua a mudança de E_j^F na Eq. 4.54.

4.4.2. Solução Numérica das Equações Ordinárias.

A solução numérica destas equações no tempo será feita por um método de diferenças finitas, substituindo os termos diferenciais das Eq. 4.49 e 4.50 por variações finitas. Assim, considerando um passo de integração adimensional h , pode-se escrever as Eq. 4.56 e 4.57.

$$\frac{dE_j}{d\theta} = \frac{E_j|_{\theta+h} - E_j|_{\theta}}{h} \quad (4.56)$$

$$\frac{dI_j}{d\theta} = \frac{I_j|_{\theta+h} - I_j|_{\theta}}{h} \quad (4.57)$$

As Eq. 4.49 e 4.50 ficam assim reduzidas a equações algébricas lineares, e a solução do sistema completo pode ser feita nos seguintes passos:

- a) A partir das condições iniciais de concentração interna e externa na coluna calcular, para o próximo passo no tempo, as concentrações externas de cada componente para os pontos de colocação internos através da Eq. 4.49;
- b) Calcular as concentrações externas de cada componente para os pontos de colocação externos através das Eq. 4.54 e 4.55.
- c) Calcular, para cada ponto de colocação, as concentrações internas de cada componente, através da solução do sistema de equações definido pela Eq. 4.50 pelo método de Gauss-Jordan com condensação pivotal total;
- d) Voltar à Eq. 4.49 e, com as novas concentrações externas e internas ao longo da coluna, calcular as concentrações externas de cada componente para os pontos de colocação internos, para o passo seguinte;
- e) Repetir os passos b, c, d e a até ser atingido o tempo final desejado.

Este procedimento deve ser testado para passos de integração h progressivamente menores, até que a diferença nos cálculos entre um passo e outro seja menor que uma tolerância pré-estabelecida. O Apêndice A apresenta um diagrama de blocos deste procedimento.

4.5. Verificação do Fechamento do Balanço Material

Os testes realizados com o programa mostraram (Neves, 1995) uma boa predição do comportamento do leito fixo para dados experimentais levantados ou buscados na literatura. Observou-se, no entanto, a ocorrência de oscilações em alguns resultados da simulação devidas ao método numérico empregado. Verificou-se que estas oscilações são mais intensas para colunas longas, conforme já observou Chiang e Hwang (1989). Para contornar este problema numérico procedeu-se a uma modificação no programa desenvolvido, permitindo a divisão da coluna de leito fixo em várias seções para efeito de simulação. As concentrações de saída de cada seção são igualadas, obviamente, às de alimentação da seção subsequente para cada passo de integração no tempo. Dessa forma foi possível eliminar o comportamento

oscilatório pela divisão em seções de coluna, sendo algumas vezes necessária a divisão em até 12 seções.

Pode-se constatar que estas oscilações indevidas no perfil de concentração da saída do leito são uma resposta a um erro grave no fechamento do balanço material durante os cálculos, erros estes provocados pelo método numérico empregado. Para verificar esta afirmativa, um balanço de massa por componente (Entrada = Saída + Acúmulo) foi estabelecido para o leito completo, calculando-se para cada intervalo de tempo arbitrário (Δt) um erro percentual no fechamento do balanço para cada componente, dado pela Eq. 4.58.

$$ErroBalanco = \left| \left(\frac{n(saída) + n(acumulo) - n(entrada)}{n(entrada)} \right) * 100 \right| \quad (4.58)$$

Onde n representa o número de mols do componente que entra, sai ou acumula no leito no intervalo de tempo. Assim, $n(entrada)$ para o componente i é dado pela Eq. 4.59, uma vez que a vazão e concentração de entrada são constantes no intervalo.

$$n(entrada) = Q \cdot c_{e,i}^F \cdot \Delta t \quad (4.59)$$

O termo $n(saída)$ é dado pela Eq. 4.60, uma vez que a concentração de saída varia ao longo do tempo. Essa integração é feita pelo método da Primeira Regra de Simpson (Burden e Faires, 1989), que consiste em aproximar a função $f(x)$ por um polinômio interpolador de segundo grau, dividindo o intervalo de integração (Δt) em n intervalos iguais de amplitude h .

$$n(saída) = Q \cdot \int_t^{t+\Delta t} c_{e,i}^{Saída} \cdot dt \quad (4.60)$$

O termo $n(\text{acúmulo})$ corresponde à variação no tempo Δt do número de moles adsorvidos no sólido, além dos que ficam retidos nos macroporos e no líquido existente entre as partículas do leito. Este cálculo pode ser feito a partir das concentrações, de acordo com as Eq. 4.61 a 4.63, onde V representa o volume total do leito de adsorvente e as concentrações $(q_i, c_{e,i} \text{ e } c_{i,i})$ são as médias do componente i em cada seção de leito (n_{sec} seções de índice m conforme o somatório). O termo $n(\text{acúmulo})$ é assim calculado como a soma das Eq. 4.61 a 4.63.

$$n(\text{acumulo_solido}) = V \cdot \sum_{m=1}^{n_{\text{sec}}} \left((\overline{q_i})_{t+\Delta t} - (\overline{q_i})_t \right) \cdot \rho_s \cdot (1 - \varepsilon_e) \cdot (1 - \varepsilon_i) \quad (4.61)$$

$$n(\text{acumulo_poros}) = V \cdot \sum_{m=1}^{n_{\text{sec}}} \left((\overline{c_{i,i}})_{t+\Delta t} - (\overline{c_{i,i}})_t \right) \cdot (1 - \varepsilon_e) \cdot \varepsilon_i \quad (4.62)$$

$$n(\text{acumulo_liquido_externo}) = V \cdot \sum_{m=1}^{n_{\text{sec}}} \left((\overline{c_{e,i}})_{t+\Delta t} - (\overline{c_{e,i}})_t \right) \cdot \varepsilon_e \quad (4.63)$$

O valor médio de concentração para cada seção em que foi dividido o leito é formalmente definido como a integral no volume da seção, de acordo com a Eq. 4.64 escrita para a concentração do líquido externo ($c_{e,i}$).

$$\overline{c_{e,i}} = \frac{1}{V_{\text{seção}}} \int_{V_{\text{seção}}} c_{e,i} \cdot dV_{\text{seção}} \quad (4.64)$$

Numericamente este valor médio de concentração pode ser calculado, no entanto, aplicando-se o método de integração por quadratura gaussiana (Villadsen e Michelsen, 1978). Neste método o valor médio de uma variável ao longo do eixo considerado, é tomada como sendo igual ao somatório do produto de uma função peso ($W(x)$ definida em nosso caso pela Eq. 4.31) pelo valor da variável em cada ponto de colocação. Esta função peso atribui valores ponderados para cada ponto de colocação associado, conforme mostra a Eq. 4.65, onde o índice k representa o ponto de colocação.

$$\overline{c_{e,i}} = \sum_{k=1}^{N+2} c_{e,i,k} \cdot W_k \quad (4.65)$$

A aplicação de equações análogas à Eq. 4.65 para as concentrações nos poros ($c_{i,i}$) e no sólido (q_i) permite calcular o termo n (acúmulo) como a soma das Eq. 4.61 a 4.63.

Verifiquemos, para um caso típico em que há o comportamento oscilatório, a adequação do fechamento do balanço material para um ensaio de leito fixo. Tomemos pois a Corrida A do trabalho de Neves(1995), em que foi feita a adsorção de uma mistura de p-xileno em inerte em uma coluna inicialmente cheia de inerte, na qual existia um teor residual de p-dietilbenzeno proveniente de corrida anteriormente realizada. A quantidade de p-dietilbenzeno presente foi estimada como um perfil constante de concentrações intrapartícula de $1,3 \cdot 10^{-4}$ mol/l. A concentração externa foi considerada aproximadamente igual a zero. As características do leito estão mostradas na Tabela 4.1. Os dados de entrada e parâmetros do modelo considerados estão na Tabela 4.2.

Tabela 4.1. Características do Leito Fixo de Adsorção da Corrida A (Neves, 1995).

Massa de adsorvente (g)	454
Comprimento da coluna (cm)	142,5
Diâmetro interno da coluna (cm)	2
Raio equivalente da partícula (cm)	0,0275
Porosidade do leito	0,2702
Porosidade da partícula (macroporosidade)	0,35172

Massa específica do sólido (inclui microporos) (g/cm ³)	2,14438
---	---------

Simulações do comportamento da corrida foram feitas para 1 seção de coluna (leito sem divisão), onde são observadas oscilações, e para o leito dividido em 5 seções, onde as oscilações já não são mais observadas, e para passos de integração de 1 s e 0,1 s. O cálculo foi efetuado ao longo de 100 min e o erro no balanço (definido pela Eq. 4.58) foi calculado a cada 6 s, estando os resultados obtidos apresentados nas Figuras 4.4 e 4.5. Foram também calculados para cada caso os erros absolutos médios no balanço no período de 0 a 26 min, tempo aproximado para se atingir erro nulo em qualquer caso. Estes erros médios estão apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.2. Dados de Entrada e Parâmetros do Modelo para a Corrida A (Neves, 1995).

	p-xileno	p-dietilbenzeno
$k_i \cdot 10^4$ (cm/s) (Eq. 4.26)	5,93	5,02
$k_e \cdot 10^4$ (cm/s) (Eq. 4.28)	4,04	3,61
$K_L \cdot 10^4$ (cm/s) (Eq. 4.9)	1,37	1,18
$D_L \cdot 10^2$ (cm ² /s) (Eq. 4.29)	1,26	1,26
$D \cdot 10^6$ (cm ² /s) (Neves, 1995)	3,27	2,76
$q_m \cdot 10^3$ (gmol/g)	1,2277	0,8001
K (l/gmol)	820,22	1258,57
Composição inicial na coluna (gmol/l) ^(a)	0	$1,3 \cdot 10^{-4}$
Vazão de alimentação (cm ³ /min)	10,47	10,47
Composição de alimentação (%massa) ^(a)	53,75	0
Composição de alimentação (gmol/l)	3,8282	0

(a) O balanço dos componentes é fechado pela composição do inerte, que no caso foi a mistura de n-parafinas.

Tabela 4.3. Erro Absoluto Médio Percentual no Balanço Material para a Corrida A (Neves, 1995).

Passo de Integração (s)	Número de Seções	
	1	5
1	19,6 %	2,5 %
0,1	19,0 %	0,6 %

Para o leito sem divisão (Figura 4.4) observa-se um erro no balanço material elevado, com erro médio de 19,6% até o tempo de 26 min, tempo aproximado em que ocorre a saturação do leito (“breakthrough”). Estes erros no balanço estão claramente relacionados com as oscilações que são observadas após a saturação, quando ocorrem concentrações diferentes das normalmente esperadas (ora maiores, ora menores). A relação entre erros no balanço e oscilações pode ainda ser compreendida como consequência de se ter estabelecido um perfil interno de concentrações incorreto para o leito, durante a sua saturação. Este fato pode ser melhor observado através da Figura 4.6, que mostra a evolução da concentração de p-xileno com o tempo no interior da coluna, nas distâncias de 4,8 cm, 54,2 cm e 118,4 cm a partir do início da mesma (correspondentes aos pontos de colocação números 2, 4 e 6). Como pode ser notado, as oscilações já ocorrem no interior da coluna e tornam-se mais pronunciadas para maiores distâncias a partir do seu início, pois os erros de balanço são cumulativos. O comportamento esperado seria similar ao apresentado pelas curvas b-d da Figura 4.1, onde a zona de transferência de massa trafega sem oscilações ao longo da coluna.

Para o leito sem divisão observou-se também que a diminuição no passo de integração de 1 s para 0,1 s não ofereceu qualquer melhora nos resultados de balanço material.

Para o leito dividido em 5 seções (Figura 4.5) observa-se um desaparecimento das oscilações acompanhado de grande diminuição no erro médio de fechamento de balanço, o que confirma a discussão do parágrafo anterior acerca da relação entre erros no balanço e oscilações. Neste caso observou-se que a diminuição do passo de integração de 1 s para 0,1 s promoveu uma melhoria nos resultados, diminuindo o erro médio de fechamento de balanço de 2,5 % para 0,6 %.

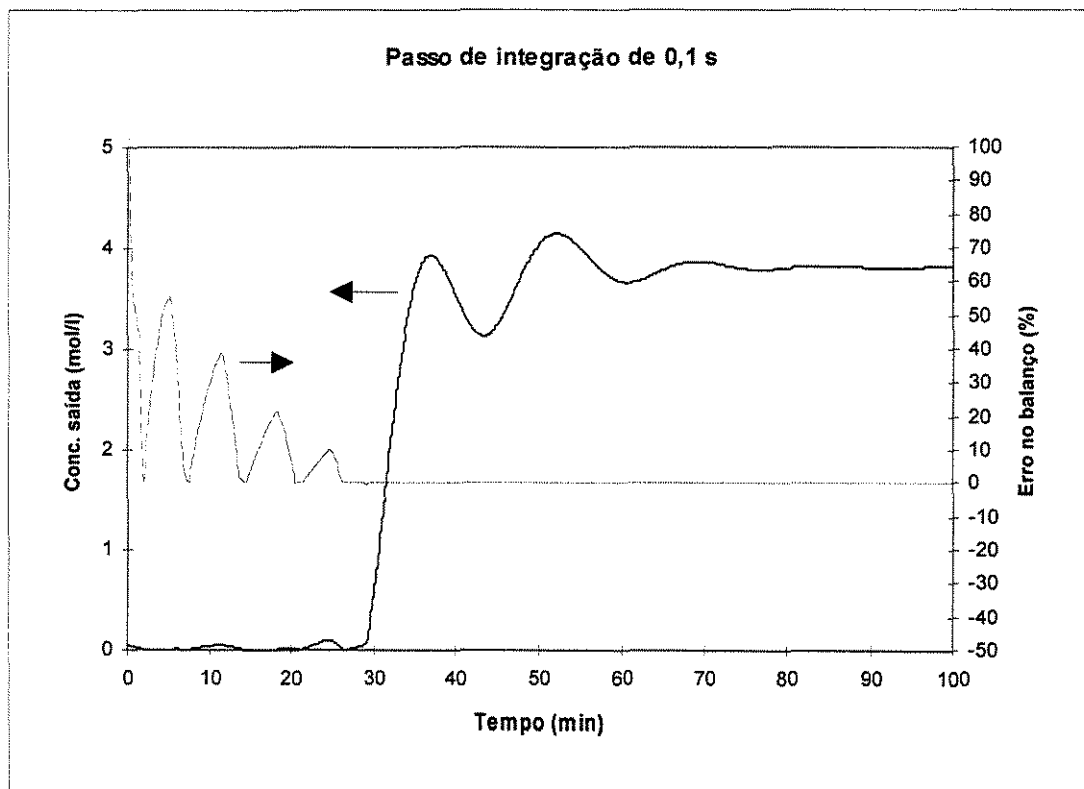
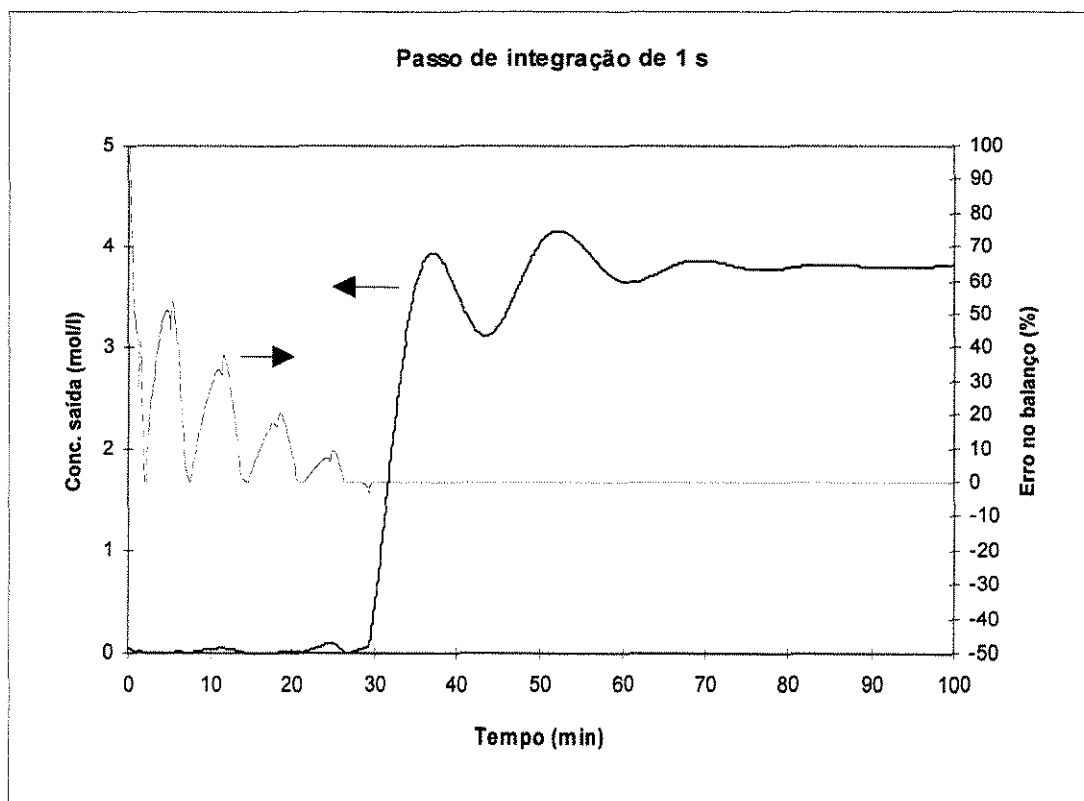


Figura 4.4. Erro percentual no balanço material para a corrida A (Neves, 1995) - Leito não dividido, para passos de integração de 1 s e 0,1 s.

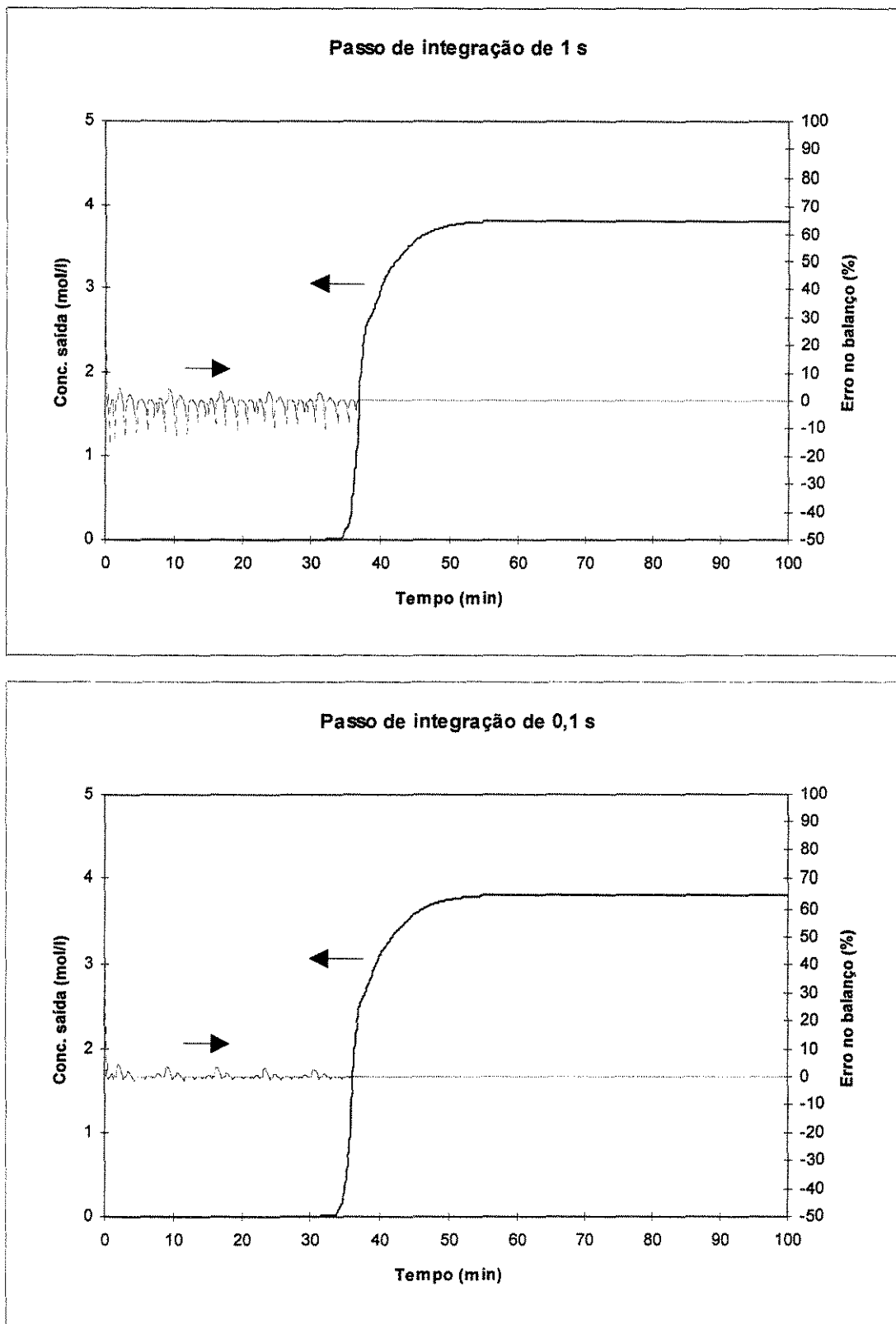


Figura 4.5. Erro percentual no balanço material para a corrida A (Neves, 1995) - Leito dividido em 5 seções, para passos de integração de 1 s e 0,1 s.

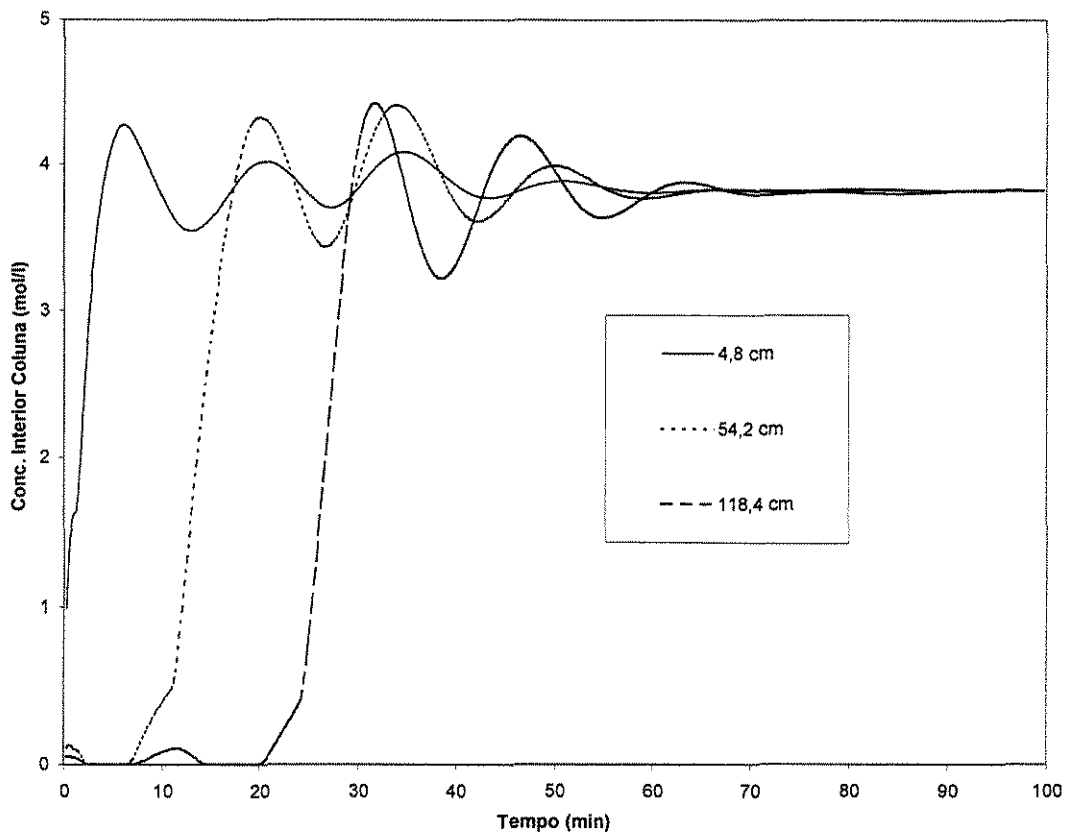


Figura 4.6. Concentração de p-xileno no interior da coluna para a corrida A (Neves, 1995) – Leito não dividido, passo de integração de 0,1 s e distâncias de 4,8 cm, 54,2 cm e 118,4 cm a partir do início da coluna.

Este estudo vem assim a confirmar a importância da escolha adequada dos parâmetros numéricos nos resultados da simulação, cabendo ainda a investigação de outros parâmetros como o número de pontos de colocação e o alfa e beta do polinômio de Jacobi, ambos iguais a zero nestas simulações de acordo com o adotado por Neves(1995). Os parâmetros mais adequados devem ser pesquisados para cada situação específica, uma vez que os mesmos dependem de informações do sistema como as isotermas de equilíbrio, os coeficientes de transferência de massa e dispersão axial e as dimensões do leito, para citar alguns.

Por outro lado, ressalta-se a importância de se avaliar a qualidade dos resultados pelos erros cometidos no balanço material, e não pela simples observação da curva de

concentrações de saída do leito. Para esclarecer este último ponto, observe-se que as curvas de concentração de saída do leito da Figura 4.4 apresentam pequenas oscilações até o tempo de saturação, apesar dos elevados erros no fechamento do balanço. Observe-se ainda que as duas curvas de concentração de saída da Figura 4.5 têm aspectos idênticos embora os casos apresentem diferença razoável nos erros de fechamento de balanço. Se levarmos em conta o fato de que este modelo para o leito fixo será usado como núcleo para o desenvolvimento do modelo do leito móvel simulado, onde as correntes de saída de um leito serão alimentadas no leito subsequente de maneira cíclica, é fácil visualizar que estes erros tenderão a se acumular, ocasionando um erro também no fechamento do balanço daquele modelo. Deste fato decorrem duas conseqüências para o modelo do leito móvel simulado. A primeira é a importância da escolha adequada dos parâmetros numéricos nos resultados da simulação. A segunda é que haverá sempre algum erro no fechamento do balanço material, cabendo uma correção final nos resultados para que reflitam a situação real de fechamento de balanço. Estes aspectos serão discutidos em detalhes no Capítulo 6.

Alternativamente, a solução do problema de oscilações numéricas e de não fechamento do balanço material no modelo de leito fixo pode ser buscada em métodos numéricos outros, em lugar da divisão do leito em elementos finitos fixos como praticada aqui. Essa linha é a seguida por Chiang e Hwang (1989), que emprega o método de colocação por zonas móveis, também chamada de método de colocação em elementos finitos móveis por outros autores (Serenio et alli, 1991, 1992; Ramachandran e Dudukovic, 1984; Yu e Wang, 1989), ou colocação em elementos finitos com fronteiras móveis (Gardini et alli, 1985). Neste método o número de elementos finitos e suas fronteiras são ajustados em função do que está ocorrendo no interior da coluna, com especial atenção à região onde há maior gradiente de concentração, a zona de transferência de massa (ZTM). Com este tipo de método, segundo Yu e Wang (1989), o tempo de computação para a simulação de uma mudança em degrau no processo foi cerca de 20% menor que o obtido com colocação ortogonal em elementos fixos. Para esta comparação, no entanto, nada foi citado quanto à qualidade dos resultados comparados, no que se refere à presença de oscilações numéricas e ao fechamento do balanço material.

Estes métodos alternativos não foram implementados no presente estudo, mas fica evidente que em certas situações o método de colocação ortogonal em elementos fixos pode conduzir a um esforço computacional maior, especialmente se for necessária a divisão do leito em muitos elementos para diminuir o erro de fechamento de balanço. Assim, para aplicações onde a velocidade de resposta é fundamental, como seu uso em programa de LMS ou a otimização em tempo real de processos contínuos, pode ser avaliada a implementação de uma solução alternativa como o método de colocação por zonas móveis.

CAPÍTULO 5

**ADSORÇÃO EM
LEITO MÓVEL SIMULADO**

5. ADSORÇÃO EM LEITO MÓVEL SIMULADO

Como uma introdução ao processo de leito móvel simulado será feita uma discussão geral dos processos de separação por adsorção. Esta matéria foi tratada de maneira abrangente por Ruthven (1984), trabalho no qual grande parte de nossa discussão está baseada.

Processos de separação por adsorção em larga escala podem ser convenientemente divididos em duas grandes classes: sistemas cíclicos em batelada, nos quais o leito de adsorvente é alternadamente saturado e regenerado de forma cíclica, e sistemas de fluxo contínuo, geralmente envolvendo um contato contracorrente contínuo entre a alimentação e o adsorvente. Estes processos também podem se distinguir uns dos outros na maneira pela qual o adsorvente é regenerado durante o ciclo de dessorção, algumas delas mais comuns nos processos cíclicos em batelada. Quatro métodos básicos são comumente usados, embora a combinação de dois ou mais métodos também possa ser usada com vantagem em situações particulares.

1. Regeneração Térmica (*Thermal Swing*): o leito é regenerado por aquecimento, usualmente com uma corrente de gás quente (ou menos comumente com líquido quente), até a temperatura na qual as espécies adsorvidas são dessorvidas e removidas do leito na corrente fluida.
2. Regeneração por Pressão (*Pressure Swing*): a dessorção é conseguida pela redução da pressão à temperatura constante, sendo o leito então esgotado a baixa pressão. Este modo de operação é obviamente restrito a sistemas gasosos.
3. Regeneração por esgotamento com gás (*Purge Gas Stripping*): o leito é regenerado à pressão e temperatura essencialmente constantes, através da purga com um gás inerte não adsorvível. Este método é aplicável somente quando as espécies estão apenas fracamente adsorvidas, caso contrário a quantidade de gás de purga requerida seria proibitiva.
4. Dessorção por deslocamento: as espécies adsorvidas são deslocadas por uma corrente contendo uma espécie competitivamente adsorvível. Este método é

aplicável tanto para a fase gasosa como para a líquida, sendo o mais usual em sistemas de fluxo contínuo.

Nos processos de separação por adsorção em fluxo contínuo, o contato em contracorrente maximiza o gradiente para transferência de massa e logo provê, em princípio, uma utilização mais eficiente da capacidade do adsorvente do que é possível em um sistema simples em batelada. Este processo contínuo tem a vantagem de eliminar a diluição dos componentes e a baixa utilização do adsorvente, fenômenos que ocorrem nos processos cromatográficos em batelada (Hotier and Balannec, 1991; Balannec and Hotier, 1993). No entanto, para um contato contracorrente é necessária uma circulação do sólido (adsorvente) ou então, através de um projeto apropriado do sistema de circulação do líquido, uma simulação da circulação do adsorvente.

Os processos que envolvem a circulação real do sólido são chamados de Leito Móvel Verdadeiro (LMV) e apresentam problemas com o projeto de um equipamento capaz de fazer a circulação do sólido adsorvente de forma eficiente, bem como da erosão decorrente desta circulação e do desgaste e quebra excessiva do adsorvente. Os problemas de movimentação dos sólidos e, secundariamente, o grande efeito do calor associado à adsorção e dessorção são fatores que desfavorecem o uso de processos em Leito Móvel Verdadeiro. Todavia, nos últimos 40 anos alguns experimentos têm sido feitos no desenvolvimento deste tipo de processo. Recentemente, esses esforços parecem ter surtido efeito para que o processo seja praticado em larga escala comercial. A chave para este sucesso tem sido o desenvolvimento de adsorventes mais rígidos e em novas formas. Por enquanto, a nova geração de processos contínuos tem sido limitada à purificação de gás com maior ênfase na remoção de hidrocarbonetos contaminantes de correntes leves (Keller II, 1995).

O processo de Leito Móvel Simulado promove, através de um projeto apropriado do sistema de circulação do líquido, uma simulação da circulação do adsorvente. Com isso muitos dos problemas decorrentes da circulação do sólido adsorvente são evitados. O coração da tecnologia de LMS é um sistema capaz de mudar periodicamente, durante a operação da unidade, as posições das linhas de alimentação, dessorvente, extrato e refinado ao longo do leito, simulando assim o movimento do sólido conforme será melhor apresentado nas seções

seguintes. Os processos SORBEX usam uma válvula rotativa para este fim, enquanto que outras concepções de projeto usam válvulas especiais instaladas entre cada par de leitos, as quais permitem fluxos de entrada e de saída direcionados adequadamente para a corrente de interesse, no tempo e leito corretos.

Todos os aspectos discutidos anteriormente tornam mais complexo o projeto de uma unidade em contracorrente e reduz sua flexibilidade operacional. Fica claro que para separações relativamente fáceis (altos fatores de separação e taxas de transferência de massa adequadas) é mais vantajoso o uso de um processo em batelada. Para separações difíceis, no entanto, onde a seletividade é limitada ou a transferência de massa é lenta, a vantagem de um sistema contracorrente contínuo na redução do inventário requerido de adsorvente deve eventualmente superar as desvantagens de uma engenharia mais complexa. Além deste princípio geral, nenhuma outra orientação segura pode ser dada sem se fazer referência ao sistema específico de interesse, uma vez que a avaliação econômica é fortemente influenciada por fatores como o custo e a durabilidade do adsorvente, assim como pelo equilíbrio e cinética do processo e sua escala. Processos de adsorção contínuos em contracorrente são, no entanto, largamente usados em escala industrial em muitas separações importantes e parece provável que tais processos se tornarão cada vez mais comuns.

5.1. Princípio de Operação do Processo em Leito Móvel Verdadeiro.

De forma a compreender o processo de adsorção contínua contracorrente em leito móvel verdadeiro (LMV), no qual há uma vazão real de sólidos circulando no leito, a maneira mais simples é considerar o sistema de dessorção por deslocamento como mostrado na Fig. 5.1. Neste sistema há uma circulação real de uma corrente de sólidos, de vazão S e velocidade u_s , em contracorrente com a vazão de fluido (Z), que admitiremos ser um líquido. Consideremos a separação hipotética de uma alimentação de dois componentes A e B, sendo A a espécie mais fortemente adsorvida. O dessorvente C deve ter uma afinidade pelo adsorvente intermediária entre as apresentadas por A e B. Este processo divide a mistura original em duas correntes, uma contendo A e C (o extrato) com muito pouco B e outra contendo B e C (o refinado) com muito pouco A. Para recuperar A e B como produtos puros estas correntes devem então ser separadas por métodos convencionais, usualmente destilação,

sendo o dessorvente (C) então reciclado de volta para os leitos de adsorção. Assim, é essencial que as propriedades do dessorvente sejam tais que esta separação posterior seja facilmente conduzida.

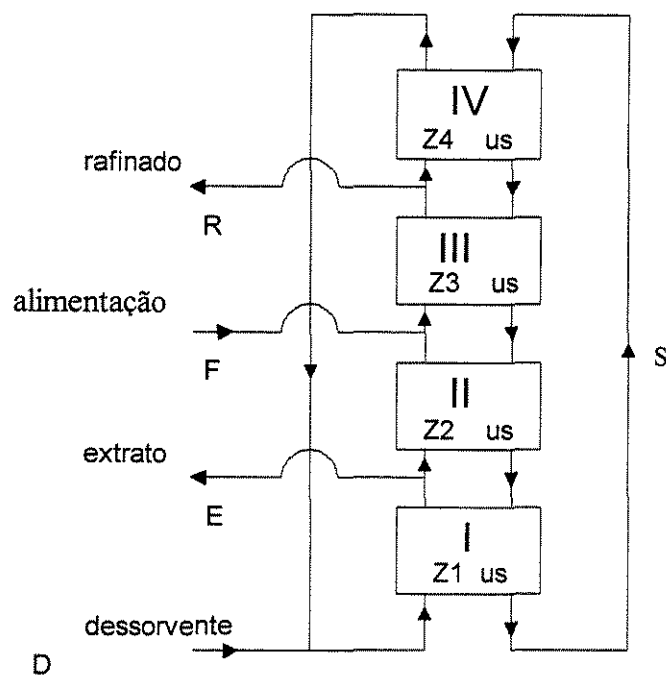


Figura 5.1. Diagrama esquemático de um Leito Móvel Verdadeiro de 4 seções.

No processo em LMV há quatro seções distintas, numeradas de acordo com a Fig. 5.1:

A melhor maneira de entender este processo é começar pela Seção III, onde a espécie mais fortemente adsorvida A é adsorvida:

Seção III. O sólido entrando nesta seção contém principalmente dessorvente C com algum B. O líquido na saída desta seção contém praticamente apenas B e C, com muito pouco de A. Uma porção deste líquido é então removida neste ponto como refinado produto (R).

Seção II. O sólido entrando nesta seção acaba de estar em contato com a alimentação e logo contém ambos os componentes A e B e também o dessorvente C. O

componente B, mais fracamente adsorvido, é removido do sólido pelo componente A. Assim a concentração de B no sólido cai essencialmente a zero no fundo desta seção.

Seção I. O sólido deixando a Seção II contém apreciável quantidade de A, bem como C. O componente A é dessorvido na Seção I pelo contato em contracorrente com dessorvente puro C. O extrato contendo A e C, praticamente sem B, é removido entre as Seções II e I.

Seção IV. O líquido deixando a Seção III contém C e também B. De modo a possibilitar uma recirculação de dessorvente puro (C) para a Seção I o componente B deve ser adsorvido na Seção IV, o que ocorre às custas da dessorção de C do sólido.

De modo a especificar completamente uma condição de operação, quatro variáveis devem ser especificadas além da vazão de alimentação (F). Se especificarmos as vazões de sólido (S), dessorvente (D), refinado (R) e a vazão de líquido em uma das seções, digamos na Seção I (Z1), podemos então calcular as demais vazões por um balanço material simples:

$$E = F + D - R \quad (5.1)$$

$$Z2 = Z1 - E \quad (5.2)$$

$$Z3 = Z1 - E + F \quad (5.3)$$

$$Z4 = Z1 - E + F - R \quad (5.4)$$

5.2. Princípio de Operação do Processo em Leito Móvel Simulado.

Um diagrama esquemático de um processo em Leito Móvel Simulado (LMS) é apresentado na Fig. 5.2. O processo opera com um conjunto de leitos fixos de adsorvente em lugar do leito móvel do processo anterior, sendo o processo em contracorrente simulado pela movimentação contínua, a intervalos regulares, dos pontos de alimentação, dessorvente, extrato e refinado. Esta movimentação pode ser obtida por válvulas especiais instaladas entre cada par de leitos, as quais permitem fluxos de entrada e de saída direcionados adequadamente para a corrente de interesse no tempo e leito corretos. Industrialmente a solução adotada tem sido o uso de uma válvula rotativa (processo SORBEX) que substitui o

conjunto de válvulas na função de promover a mudança dos leitos de alimentação e retirada de correntes.

Tomemos como exemplo o conjunto de 12 leitos apresentado na Fig. 5.2. A movimentação do líquido dentro dos leitos está indicada na figura, sendo obtida por uma bomba instalada entre os leitos 12 e 1 (não representada). Na posição indicada pelas linhas cheias, a válvula de entrada de dessorvente encontra-se aberta antes do leito 1, e fechada para todos os demais leitos; do mesmo modo estão abertas apenas as válvulas de saída de extrato antes do leito 4, entrada de alimentação do leito 7 e saída de refinado antes do leito 10. Após um certo tempo estas válvulas são fechadas e outras são abertas de acordo com a indicação das linhas tracejadas, correspondendo à movimentação do conjunto para um leito à frente no sentido da circulação do líquido. Isto tem o efeito de simular a movimentação do leito de adsorvente no sentido contrário, isto é, em contracorrente com a circulação de líquido, tornando este processo equivalente ao Leito Móvel Verdadeiro desde que tenhamos um número suficientemente grande de leitos fixos.

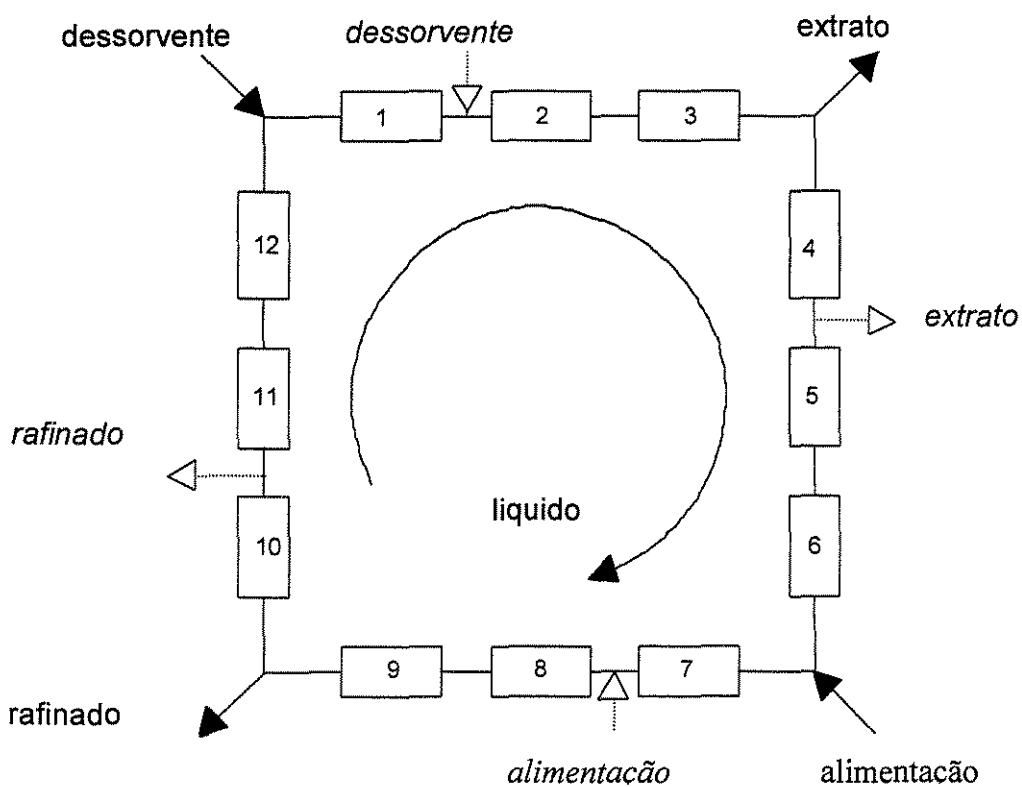


Figura 5.2. Diagrama esquemático de um Leito Móvel Simulado de 4 seções.

A determinação do número de leitos a serem empregados tem sido objeto de muitos estudos, uma vez que poucos leitos podem não ser suficientes para aproximar o processo do equivalente ao Leito Móvel Verdadeiro, o que tornaria o mesmo menos eficiente; por outro lado, o emprego de leitos em excesso tendem a encarecer excessivamente o investimento, devido ao sistema de válvulas necessário para fazer as mudanças nas posições das alimentações e retiradas. Hidajat et alli (1986) estudou o efeito da subdivisão dos leitos de adsorvente para o sistema frutose-glucose e concluiu que o uso de 16 ou 32 leitos igualmente distribuídos nas 4 seções torna o processo equivalente ao contracorrente puro (LMV). Mais ou menos na mesma época Storti et alli (1988) compararam o caso contracorrente puro com o simulado para a separação de xilenos em zeólita Y em fase vapor, e concluíram, neste caso, que são necessários 36 leitos para desempenho equivalente ao contracorrente puro, sendo que para 18 leitos o desempenho é bastante boa. Muitas unidades industriais empregam 24 leitos (Storti et alli, 1992b, 1994), o que pode ser justificado pelos estudos apresentados. Situações especiais, no entanto, permitem desempenho satisfatório mesmo para um número reduzido de leitos, como mostrou Storti et alli (1992b, 1994) que trabalhou com apenas 6 leitos. A rigor, pode-se mesmo conceber uma unidade de LMS com apenas 3 seções, onde a seção IV da Fig. 5.1 não existe e não há recirculação de fluido da saída desta seção. Ching et alli (1992) e Hotier (1996) compararam unidades de 4 e 3 seções para concluir que o emprego de 3 seções ocasiona um refinado com menor concentração de produto e um maior consumo de dessorvente.

A Fig. 5.2 apresenta 12 leitos de adsorvente, correspondente ao praticado na unidade tipo Licosep existente no LSRE da Universidade do Porto. Em geral estes 12 leitos tem tido suficientes para uma boa separação nos sistemas estudados por aquela universidade, sendo a distribuição dos mesmos por seção dependente do sistema em questão. Assim, a distribuição do número de leitos por seção (3-3-3-3) mostrada na Fig. 5.2 serve como ilustração, sendo apenas uma das muitas possíveis.

A equivalência com o processo de LMV pode ser obtida a partir do tempo de rotação (ΔT) do LMS, isto é, o tempo que as correntes de entrada e saída levam para percorrer todas as posições de leitos e voltar à posição inicial, de acordo com a Eq. 5.5:

$$u_s = L_c / \Delta T \quad (5.5)$$

Onde u_s é a velocidade do sólido no LMV e L_c é o comprimento total do leito (soma dos comprimentos dos leitos no caso do LMS).

Também no LMS são necessárias a especificação de quatro variáveis além da vazão de alimentação (F). Neste caso serão especificadas as vazões de dessorvente (D), refinado (R) e a vazão de líquido na Zona 1 (Z1), além do tempo de rotação (ΔT).

Denominando de v^{LMV} a velocidade intersticial de líquido no processo em LMV, observa-se que a correspondente velocidade para o LMS (v^{LMS}) não é numericamente a mesma pois o sólido, caso estivesse verdadeiramente movendo-se, tenderia a arrastar uma certa vazão de líquido em sentido contrário ao do movimento deste. Isto corresponde a afirmar que as vazões das bombas de circulação de líquido em processos equivalentes de LMV e LMS são diferentes, de acordo com a relação dada pela Eq. 5.6:

$$v^{LMS} = v^{LMV} + u_s \quad (5.6)$$

Além disso as vazões que circulam pela bomba de circulação no processo em LMS mudam em função da zona que está passando por ela a cada tempo. Isto torna necessário um sistema inteligente que reconheça a vazão adequada em cada tempo e mude a vazão da bomba de acordo, o que torna ainda mais complexo o projeto de engenharia de uma unidade de LMS. Pelas razões expostas, no entanto, o processo de LMS ainda se apresenta viável, apesar de sua complexidade, para sistemas de difícil separação.

As definições e equações apresentadas neste capítulo serão de essencial importância na modelagem do processo de LMS a ser desenvolvida a seguir, bem como na comparação do modelo obtido com modelos de LMV desenvolvidos por outros autores.

5.3. Escolha das Vazões de Operação.

O projeto ou operação de uma unidade de LMS requer o estabelecimento das vazões em cada seção de modo a se atingir a especificação desejada. Alguns autores têm estudado esta questão e estabelecido critérios simplificados para esta escolha (Pais et alli, 1997). Tomando por base a Fig. 5.1, consideremos mais uma vez uma alimentação de dois componentes A e B, sendo A a espécie mais fortemente adsorvida. Em qualquer ponto do sistema, o fluxo do produto i ($i = A$ ou B) movendo-se para baixo com o sólido é $S.q_i$, onde S é a vazão de sólido, enquanto que o fluxo do produto i movendo-se para cima com o líquido é $Z_i.c_i$, onde Z_i é a vazão de líquido de cada seção i.

Considerando que cada seção no LMS tem sua função específica, conforme descrito no item 5.1, verificamos que na seção I o componente mais fortemente adsorvido A deve mover-se para cima para ser removido como extrato, na seção II o componente B deve mover-se para cima para ser removido como refinado, na seção III o componente A deve mover-se para baixo e na seção IV o componente B deve mover-se para baixo. Assim, os fluxos líquidos dos componentes podem ser relacionados pelas seguintes equações:

$$\frac{Z1.c_A}{S.q_A} > 1 \quad (5.7)$$

$$\frac{Z2.c_B}{S.q_B} > 1 \quad (5.8)$$

$$\frac{Z3.c_A}{S.q_A} < 1 \quad (5.9)$$

$$\frac{Z4.c_B}{S.q_B} < 1 \quad (5.10)$$

Observe que a Eq. 5.7 pode ser vista como análoga à vazão de refluxo para a destilação. Se as isotermas são lineares, a relação q_i/c_i é constante e igual ao K_i da isoterma. Neste caso as Eq. 5.7 a 5.10 ficam simplificadas e pode ser proposta uma sistemática para a escolha das vazões (SEPAREX, 1994). Para o caso de isotermas mais complexas como as

tratadas neste trabalho, no entanto, esta abordagem não é possível, e as Eq. 5.7 a 5.10 servem apenas como uma orientação preliminar na escolha das vazões, que devem ser obtidas por um processo de tentativas.

CAPÍTULO 6

MODELAGEM DO LEITO MÓVEL SIMULADO

6. MODELAGEM DO LEITO MÓVEL SIMULADO

6.1. Modelagem do Processo em Leito Móvel Simulado.

A técnica adotada para a modelagem do processo em LMS foi buscar uma reprodução do processo real em que uma série de leitos fixos são operados em uma condição durante um certo tempo, após o qual as posições de dessorvente, extrato, alimentação e refinado mudam para o leito seguinte no sentido do movimento do líquido, conforme descrito no item 5.2 e Figura 5.2 do capítulo anterior. Esta condição de operação cíclica continua então até que seja alcançado o estado estacionário ou um tempo pré-definido. A este tempo de mudança nas posições chamaremos “Período”, que é igual ao tempo de rotação (ΔT) definido no Capítulo 4 dividido pelo número de leitos da unidade.

Será adotada a convenção descrita no Capítulo 5 (Figura 5.1) para as denominações das zonas, sendo que para uma unidade de “NLEITO” leitos teremos uma numeração de leitos que se inicia no primeiro leito da Zona 1 (leito 1) até o último leito da Zona 4 (leito NLEITO). Conforme descrito no item 5.2, no LMS é necessária a especificação de quatro variáveis além da vazão de alimentação (F). Neste caso serão especificadas as vazões de dessorvente (D), refinado (R) e a vazão de líquido na Zona 1 (Z1), além do tempo de rotação (ΔT).

O núcleo central do modelo do LMS é, assim, o modelo em leito fixo apresentado no Capítulo 4, manipulado adequadamente para reproduzir o processo em LMS de acordo com os seguintes passos:

1. Os perfis iniciais de concentrações interna e externa aos poros em todos os leitos são conhecidos. Pode-se partir, por exemplo, de uma condição inicial de dessorvente puro ou de um perfil conhecido a partir de uma simulação anterior.
2. Inicia-se com a adição de dessorvente no leito 1, que recebe também o líquido proveniente do leito NLEITO, sendo então feito um balanço material para determinar a composição e vazão de alimentação para o leito. Calculam-se então as concentrações de saída e perfis internos no tempo correspondente ao do próximo passo de integração através do programa de leito fixo apresentado no

Capítulo 4.

3. Calculam-se as concentrações de saída e perfis de concentração para os demais leitos, procedendo aos balanços materiais de saída de produtos (extrato e refinado) e entrada de alimentação quando necessário. As concentrações de entrada em cada leito a serem usadas nestes cálculos são as atuais e não as do próximo passo de integração, que já estão sendo calculadas.
4. Concluídos os cálculos para todos os leitos, incrementar o tempo com o passo de integração. Continuar calculando com os novos perfis e concentrações de entrada de cada leito já calculados anteriormente para o próximo passo de integração, que agora são atuais.
5. Com o tempo de rotação dividido pelo número de leitos tem-se o tempo para uma movimentação de mudança de leito de alimentações/retiradas (período). Verificar se este tempo foi alcançado e então alterar as posições de alimentações e retiradas para os leitos seguintes. Na prática, em termos de programação em computador, esta mudança foi feita mantendo as alimentações ou retiradas fixas no mesmo leito e mudando seu perfil de concentrações pelo perfil do leito seguinte quando o tempo de movimentação for alcançado. Isso corresponde a dizer que a numeração dos leitos adotada na programação é uma numeração de leito simulado, isto é, o leito 1 será sempre o primeiro leito da Zona 1, e não uma numeração de leito físico, que está periodicamente mudando de zona de operação.
6. Continuam-se os cálculos até que as concentrações médias de extrato e refinado não mais variem com o tempo, indicando que um pseudo estado estacionário foi atingido. O “estado estacionário” atingido não é verdadeiro porque durante o tempo em que as correntes de entrada e saída estão fixas as concentrações de extrato e refinado estarão sempre variando, à medida que a composição do leito vai sofrendo mudanças. As composições de extrato e refinado devem, por isso, ser sempre as médias de todo o tempo de movimentação, calculadas como o somatório das concentrações de todos os passos de integração em um período dividido pelo número de passos de integração no período. Ao final deste tempo, caso o pseudo “estado estacionário” tenha sido atingido, os perfis iniciais serão os

mesmos do início do tempo anterior e o ciclo volta a se repetir, permanecendo então constantes as concentrações médias de extrato e refinado. Por este motivo usaremos doravante a denominação de estado estacionário cíclico para este pseudo estado estacionário.

7. As concentrações médias de extrato e refinado foram recalculadas excluindo o dessorvente. Esta prática é conveniente pois, conforme já mencionado no item 5.1, o dessorvente deve ser posteriormente separado para ser reciclado ao processo de adsorção. As purezas de extrato e refinado foram assim calculadas também excluindo o dessorvente.
8. As recuperações de extrato e refinado foram calculadas de duas formas distintas: a primeira, que chamaremos de “recuperações calculadas”, baseia-se nas concentrações de saída e entrada e nas respectivas vazões, de acordo com as Eq. 6.1 e 6.2:

$$R_E = (E \cdot C_A^E) / (F \cdot C_A^F) \quad (6.1)$$

$$R_R = (R \cdot C_B^R) / (F \cdot C_B^F) \quad (6.2)$$

A segunda faz uso apenas das concentrações de extrato, refinado e de alimentação, o que pode ser desenvolvido facilmente a partir de um balanço material simples no sistema e expresso nas Eq. 6.3 e 6.4. Chamaremos a estas de “recuperações teóricas”, pois são as recuperações que seriam teoricamente calculadas pelas Eq. 6.1 e 6.2 caso não houvessem erros no balanço material.

$$R_E = C_A^E / C_A^F \cdot [(C_A^F - C_A^R) / (C_A^E - C_A^R)] \quad (6.3)$$

$$R_R = C_B^R / C_B^F \cdot [(C_B^F - C_B^E) / (C_B^R - C_B^E)] \quad (6.4)$$

A comparação das recuperações obtidas pelas duas maneiras provê uma forma de

se verificar o fechamento do balanço material da modelagem, o que é um excelente indicativo da adequação dos modelos e parâmetros numéricos usados.

Com relação às concentrações usadas, observa-se que nos cálculos das variações das concentrações com o tempo estas são sempre concentrações molares (gmol/l), enquanto que as concentrações de entrada e saída devem ser expressas em % mássica. Esta conversão é feita, no presente modelo, considerando que a massa específica do líquido (ρ_l) é constante e independente da concentração, de acordo com a Eq. 6.5.

$$c \text{ (gmol/l)} = c \text{ (\% massa)} \cdot \rho_l \cdot 10 / PM \quad (6.5)$$

Esta consideração de massa específica constante é bastante aceitável para sistemas diluídos e para misturas de hidrocarbonetos cujas massas específicas dos componentes da mistura sejam muito próximas, como é o caso dos sistemas estudados. Assim, as composições de alimentação e dessorvente em % massa devem ser convertidas em gmol/l para os cálculos serem efetuados, devendo ao final ser reconvertidas em % massa para a expressão dos resultados. Esta composição final em % massa deve, certamente, totalizar em 100 % para todos os componentes da mistura, a menos que existam erros numéricos no cálculo que conduzam a um não fechamento do balanço material, conforme já discutido no item 4.5.

O modelo até então apresentado leva em conta que o volume entre leitos adjacentes de adsorvente é desprezível, o que é verdade para a maior parte dos leitos. Chamaremos a este modelo de LMS ideal. Em situações reais, no entanto, é comum que o volume entre o primeiro e o último leito não seja desprezível, devido à necessidade de alinhamentos e bomba/compressor para proceder à movimentação do fluido. Foi elaborado, assim, um programa em FORTRAN para a solução em computador do modelo proposto, cuja listagem encontra-se no Apêndice B.

6.2. Testes Preliminares do Modelo de Leito Móvel Simulado Ideal.

Foram feitas corridas iniciais com o programa modelo ideal desenvolvido de modo a verificar o desempenho do mesmo e gerar informações para orientar os estudos que serão

conduzidos posteriormente, criando critérios de convergência e desempenho. Para estas corridas foi escolhida uma separação típica de p-xileno a partir de uma mistura de p-xileno em seus isômeros (o-xileno, m-xileno e etil-benzeno) utilizando p-dietil-benzeno (PDEB) como dessorvente (Ruthven, 1984). As constantes das isotermas de equilíbrio para estes componentes a 180°C foram obtidas de Neves (1995) e encontram-se na Tabela 6.1, juntamente com as concentrações de alimentação e dessorvente. A massa específica e a viscosidade da mistura foram calculadas admitindo mistura ideal de composição igual à da corrente resultante da mistura da alimentação com o dessorvente. Foram usadas para esse fim as propriedades dos componentes puros obtidas de Daubert e Danner (1985), e os valores calculados foram massa específica de 0,724 g/cm³ e viscosidade de 0,23 cp.

Tabela 6.1. Dados de equilíbrio, transferência de massa e concentrações de isômeros de xilenos e dessorvente (PDEB) a 180°C.

	p-xileno	o-xileno	m-xileno	etil-benzeno	PDEB
$k_i \cdot 10^4$ (cm/s)	18,28	18,28	18,28	18,28	15,44
$k_e \cdot 10^3$ (cm/s)	13,65	13,65	13,65	13,65	12,20
$q_m \cdot 10^3$ (gmol/g)	1,2277	1,2277	1,2277	1,2277	0,8001
K (l/gmol)	113,15	20,00	24,41	43,77	173,62
Comp. da alimentação (%massa)	23,60	12,70	49,70	14,00	0
Comp. do dessorvente (%massa)	0	0	0	0	100
Comp. inicial nos leitos (%massa)	0	0	0	0	100

Esta separação seria conduzida em unidade típica como a apresentada na Figura 5.2, cujas características físicas e vazões praticadas estão apresentadas na Tabela 6.2. As simulações foram então feitas com parâmetros alfa e beta do polinômio de Jacobi iguais a zero e seis pontos internos de colocação ortogonal utilizando um microcomputador com processador tipo Pentium de 200 Mhz (processador K6 da AMD).

Tabela 6.2. Características dos leitos de adsorção e parâmetros de operação para obtenção de perfis de concentração do processo em Leito Móvel Simulado.

Número total de leitos		12
Número de leitos por zona:	Zona 1	3
	Zona 2	3
	Zona 3	3
	Zona 4	3
Comprimento por leito (cm)		10,5
Diâmetro interno do leito (cm)		2,56
Raio equivalente da partícula (cm)		0,02746
Porosidade do leito		0,3872
Porosidade da partícula (macroporosidade)		0,35172
Massa específica do sólido (inclui microporos) (g/cm ³)		2,14438
Vazões (cm ³ /min):	Alimentação	3,00
	Rafinado	4,140
	Dessorvente	4,276
	Extrato	3,136
	Zona 1	14,638
	Zona 2	11,502
	Zona 3	14,502
	Zona 4	10,362
Tempo de Rotação (s)		194

6.2.1. Verificação do Passo de Integração.

As corridas foram feitas considerando cada leito sem divisão, uma vez que seu comprimento é pequeno. Foram usados ainda seis pontos de colocação internos para cada leito e parâmetros alfa e beta do polinômio de Jacobi iguais a zero. O primeiro ponto a se verificar é qual o passo de integração adequado, o que é feito rodando-se o programa com passos sucessivamente menores até que os resultados obtidos com passos subsequentes concordem entre si. Os resultados principais acompanhados nas corridas foram as purezas, expressas em % massa, e as recuperações calculadas e teóricas de extrato e refinado, também expressas em

% de acordo com as Eq. 6.1 a 6.4. Como critério para concordância adotou-se que os erros máximos nas purezas calculadas não deveriam exceder 0,1% e que o erro máximo nas recuperações não deveria exceder 0,5%, nos resultados obtidos entre passos de integração que são pelo menos a metade um do outro. Os valores adotados são até certo ponto arbitrários, mas procuram ser compatíveis com a precisão da pureza requerida por unidades de LMS industriais e de bancada, da ordem de 0,1% , e com um tempo de computação razoável para as máquinas atualmente disponíveis.

Adotou-se como padrão para estas simulações 10 ciclos de operação, sendo um ciclo definido pelo tempo de rotação (ΔT) do LMS, isto é, o tempo que as correntes de entrada e saída levam para percorrer todas as posições de leitos e voltar à posição inicial. Os resultados de purezas e recuperações obtidos encontram-se apresentados na Tabela 6.3 para diversos passos de integração, juntamente com os tempos de computação alcançados. Observa-se que o critério para concordância estabelecido foi atingido neste caso para um passo de 0,1 s , correspondente a um tempo de computação em torno de 29 min. A concordância entre as recuperações calculada e teórica foi boa, dentro de um erro menor que 2%, o que indica um razoável fechamento do balanço material. Lembremos que as concentrações de saída de cada leito são as de alimentação do leito vizinho e que, dessa forma, pequenos erros no balanço em cada passo de integração tendem a se acumular e “construir” erros maiores ao final de diversos ciclos de operação. Conforme discussão anterior, o resultado mais coerente a ser considerado no estado estacionário cíclico é o das purezas calculadas associadas às respectivas recuperações teóricas, que são as correspondentes ao fechamento do balanço material. As recuperações calculadas servem assim apenas para se avaliar a qualidade dos resultados em função dos erros numéricos cometidos em cada caso e nos seus efeitos no fechamento do balanço. Caso se disponham de dados experimentais, estes podem ser usados para sintonizar os dados de entrada e os parâmetros numéricos usados de modo a reproduzir estes dados experimentais.

Por outro lado, para situações transientes, longe do estado estacionário cíclico, os resultados de recuperações calculadas dados pelas Eq. 6.1 e 6.2 é que devem ser considerados.

Tabela 6.3. Influência do passo de integração nos resultados calculados pelo modelo de Leito Móvel Simulado ideal.

Passo de Integração (s)	Extrato			Refinado			Tempo de Processamento (min)
	Pureza (% massa)	Recuperação (%)		Pureza (% massa)	Recuperação (%)		
		Calculada	Teórica		Calculada	Teórica	
1,0	99,57	94,64	97,85	99,34	102,71	99,87	3
0,2	99,31	93,62	95,62	98,66	101,81	99,80	14
0,1	99,27	93,41	95,27	98,56	101,70	99,78	29
0,02	99,24	93,23	94,98	98,47	101,60	99,77	141

Uma outra forma de se verificar o fechamento do balanço material, conforme já discutido, é ver se a composição final total em % massa (soma de todos os componentes da mistura) totaliza em 100 %. Esta verificação foi feita para o passo de 0,1 s e encontra-se apresentada na Figura 6.1. Observa-se que o erro máximo cometido nas concentrações totais é em torno de 2% nos leitos das Zonas 1 e 3, mas que erros elevados de até 16% podem ser observados para aqueles situados nas Zonas 2 e 4. Possivelmente estes erros maiores estão associados aos altos gradientes de concentração existentes naquelas zonas. Uma proposta para se corrigir esta situação seria praticar uma normalização em todas as concentrações (internas e externas aos poros), o que forçaria as concentrações a fecharem em 100% mas certamente provocaria outras distorções nos perfis de concentração, o que novamente teria conseqüências em termos do fechamento do balanço. Alternativamente pode-se praticar uma normalização apenas das concentrações externas de saída dos leitos das Zonas 2 e 4, o que corresponde a se admitir que o principal responsável pelo efeito de as concentrações não fecharem em 100% seria uma alimentação proveniente do leito anterior que não fecha em 100%, e seu efeito cumulativo ao longo dos passos de integração. Verifiquemos o efeito destas duas alternativas de cálculos no fechamento do balanço material e na concentração total, conforme apresentado na Tabela 6.4 e Figura 6.1. O que se observa, conforme esperado, é que a concentração total fecha em 100 % com as normalizações, mas com isso o fechamento do balanço material tende a piorar, aumentando os erros entre

recuperações calculadas e teóricas. Assim, de uma maneira geral podemos considerar que a normalização das concentrações durante os cálculos não ajuda a resolver os problemas de balanço material introduzidos por métodos numéricos, devido às distorções nos perfis de concentrações causadas por esta normalização. Em casos onde os erros no fechamento do balanço material forem inaceitáveis, deve-se buscar a solução melhorando o método numérico, mediante a divisão de cada leito em seções e ajuste do passo de integração.

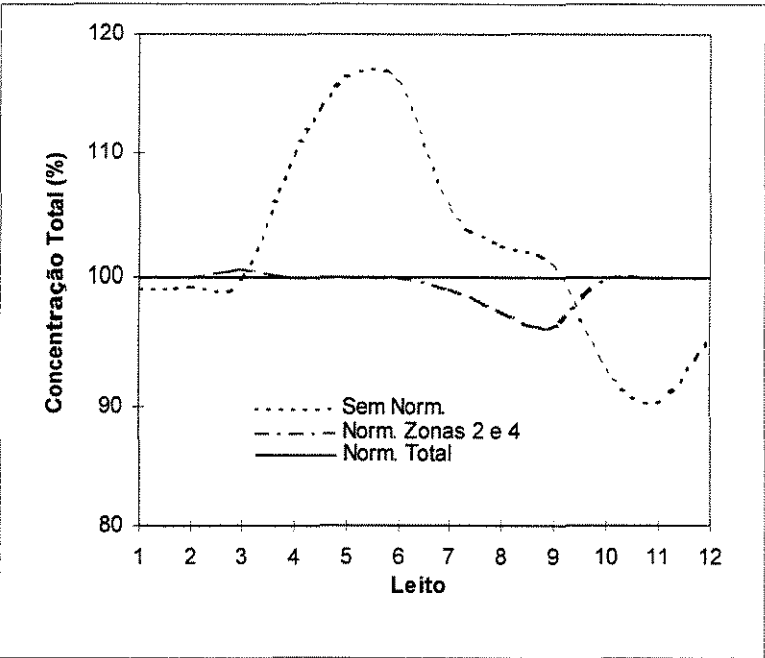


Figura 6.1. Concentração total para 10 ciclos e passo de 0,1s.

Tabela 6.4. Influência da normalização das concentrações durante os cálculos nos resultados do modelo de Leito Móvel Simulado ideal.

	Extrato			Refinado		
	Pureza (% massa)	Recuperação (%)		Pureza (% massa)	Recuperação (%)	
		Calculada	Teórica		Calculada	Teórica
Sem Normalização	99,27	93,41	95,27	98,56	101,70	99,78
Normalização Total	97,98	90,59	99,43	99,82	107,43	99,37
Normalização Zonas 2 e 4	97,03	82,95	99,56	99,86	105,00	99,06

6.2.2. Verificação do Estabelecimento do Estado Estacionário.

Conforme discutido, um estado estacionário verdadeiro, onde as concentrações em cada ponto não mudam com o tempo, não é atingido neste processo porque durante o tempo em que as correntes de entrada e saída estão fixas as concentrações de extrato e refinado estarão sempre variando, à medida que a composição do leito vai sofrendo mudanças. O ciclo de variações da composição de extrato, por exemplo, está apresentado na Figura 6.2 para o período de 194 s após o décimo ciclo, para um passo de integração de 0,1 s. Também neste caso é necessário o estabelecimento de critérios para se caracterizar o atingimento do estado estacionário cíclico, em termos de valores máximos para as variações das concentrações médias e recuperações de extrato e refinado. Como critério para concordância adotou-se, neste caso, que o erro máximo nas purezas e recuperações calculadas não deveria exceder 0,05% e que o erro médio não deveria exceder 0,01%, entre resultados defasados no tempo correspondente a 25% do tempo de ciclo. A Tabela 6.5 apresenta os resultados calculados e os respectivos erros entre os três últimos períodos para diferentes números de ciclos mostrando que, para o critério adotado, o estado estacionário cíclico é atingido em 12 ciclos.

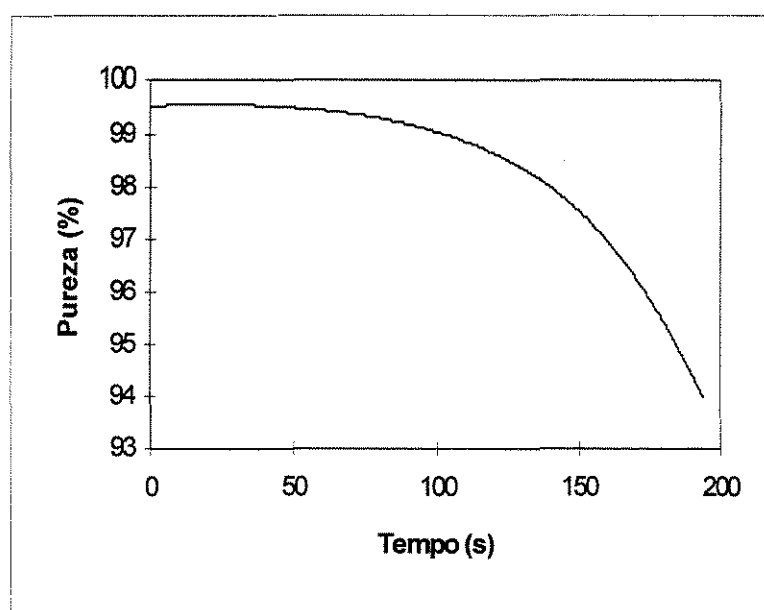


Figura 6.2. Ciclo de variações da composição de extrato após o décimo ciclo.

Tabela 6.5. Influência do número de ciclos nos resultados calculados pelo modelo de Leito Móvel Simulado ideal.

Número de Ciclos	Extrato			Refinado			Erro Máximo/Médio (%)
	Pureza (% massa)	Recuperação (%)		Pureza (% massa)	Recuperação (%)		
		Calculada	Teórica		Calculada	Teórica	
10	99,27	93,41	95,27	98,56	101,70	99,78	0,18 / 0,037
12	99,26	94,14	95,36	98,58	101,83	99,78	0,04 / 0,010
20	99,26	94,18	95,45	98,61	101,83	99,78	0,01 / 0,016
30	99,26	94,15	95,46	98,61	101,83	99,78	0,00 / 0,000

Operacionalmente o estado estacionário pode ser caracterizado também como aquele em que não há mudança no perfil de concentrações dos leitos. Estas concentrações são normalmente tomadas durante curto espaço de tempo em torno do tempo de meio de período de cada leito. Foi implementada no programa uma rotina para o cálculos destas concentrações de meio período, cujo resultado para o caso em estudo está apresentado na Figura 6.3. A convenção seguida na representação da Fig. 6.3 é mostrar a alimentação ou retirada em cada leito, significando que a mesma se dá antes do leito numerado, de acordo com a Fig. 5.2. Assim, extrato no leito 4 significa extrato sendo retirado entre os leitos 3 e 4, ao passo que alimentação no leito 7 significa alimentação entre os leitos 6 e 7. Observe que a posição de retirada de extrato (E), leito 4, corresponde a concentrações muito baixas dos demais isômeros, ao passo que a posição de retirada de refinado (R), leito 10, corresponde a concentrações muito baixas de p-xileno. Observe ainda que as concentrações de meio período não representam as concentrações médias no período em questão, que é o que caracteriza o desempenho da unidade, sendo as concentrações no meio do período usadas apenas para se ter uma visão completa do perfil dentro das colunas. No perfil traçado na Fig. 6.3 observa-se que composições elevadas de p-xileno aparecem nas imediações dos leitos 5 e 6, que podem estar acontecendo devido a distorções numéricas na solução adotada para o modelo.

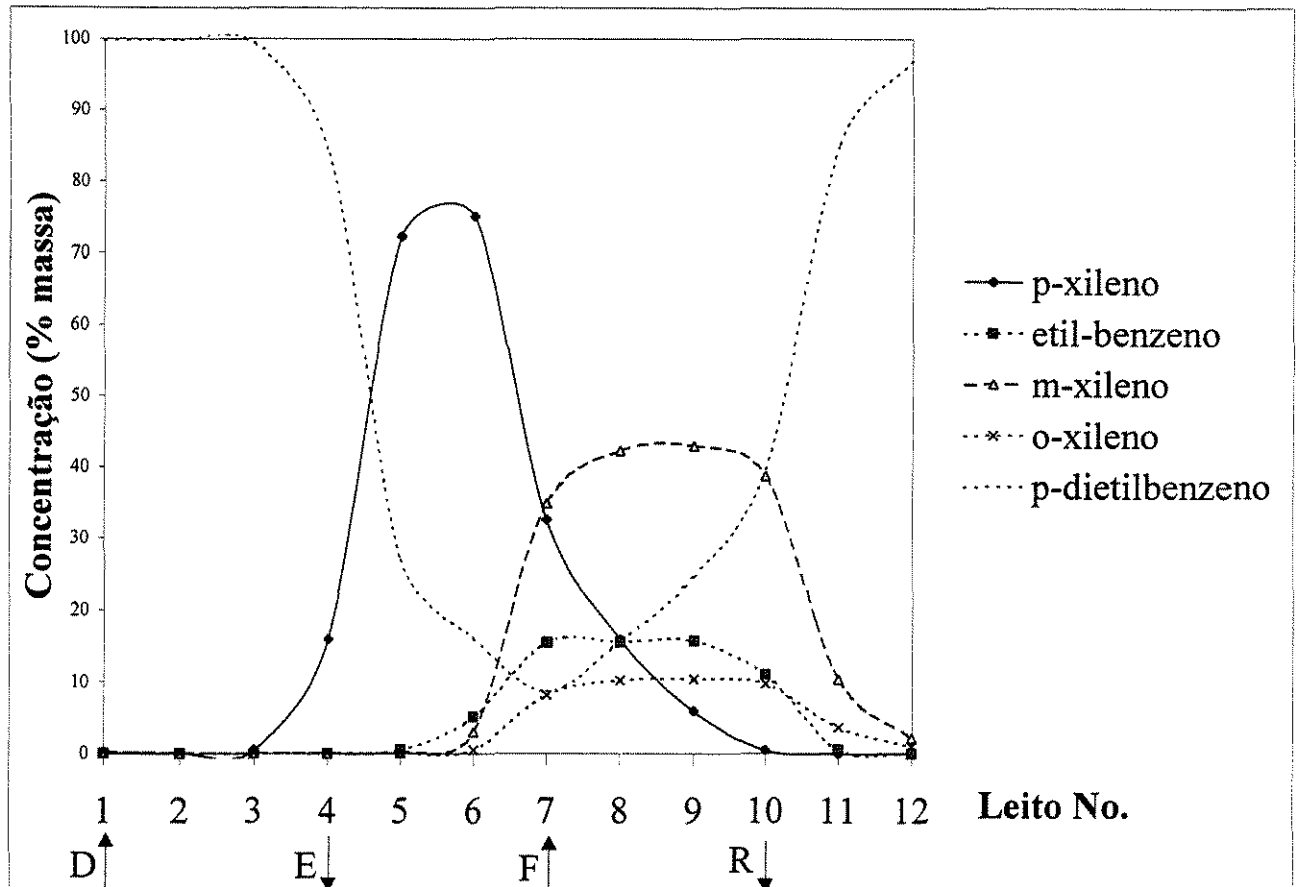


Figura 6.3. Perfil de Composições de Meio Período no Leito Móvel Simulado após o Ciclo 20.

6.3. Modelagem do Processo em Leito Móvel Simulado com Zona Morta.

O modelo até então apresentado leva em conta que o volume entre leitos adjacentes de adsorvente é desprezível, o que é verdade para a maior parte dos leitos. A unidade real de LMS, no entanto, apresenta uma peculiaridade que é a presença da bomba de circulação entre o último e o primeiro leito, o que representa um volume não desprezível que influi no desempenho da mesma. Uma proposta para implementar este elemento no modelo é criar um artifício matemático onde são guardados os dados de concentrações de saída do último leito, durante o tempo de residência da vazão média de circulação no volume da zona morta. Um contador fica continuamente verificando qual o leito que está alimentando a zona morta e qual está sendo alimentado por ela a cada instante, atribuindo assim valores adequados de

concentração à alimentação de cada leito. Observa-se que para passos de integração muito pequenos, o número de valores de concentração de saída do último leito durante o tempo de residência acima mencionado cresce muito, com concentrações que eventualmente variam muito pouco de um tempo para o imediatamente posterior. Por essa razão tentou-se adotar um perfil tipo “escada” para estas concentrações na zona morta, de modo que uma mesma concentração repete-se um certo número de vezes antes que seja substituída por outra ao longo da zona morta. O melhor número de divisões da zona morta (e o número de repetições correspondente) será buscado através de testes no programa, de modo a garantir a confiabilidade dos resultados com o menor esforço computacional possível.

Em termos de programação em computador, este perfil tipo “escada” foi simulado por um algoritmo como se segue, o que também pode ser observado na listagem do programa no Apêndice B.

```

c
c cálculo do número de divisões da zona morta
c
  TD = VDEAD/ZONAM*60
  NTD = INT(TD/XT)
  NRPTD = INT((NTD-1)/NNTD+1)
  NTD = INT(NTD/NRPTD+0.5)
  NTTD = NTD*NRPTD

```

Neste algoritmo o tempo de residência na zona morta (TD) é calculado pela divisão do volume da zona morta (VDEAD) pela média aritmética das vazões que circulam na zona morta durante o ciclo (ZONAM), e o número de divisões da zona morta é calculado então a partir do número máximo de divisões (“degraus”) permitido (NNTD), fornecido como dado de entrada do programa. Assim, tomando como exemplo os dados da Tabela 6.2, a vazão média na zona morta é de 12,751 cm³/min. Admitindo um volume da zona morta de 19,5 cm³ e um número máximo de 30 divisões na zona morta temos um tempo de residência de 91,76 s. O número de divisões da zona morta (NTD) é inicialmente calculado como 917 para um passo de 0,1 s, e o número de repetições de cada concentração (NRPTD) é então calculado como 31. O número de divisões da zona morta (NTD) é então recalculado como 30, coincidente com o número máximo permitido neste caso. O número de pontos de concentração, considerando as repetições, é então de 930, próximo do ideal que seria 917. Nesse caso sobriariam 13 pontos de concentração a cada 91,76 s que seriam alimentados indevidamente, e que tendem a se

acumular durante o tempo total do processo. Assim, para 20 ciclos, cujo tempo de rotação é de 2328 s, temos um tempo total de 46560 s e um acúmulo de 6596 pontos de concentração. Isso corresponde a um deslocamento de 7 leitos na zona morta, o que não é aceitável. Verifiquemos posteriormente o efeito que essa aproximação ocasiona no desempenho calculado para o processo.

Observa-se também que o estado estacionário cíclico, na presença de uma zona morta, não se caracteriza por uma repetição do ciclo de concentrações a cada período como no caso do modelo ideal, mas em uma repetição a cada ciclo das alimentações e retiradas (tempo de rotação). Isto se dá porque a posição da zona morta é fisicamente estática, definida pelo volume da linha e bomba que interligam o primeiro e último leito, sendo que esta zona morta só volta a alimentar o primeiro leito da seção I após um ciclo completo. Dessa forma, as purezas e recuperações calculadas neste caso devem ser as médias no ciclo, e não as médias no período como praticado no modelo ideal. O critério para estabelecimento do estado estacionário no caso com zona morta também muda, pois a única comparação pertinente então é entre resultados de ciclos vizinhos. Como critério para concordância adotou-se, neste caso, que o erro máximo nas purezas e recuperações calculadas não deveria exceder 0,2% e que o erro médio não deveria exceder 0,04%, entre resultados de ciclos vizinhos.

Verifiquemos a influência da zona morta na separação proposta no item 6.2. Tipicamente uma unidade de bancada como a descrita no item 6.2 tem volume de zona morta em torno de 3% do volume total dos leitos de adsorvente, o que corresponde a um volume de 19,5 ml em nosso caso. Observemos a influência desta zona morta no desempenho do processo e dimensionemos o melhor número de divisões da zona morta, admitindo que o passo de integração de 0,1 s anteriormente obtido continua válido. Adotou-se inicialmente uma divisão da zona morta em 30 degraus de concentrações. A Tabela 6.6 apresenta os resultados calculados e os respectivos erros entre os dois últimos ciclos para diferentes números de ciclos mostrando que, para o critério adotado, o estado estacionário cíclico é atingido em 20 ciclos, um tempo mais longo que o observado na ausência de zona morta. Como era de se esperar, a presença da zona morta tende a tornar menos eficiente o desempenho da unidade, com acentuada diminuição na pureza do extrato.

Tabela 6.6. Influência do número de ciclos nos resultados calculados pelo modelo de Leito Móvel Simulado com zona morta. Resultados médios no ciclo para 30 divisões na zona morta.

Número de Ciclos	Extrato			Refinado			Erro Máximo/Médio (%)
	Pureza (% massa)	Recuperação (%)		Pureza (% massa)	Recuperação (%)		
		Calculada	Teórica		Calculada	Teórica	
5	96,23	114,70	99,86	99,96	90,10	98,79	14,99 / 3,19
10	80,17	105,70	99,93	99,98	91,83	92,37	2,81 / 1,10
15	75,49	101,60	99,94	99,98	92,05	89,98	0,28 / 0,08
20	74,96	101,10	99,94	99,98	92,11	89,69	0,06 / 0,02
30	74,70	100,90	99,94	99,98	92,14	89,54	0,01 / 0,00

A Tabela 6.7 apresenta os resultados calculados a cada três períodos e os resultados médios para o ciclo 20. Observam-se variações acentuadas nas purezas e recuperações ao longo do ciclo, sendo que as menores purezas de p-xileno ocorrem nos três últimos períodos (números 10, 11 e 12) em função de os leitos de retirada de extrato estarem serem alimentados mais de perto pela zona morta.

Investiguemos agora o efeito do número de divisões da zona morta nos resultados, de modo a confirmar a adequação ou não do perfil de concentrações em “escada” para a zona morta. A Tabela 6.8 apresenta os resultados calculados para 20 ciclos para diferentes números de divisões da zona morta. Adotando como critério para concordância o mesmo adotado anteriormente, observa-se que a divisão da zona morta em 20, 30, 40 e 60 seções de concentrações dá resultados ligeiramente diferentes, e que o não emprego do perfil em “escada” - o que corresponde ao uso de 917 pontos de concentração dentro da zona morta – fornece um resultado um pouco diferente e mais confiável. Dessa forma, consideramos não recomendável o uso do perfil em “escada” para a definição das concentrações da zona morta. O emprego do perfil em “escada” só se justificaria em casos de estudos com passos de integração muito pequenos, onde a memória de máquina disponível não permitisse uma abordagem mais rigorosa, quando se teria então um resultado aproximado.

Tabela 6.7. Influência da Zona Morta nos resultados calculados pelo modelo de Leito Móvel Simulado ideal. Resultados para o ciclo número 20 e para 30 divisões na zona morta.

Número do Período no Ciclo	Extrato			Refinado			Erro Máximo/Médio em relação ao ciclo anterior
	Pureza (% massa)	Recuperação (%)		Pureza (% massa)	Recuperação (%)		(%)
		Calculada	Teórica		Calculada	Teórica	
3	77,26	98,07	99,91	99,97	104,10	90,92	
6	80,08	84,50	99,96	99,99	81,91	92,32	
9	82,29	76,92	99,94	99,98	96,08	93,36	
12	72,00	120,40	99,93	99,98	101,60	87,99	
Média no Ciclo	74,96	101,10	99,94	99,98	92,11	89,69	0,06 / 0,02

Tabela 6.8. Influência do número de divisões da zona morta nos resultados calculados pelo modelo de Leito Móvel Simulado com zona morta. Resultados médios no ciclo número 20.

Número de Divisões	Extrato			Refinado			Erro Máximo/Médio
	Pureza (% massa)	Recuperação (%)		Pureza (% massa)	Recuperação (%)		(%)
		Calculada	Teórica		Calculada	Teórica	
20	76,31	101,20	99,93	99,98	92,77	90,42	0,05 / 0,020
30	74,96	101,10	99,94	99,98	92,11	89,69	0,06 / 0,020
40	74,88	101,13	99,94	99,98	92,07	89,64	0,06 / 0,025
60	74,11	101,10	99,94	99,98	91,68	89,22	0,06 / 0,015
917	73,59	101,00	99,94	99,98	91,42	88,92	0,06/0,018

A Tabela 6.9 apresenta os resultados calculados a cada três períodos e os resultados médios para o ciclo 20 no caso do não emprego do perfil em “escada” (917 pontos de

concentração). Observam-se as mesmas variações nas purezas e recuperações ao longo do ciclo já anteriormente mencionadas. Mais uma vez as menores purezas de p-xileno ocorrem nos três últimos períodos (números 10, 11 e 12) em função de os leitos de retirada de extrato estarem serem alimentados mais de perto pela zona morta.

Tabela 6.9. Influência da Zona Morta nos resultados calculados pelo modelo de Leito Móvel Simulado. Resultados para o ciclo número 20 e para 917 pontos de concentração na zona morta.

Número do Período no Ciclo	Extrato			Refinado			Erro Máximo/Médio em relação ao ciclo anterior
	Pureza (% massa)	Recuperação (%)		Pureza (% massa)	Recuperação (%)		(%)
		Calculada	Teórica		Calculada	Teórica	
3	76,13	98,19	99,91	99,97	103,90	90,33	
6	79,17	84,27	99,96	99,99	80,75	91,88	
9	81,54	76,51	99,94	99,98	95,56	93,01	
12	70,41	120,60	99,93	99,98	101,30	87,03	
Média no Ciclo	73,59	101,00	99,94	99,98	91,42	88,92	0,06/0,018

Os perfis de concentrações de meio período estão apresentados na Fig. 6.4, para a zona morta com 917 pontos. A observação desta figura em comparação com a Fig. 6.3, que dá o perfil para o caso ideal sem zona morta, mostra que as posições de retirada de extrato e de refinado não têm mais composições baixas dos isômeros indesejáveis. Por exemplo, observa-se claramente uma baixa concentração de p-xileno e um elevado teor de etil-benzeno (indesejável) no ponto de retirada de extrato, leito 3.

Durante os testes com o LMS com zona morta percebeu-se que em situações onde as condições de operação ou de projeto estão muito longe das ótimas, pode ocorrer de a presença da zona morta melhorar o desempenho do processo, o que não significa que a presença da zona morta favoreça o mesmo, é claro.

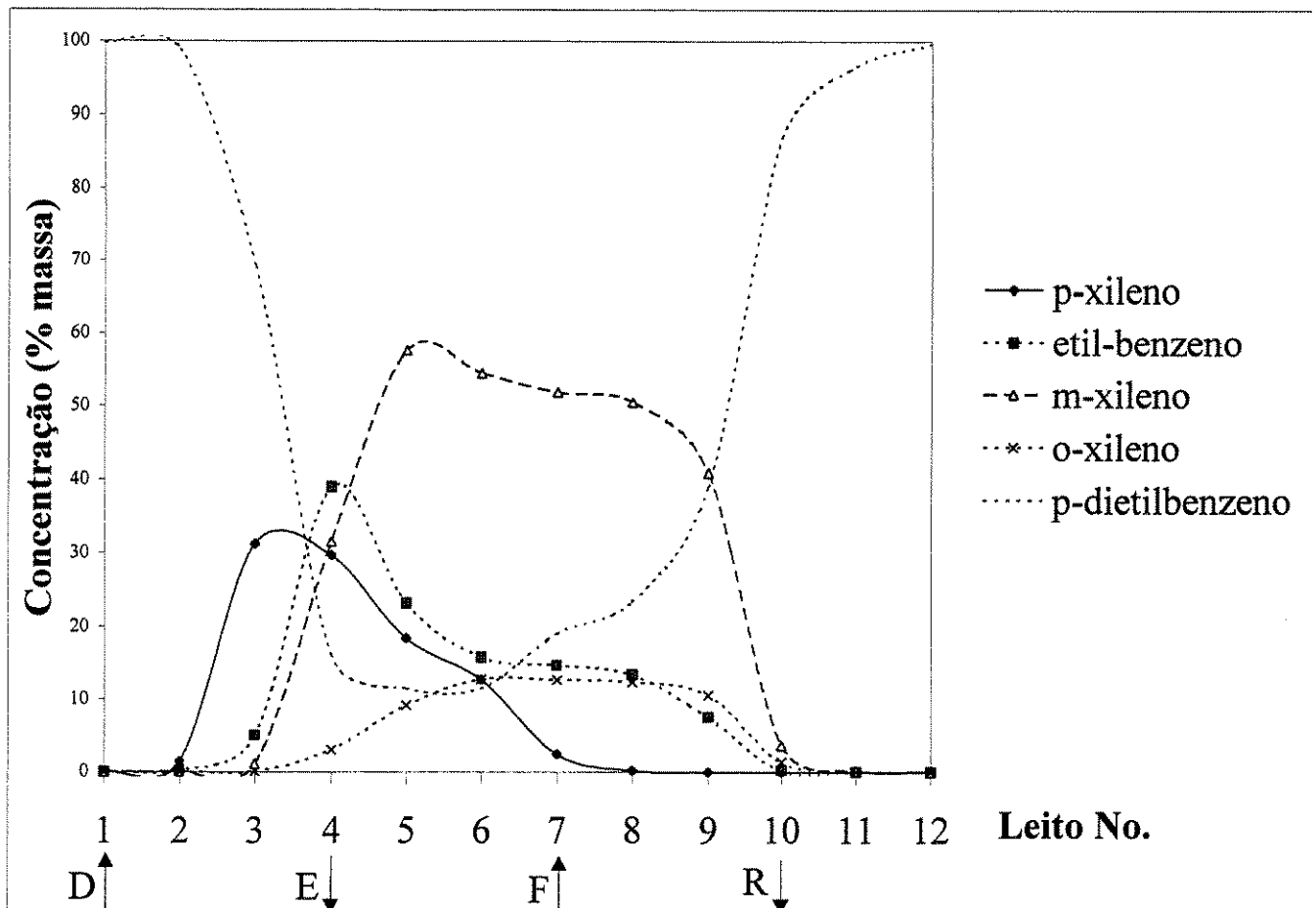


Figura 6.4. Perfil de Composições de Meio Período no Leito Móvel Simulado com Zona Morta após o Ciclo 20.

6.4. Modelagem do Processo em Leito Móvel Simulado com Zona Morta e Atraso.

Algumas formas de se minimizar o efeito da zona morta no desempenho do processo de Leito Móvel Simulado têm sido propostas. A SEPAREX propõe, em uma série de patentes, expedientes como a minimização do tamanho da zona morta (SEPAREX, 1995a) e o aumento da vazão de circulação (SEPAREX, 1995b). A diminuição do tamanho da zona morta é uma solução óbvia mas nem sempre possível, uma vez que a circulação de líquido nos leitos de adsorvente exige pelo menos um equipamento de bombeamento com o correspondente alinhamento, entre o primeiro e o último leito. O aumento na vazão de circulação nem sempre corresponde também a uma solução viável, uma vez que este aumento é limitado ao equipamento de bombeamento empregado e, com o seu aumento, aumenta também o tamanho

da zona morta. Além disso aumentam os custos de energia do processo. Uma terceira solução proposta (SEPAREX, 1995c) consiste em promover um atraso na mudança de posições de entrada e saída de extrato, alimentação, refinado e dessorvente após sua passagem pela zona morta. A duração deste atraso é a do tempo de residência da vazão média de circulação no volume da zona morta. Este atraso é praticado na unidade Licosep da SEPAREX e será investigado em detalhes a seguir.

Para melhor entender o raciocínio a seguir tomemos a Fig. 5.2 e suas seções de separação: seção I, entre a entrada de dessorvente e a retirada de extrato, com vazão $Z1$; seção II, entre a retirada de extrato e a entrada de alimentação, com vazão $Z2$; seção III, entre a entrada de alimentação e a retirada de refinado, com vazão $Z3$, e a seção VI, entre a retirada de refinado e a entrada de dessorvente, com vazão $Z4$. Conforme mencionado anteriormente, o equipamento de recirculação de líquido introduz um volume morto V_D , o qual provoca um atraso na concentração que deixa o último leito (leito 12 na Fig. 5.2) e alimenta o primeiro leito. Para computar o efeito deste volume morto pode-se calcular um tempo morto médio t_D levando em conta as sucessivas posições do equipamento de bombeamento nas seções I, II, III e IV, de acordo com a Eq. 6.6.

$$t_D = \frac{V_D}{\left(\frac{Z1 + Z2 + Z3 + Z4}{4} \right)} \quad (6.6)$$

Se t_D não for negligenciável (maior que alguns pontos percentuais do período de mudança de alimentações/retiradas), o volume morto pode afetar o desempenho da unidade, por exemplo diminuindo a pureza dos produtos, conforme observado no item anterior. A proposta da SEPAREX é que esse efeito pode ser minimizado através de uma mudança apropriada das posições de retiradas e alimentações, que não serão mais trasladadas ao mesmo tempo: as linhas de retiradas e alimentações que tiverem passado pela última coluna, durante um determinado ciclo, serão mudadas com um atraso igual a t_D .

Como exemplo tomemos a Fig. 5.2, com configuração inicial (D1, E4, F7, R10), isto é, dessorvente entra no leito 1, extrato sai entre os leitos 3 e 4, alimentação entra no leito 7 e

refinado sai entre os leitos 9 e 10. No início do ciclo todas as 4 linhas mudam de posição ao mesmo tempo a cada novo período, até que a linha de refinado atinja a posição 12, isto é, entre os leitos 11 e 12. A configuração do sistema então é (D3, E6, F9, R12). A partir deste tempo as posições de dessorvente, extrato e alimentação são movidas simultaneamente no início de cada novo período, enquanto que a posição do refinado é mudada com um atraso t_D para compensar o volume morto entre o leito 12 e o leito 1.

A linha de alimentação é a próxima a atingir a posição 12. A partir deste ponto ela será mudada ao mesmo tempo que a linha de refinado, com um atraso t_D , enquanto que as linhas de dessorvente e extrato ainda são movidas no início de cada novo período. E assim por diante.

A linha de dessorvente é a última a atingir a posição 12, e será mudada para a posição 1 com o atraso t_D . Todos os pontos de alimentações e retiradas, então, estão de volta a suas posições iniciais simultaneamente com um atraso t_D e um novo ciclo recomeça. Observe que o ciclo neste caso não dura mais ΔT como no caso ideal, mas $\Delta T + t_D$, onde ΔT é o tempo de rotação.

Este atraso foi implementado ao programa de simulação com zona morta, na forma de variáveis que controlam a posição de cada linha no período e no ciclo do processo, sendo as linhas de alimentações e retiradas mudadas adequadamente. A listagem do código em FORTRAN encontra-se no Apêndice B.

O programa com atraso foi então testado para o mesmo caso testado anteriormente com zona morta. De acordo com a teoria aqui exposta, seria esperado um desempenho do processo superior ao observado no caso com zona morta, e que o comportamento da unidade se aproximasse do desempenho obtido no caso ideal, sem zona morta. Surpreendentemente, porém, os resultados não foram os esperados. A Tab. 6.10 apresenta estes resultados para 10 ciclos, onde o estado estacionário cíclico já teria sido atingido de acordo com o critério adotado. A pureza de extrato atingida foi de apenas 51,70 %, resultado pior que o obtido com a zona morta. O processo foi simulado até o ciclo 20 e os resultados foram similares, com pureza de extrato de 51,66%, mostrando que o estado estacionário cíclico já havia realmente sido alcançado.

Tabela 6.10. Resultados calculados pelo modelo de Leito Móvel Simulado com zona morta e atraso. Resultados para o ciclo número 10 e para 917 pontos de concentração na zona morta.

Número do Período no Ciclo	Extrato			Refinado			Erro
							Máximo/Médio em relação ao ciclo anterior
	Pureza (% massa)	Recuperação (%)		Pureza (% massa)	Recuperação (%)		(%)
		Calculada	Teórica		Calculada	Teórica	
3	46,75	111,60	99,90	99,95	62,63	64,85	
6	60,98	100,90	97,84	99,18	120,30	80,66	
9	67,27	80,74	69,32	90,43	125,70	89,58	
12	86,51	13,27	99,27	99,76	37,52	95,22	
Média no Ciclo	51,70	81,56	83,05	93,56	82,43	76,04	0,07/0,038

Algumas explicações podem ser buscadas para este desempenho contrário ao esperado, mas nenhuma delas é ainda conclusiva. A lógica da programação foi verificada e não parece haver qualquer falha nas mudanças das posições de alimentações e retiradas, de acordo com o procedimento indicado. Há a possibilidade de que oscilações numéricas levem a este resultado inesperado. Por outro lado é ainda possível que o desempenho com atraso seja pior neste caso específico. Salientamos ainda que não foi encontrada na literatura qualquer referência ao assunto, além da citada patente.

Face às dúvidas levantadas pelos resultados obtidos, admitiremos a priori que na unidade Licosep, onde é praticado o atraso, esta prática pode melhorar os resultados da unidade, tendendo a minimizar os efeitos da zona morta e levando o desempenho da unidade para próximo do ideal, sem zona morta. Assim, os estudos de aplicações da modelagem do Leito Móvel Simulado do capítulo a seguir serão desenvolvidos usando principalmente o programa ideal, sem zona morta, quando a unidade for a Licosep.

6.5. Guia Geral Para Estudos de Casos.

Em função dos testes com os modelos realizados neste capítulo propõe-se a seguinte orientação para o estudo de casos utilizando estes modelos:

1. Rodar inicialmente com parâmetros alfa e beta do polinômio de Jacobi iguais a zero e com 6 pontos internos de colocação ortogonal para cada leito. Este número de pontos de colocação poderá permanecer fixo, uma vez que já foi demonstrado por Neves (1995) ser um número ótimo. No caso da existência de zona morta, não adotar o perfil de concentrações em escada, preferindo utilizar todos os pontos de concentrações disponíveis.
2. Verificar o passo de integração adequado rodando 10 ciclos para passos diferentes, adotando o maior passo que atenda ao critério de concordância estabelecido.
3. Verificar a condição do estado estacionário cíclico calculando o processo para diferente número de ciclos, com o passo adotado, até que se alcance uma concordância entre ciclos ou períodos de acordo com o critério estabelecido.
4. Se há disponibilidade de dados experimentais, ajustar alfa e beta do polinômio de Jacobi para melhor refletir estes dados. Também podem ser usados como parâmetros de ajuste os coeficientes de transferência de massa e de dispersão axial, admitindo-se que são parâmetros empíricos que podem apresentar desvios com relação às previsões das Eq. 4.26 a 4.29. Havendo ou não dados experimentais, é interessante realizar um estudo de sensibilidade destes parâmetros para verificar sua influência nos resultados e visualizar a extensão de possíveis erros cometidos.
5. Avaliar a qualidade da simulação por dois critérios:
 - as recuperações calculadas e teóricas devem concordar;
 - a soma das concentrações deve ser 100%.
6. Caso a qualidade da simulação seja insatisfatória, deve-se buscar um melhor ajuste dos métodos numéricos empregados. Para isso, deve-se tomar o perfil de concentrações obtidos no estado estacionário cíclico e rodar o programa que faz a normalização total das concentrações por apenas um período, de modo a se obter um perfil próximo do pretendido mas coerente em termos de as concentrações totais fecharem em 100%.

Selecionando então aqueles leitos em que a soma das concentrações mais se distanciou de 100%, buscar um ajuste numérico utilizando o programa que calcula o balanço material para o leito fixo descrito no Capítulo 4. Dessa forma pode-se identificar o número de seções em que o leito deverá ser dividido, os parâmetros alfa e beta e o passo de integração mais adequados para o caso em estudo. Ao se utilizar o programa que calcula o balanço material para o leito fixo deve-se alimentar cada leito com a concentração do meio do período do leito anterior ao estudado, durante o tempo de um período, verificando nestas condições o erro percentual cometido no fechamento do balanço material.

CAPÍTULO 7

APLICAÇÕES DO SIMULADOR DE LEITO MÓVEL SIMULADO

7. APLICAÇÕES DO SIMULADOR DE LEITO MÓVEL SIMULADO

7.1. Planejamento Experimental para Testes em Unidade de Bancada.

O modelo de Leito Móvel Simulado desenvolvido foi usado para o planejamento experimental de testes a serem realizados em unidade de bancada existente no Laboratory of Separation and Reaction Engineering da *Universidade do Porto*, Portugal, no período de janeiro-fevereiro/96. Para tanto foi utilizado o modelo ideal (sem zona morta), uma vez que o atraso na mudança das alimentações e retiradas praticado na unidade existente tende a minimizar o efeito na zona morta, recompondo o perfil ideal. O planejamento experimental não foi feito de acordo com critérios mais rigorosos de estabilidade estabelecidos no Capítulo 6 porque o programa ainda não havia sido suficientemente testado na ocasião, mas dá uma boa idéia do potencial do mesmo em aplicações como estas.

Inicialmente os estudos tinham como objetivo obter as condições para promover a separação de uma mistura binária de p-xileno e m-xileno à temperatura de 180°C tendo como dessorvente o p-dietilbenzeno (PDEB), tomando como ponto de partida as colunas cheias de dessorvente. Após diversos testes com o programa as condições para a separação foram selecionadas de acordo com os dados apresentados nas Tabelas 7.1 e 7.2. Os dados do adsorvente e de equilíbrio de adsorção foram obtidos de Neves (1995).

Tabela 7.1. Dados de equilíbrio e transferência de massa de xilenos e dessorvente a 180°C.

	p-xileno	m-xileno	PDEB
$k_i \cdot 10^4$ (cm/s)	34,95	34,95	29,52
$k_e \cdot 10^4$ (cm/s)	23,71	23,71	21,19
$K_L \cdot 10^4$ (cm/s)	8,01	8,01	6,97
$q_m \cdot 10^3$ (gmol/g)	1,2277	1,2277	0,8001
K (l/gmol)	113,15	24,41	173,62
Comp. inicial nos leitos (%massa)	0	0	100
Comp. da alimentação (%massa)	23,6	76,4	0

Tabela 7.2. Características dos leitos de adsorção e parâmetros de operação para obtenção de perfis de concentração do processo em Leito Móvel Simulado.

Número total de leitos		12
Número de leitos por zona:	Zona 1	2
	Zona 2	5
	Zona 3	3
	Zona 4	2
Comprimento por leito (cm)		10
Diâmetro interno do leito (cm)		2,6
Raio equivalente da partícula (cm)		0,0275
Porosidade do leito		0,3384
Porosidade da partícula (macroporosidade)		0,35172
Massa específica do sólido (inclui microporos) (g/cm ³)		2,14438
Vazões (cm ³ /min):	Alimentação	5,00
	Rafinado	7,84
	Dessorvente	6,835
	Extrato	3,995
	Zona 1	13,939
	Zona 2	9,944
	Zona 3	14,944
	Zona 4	7,114
Tempo de Rotação (Período) (s)		2376

Os principais parâmetros numéricos adotados na simulação foram passo de integração no tempo de 1s e 8 pontos de colocação total por leito. O desempenho esperado para a separação, com os parâmetros selecionados, encontram-se na Tab. 7.3, com a pureza de p-xileno em torno de 100,00%. Verifica-se boa concordância entre as recuperações teóricas e calculadas, com um desvio máximo de 3,4%, indicativo de um razoável fechamento do balanço material da simulação.

Tabela 7.3. Planejamento Experimental. Purezas e recuperações calculadas pelo modelo de Leito Móvel Simulado ideal para 10 ciclos de operação.

Número de Ciclos	Extrato			Refinado			Erro Máximo/Médio (%)
	Pureza (% massa)	Recuperação (%)		Pureza (% massa)	Recuperação (%)		
		Calculada	Teórica		Calculada	Teórica	
10	100,00	92,92	94,89	98,45	103,40	100,00	0,02 / 0,003

Os perfis de concentração ao longo dos ciclos de rotação estão apresentados na Fig. 7.1, onde se pode verificar que as concentrações de p-xileno e de m-xileno não mudam a partir do ciclo número 10. Observe que o perfil de concentrações de m-xileno é quase que instantaneamente atingido, ao passo que o de p-xileno vai evoluindo lentamente através dos ciclos até atingir a estabilidade cíclica em torno do ciclo 10. Isso se dá porque o p-xileno é a espécie mais fortemente adsorvida ficando pois, inicialmente, mais retida no interior do adsorvente. Observe ainda que no ponto de retirada de extrato (E) a concentração de p-xileno é alta e a de m-xileno é praticamente nula, o inverso ocorrendo no ponto de retirada de refinado (R).

Uma evolução das concentrações e recuperações de extrato e refinado esperadas com o tempo está mostrada nas Fig. 7.2 e 7.3 , dando uma mostra do potencial do programa para a simulação de situações dinâmicas. Observa-se mais uma vez que após cerca de 10 ciclos pode-se dar como atingido o estado estacionário cíclico. O tempo de processamento de 10 ciclos em uma estação de trabalho RISC com velocidade em torno de 100 MHz foi de aproximadamente 15 min.

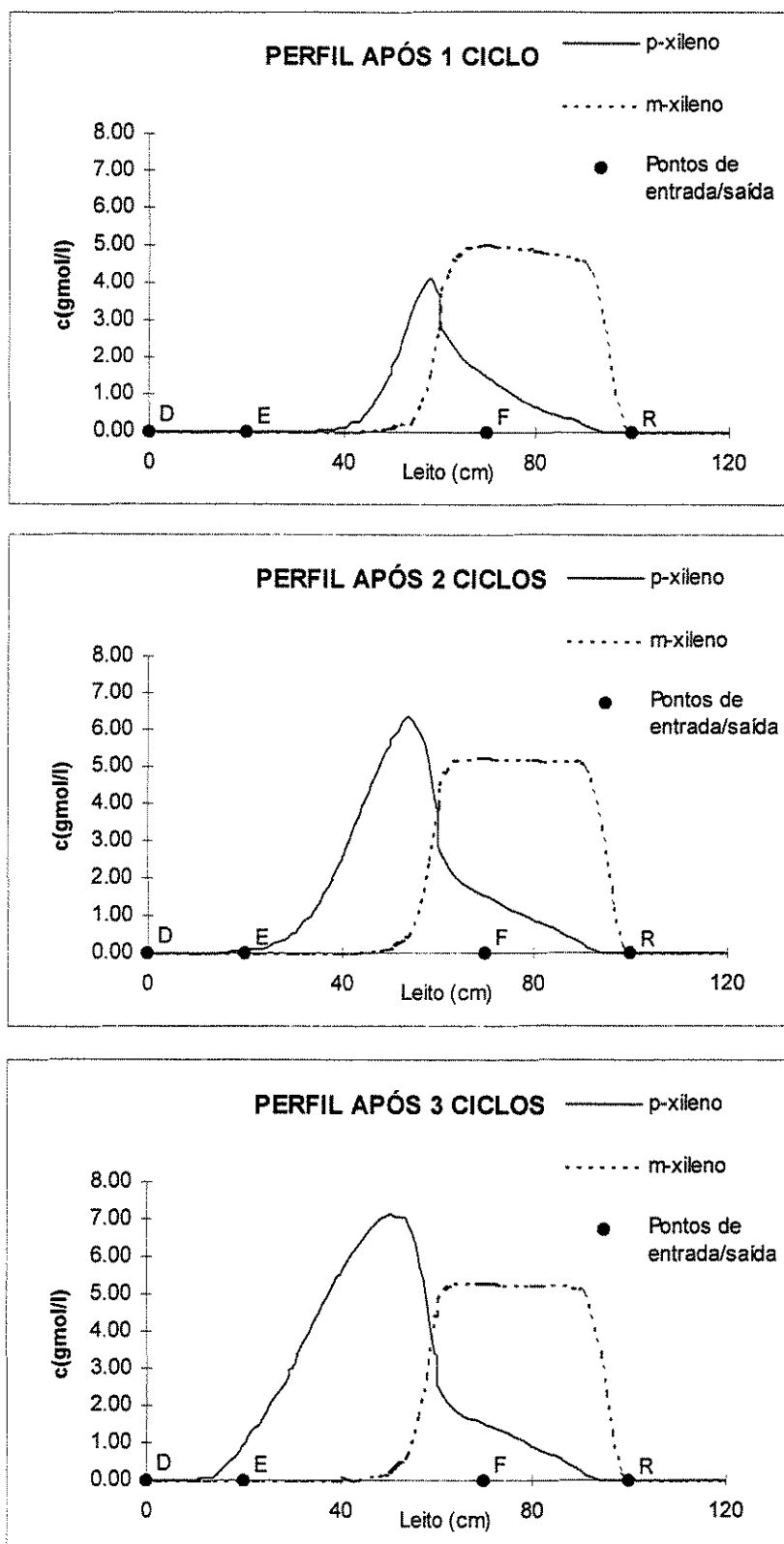


Figura 7.1. Perfis de concentração ao longo dos ciclos de rotação do processo em Leito Móvel Simulado.

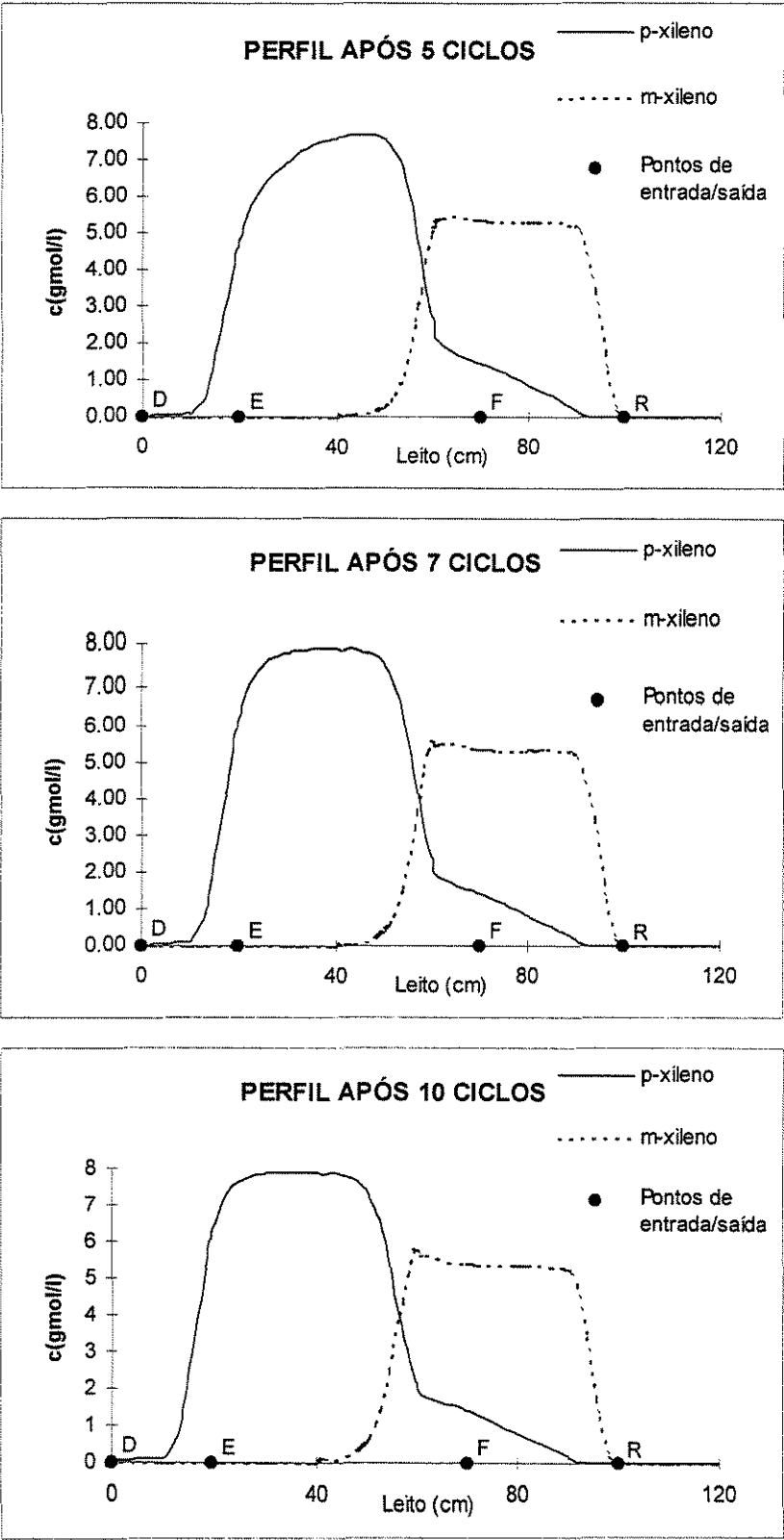


Figura 7.1.(continuação) Perfis de concentração ao longo dos ciclos de rotação do processo em Leito Móvel Simulado.

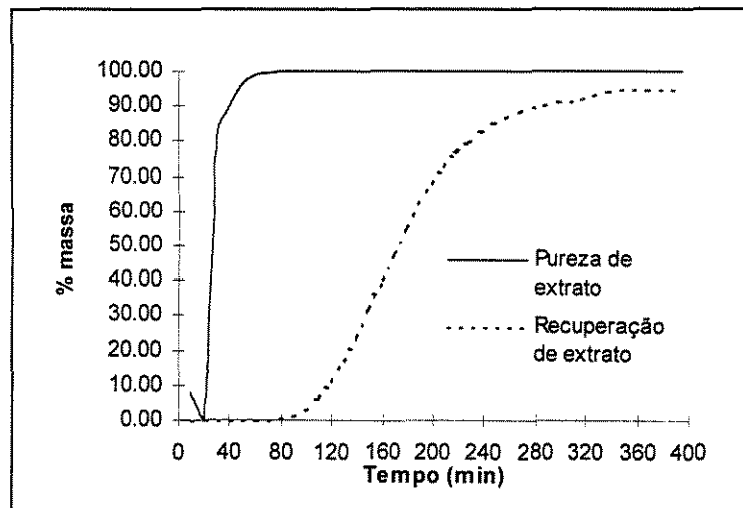


Figura 7.2. *Evolução da concentração e recuperação de extrato ao longo do tempo do processo em Leito Móvel Simulado.*

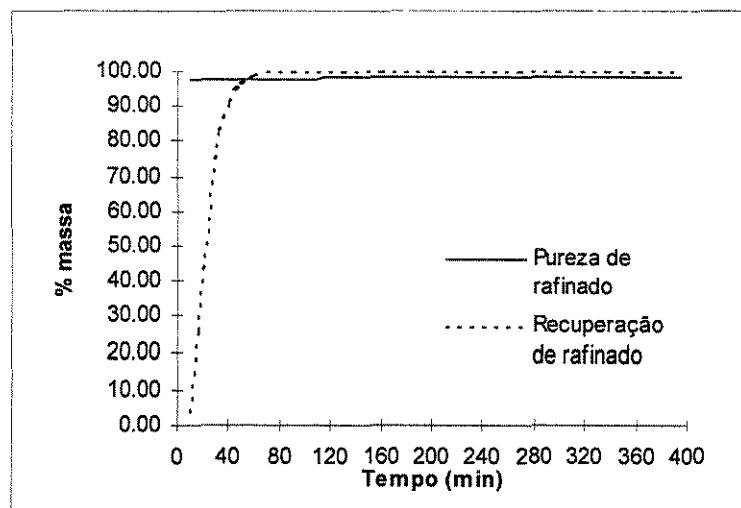


Figura 7.3. *Evolução da concentração e recuperação de refinado ao longo do tempo do processo em Leito Móvel Simulado*

Procedeu-se também a um estudo de sensibilidade da vazão de refinado sobre o desempenho do processo (pureza e recuperação de extrato), mantendo-se todas as demais condições conforme as Tabelas 7.1 e 7.2, cujo resultado está apresentado na Tabela 7.4. Observa-se que quanto maior a vazão de refinado maior a pureza do extrato mas menor a sua recuperação, havendo um valor ótimo que representa um compromisso entre estes dois parâmetros de desempenho. Observa-se também que pequenas mudanças de vazão implicam

em relativamente grandes alterações na pureza do extrato, daí a importância de um perfeito controle de vazões neste processo.

Tabela 7.4. Estudo de sensibilidade da vazão de refinado sobre o desempenho do processo.

Vazão de refinado (cm ³ /min)	Concentração de p-xileno no extrato (% massa) ⁽¹⁾	Recuperação de p-xileno no extrato (%)
7,75	89,11	96,00
7,80	93,70	95,45
7,81	94,87	95,34
7,82	96,23	95,24
7,83	97,75	95,13
7,84	99,65	95,04
7,85	100,00	94,37

(1) Excluindo o dessorvente

A realização dos experimentos planejados, porém, não foi bem sucedida. O primeiro problema ocorreu em função de limitações na temperatura de operação da unidade disponível, cujo valor máximo de operação era de 60°C. Este valor é bastante abaixo do pretendido, podendo causar uma diminuição nos coeficientes de transferência de massa. Ainda assim o planejamento experimental foi refeito para a temperatura de 60°C, utilizando as constantes das isotermas e os coeficientes de transferência de massa estimados para aquela temperatura. No entanto, nenhuma separação foi observada nas condições previstas pelo programa. A questão era então esclarecer se a separação não ocorreu em função de condições inadequadas de operação do processo de leito móvel simulado, ou se foi devido a uma impossibilidade de o sistema efetuar a separação. Para responder a esta questão foi feita uma corrida de pulso abrindo o ciclo da unidade, fazendo-a operar como um leito fixo. O resultado desta corrida de pulso foi que nenhuma separação foi observada, evidenciando a impossibilidade de o sistema efetuar a separação. O procedimento completo de ativação de nova carga de adsorvente e carregamento dos leitos foi mais uma vez feito e pela segunda vez nenhuma separação foi observada. A esta ocasião não havia mais tempo hábil para se esclarecer os motivos do

insucesso, e tivemos que optar por testar o modelo de leito móvel simulado desenvolvido com outros dados já levantados anteriormente na mesma unidade. Foram levantadas as seguintes possibilidades para explicar o insucesso da separação dos xilenos pretendida:

1. Baixos coeficientes de transferência de massa em função da baixa temperatura;
2. Seletivação inadequada do adsorvente;
3. Impossibilidade de os componentes do sistema penetrarem nos microporos do adsorvente na temperatura de operação, principalmente o p-dietil-benzeno que tem maior tamanho molecular.
4. Dificuldade em se expulsar todo o ar dos leitos de adsorvente, o que pode ter causado obstrução dos poros e/ou caminhos preferenciais nos leitos, dificultando a separação. Essa dificuldade podia ser observada a olho nu, uma vez que bolhas de ar podiam ser vistas nos leitos. Uma solução para futuros testes seria fazer um vácuo nas colunas antes de proceder ao carregamento do adsorvente, o que exige um planejamento adicional e equipamentos especiais.

Assim, decidiu-se por testar o programa e o modelo desenvolvidos com um outro sistema cujos dados foram levantados nesta unidade. A escolha do sistema recaiu na separação dos enantiômeros 1,1'-Bi-2-Naphthol (Pais et al., 1997) e será tratada no item seguinte.

7.2. Verificação da Separação Enantiômeros 1,1'-Bi-2-Naphthol.

A separação de enantiômeros 1,1'-Bi-2-Naphthol em leito móvel simulado foi conduzida experimentalmente em unidade piloto conforme dados apresentados por Pais et alli (1997) que também fizeram simulações do processo com base em um modelo de leito móvel verdadeiro. Será verificada a adequação do modelo desenvolvido neste trabalho à reprodução dos dados obtidos por Pais et alli.

7.2.1. Isotermas de Adsorção.

As isotermas usadas por Pais et alli foram do tipo bi-Langmuir (ver Eq. 3.12) e encontram-se apresentadas nas Eq. 7.1 e 7.2 para as espécies A (refinado) e B (extrato). A espécie A é mais fracamente adsorvida e irá compor o refinado, enquanto que a espécie B, mais fortemente adsorvida, irá compor o extrato. No estudo realizado por Pais et alli as

unidades de concentração no líquido são em g/l de solução e as de concentração no sólido são expressas em g/l de adsorvente.

$$q_A = \frac{2,69C_A}{1 + 0,0336C_A + 0,0466C_B} + \frac{0,10C_A}{1 + C_A + 3C_B} \quad (7.1)$$

$$q_B = \frac{3,73C_B}{1 + 0,0336C_A + 0,0466C_B} + \frac{0,30C_B}{1 + C_A + 3C_B} \quad (7.2)$$

Estas isotermas foram convertidas para a forma usada neste trabalho, a isoterma de Langmuir monocomponente (Eq. 3.4), através do cálculo das concentrações no sólido (q) para diversas concentrações de A monocomponente e de B monocomponente no líquido usando as Eq. 7.1 e 7.2, seguido de uma conversão em unidades adequadas e de uma regressão linear dos valores de concentração no sólido (q) e concentração no líquido (c) obtidos, de acordo com a Eq. 3.6 e os procedimentos indicados oportunamente no Capítulo 3. Na conversão de unidades foi usada uma massa específica aparente das partículas de adsorvente igual a $1,3 \text{ g/cm}^3$, valor estimado em função do tipo de adsorvente usado. Os valores calculados usando as Eq. 7.1 e 7.2 e os obtidos após a regressão estão apresentados na Tabela 7.5. Observa-se que o erro médio cometido nos valores de q_A foi de 0,65% e em q_B foi de 2,10%, valores aceitáveis, com um coeficiente de regressão (R-Quadrado) de 0.999986. O erro máximo cometido nos valores de q_A foi de 0,9% e em q_B foi de 2,69%. Um gráfico das isotermas de adsorção dos enantiômeros A e B calculadas pelas Eq. 7.1 e 7.2 e calculadas a partir dos valores de constantes de equilíbrio obtidas com a regressão linear é mostrado na Fig. 7.4.

Os parâmetros das constantes de equilíbrio (K) obtidas da regressão estão na Tabela 7.6. Estas constantes de equilíbrio obtidas a partir de dados monocomponentes podem ser usadas sem problemas para a predição do comportamento multicomponente através da Eq. 3.8, conforme já demonstrado por Neves (1995). Quanto à constante da isoterma adotada para o dessorvente, verifica-se que a simulação realizada por Pais et alli considera apenas dois componentes (A e B), sendo o dessorvente tratado como inerte. Essa abordagem não foi possível com o modelo desenvolvido, devendo o sistema ser tratado como constituído por três componentes. Por esta razão adotamos um valor muito baixo (10^{-5} l/mol) para a constante de

equilíbrio de Langmuir (K) para o dessorvente. Estudos de sensibilidade mostraram que o resultado é independente deste valor adotado para K abaixo de 10^{-3} l/mol.

Tabela 7.5. Concentrações de sólido (q) calculadas pelas Eq. 7.1 e 7.2 e obtidas por regressão.

Concentração no líquido (cA ou cB monocompo- nente) (g/l solução)	Calculadas pelas Eq. 7.1 e 7.2		Conversões de unidades			Valores após regressão	
	Concentração de A no adsorvente (qA)	Concentração de B no adsorvente (qB)	Concentração no líquido (cA ou cB monocompo- nente) (mol/ l solução)	Concentração de A no adsorvente (qA)	Concentração de B no adsorvente (qB)	Concentração de A no adsorvente (qA)	Concentração de B no adsorvente (qB)
	(g/ l adsorvente)	(g/ l adsorvente)	(mol/ l solução)	(mol/ g adsorvente)	(mol/ g adsorvente)	(mol/ g adsorvente)	(mol/ g adsorvente)
	0	0	0	0	0	0	0
0,1	0,27719	0,39435	3,4928E-04	7,4475E-07	1,0595E-06	7,4347E-07	1,0523E-06
0,2	0,55108	0,77661	6,9857E-04	1,4806E-06	2,0866E-06	1,4812E-06	2,0930E-06
0,3	0,82202	1,15094	1,0479E-03	2,2086E-06	3,0923E-06	2,2132E-06	3,1224E-06
0,4	1,09030	1,51924	1,3971E-03	2,9294E-06	4,0819E-06	2,9395E-06	4,1407E-06
0,5	1,35611	1,88253	1,7464E-03	3,6436E-06	5,0580E-06	3,6603E-06	5,1479E-06
0,6	1,61960	2,24141	2,0957E-03	4,3516E-06	6,0222E-06	4,3756E-06	6,1444E-06
0,7	1,88091	2,59626	2,4450E-03	5,0536E-06	6,9756E-06	5,0855E-06	7,1303E-06
0,8	2,14011	2,94734	2,7943E-03	5,7501E-06	7,9189E-06	5,7900E-06	8,1056E-06
0,9	2,39731	3,29485	3,1436E-03	6,4411E-06	8,8526E-06	6,4891E-06	9,0707E-06
1,0	2,65255	3,63892	3,4928E-03	7,1269E-06	9,7771E-06	7,1830E-06	1,0026E-05
1,1	2,90591	3,97968	3,8421E-03	7,8076E-06	1,0693E-05	7,8717E-06	1,0971E-05
1,2	3,15744	4,31722	4,1914E-03	8,4834E-06	1,1600E-05	8,5553E-06	1,1906E-05
1,3	3,40717	4,65162	4,5407E-03	9,1544E-06	1,2498E-05	9,2338E-06	1,2831E-05
1,4	3,65514	4,98295	4,8900E-03	9,8206E-06	1,3388E-05	9,9072E-06	1,3747E-05
1,5	3,90139	5,31128	5,2393E-03	1,0482E-05	1,4270E-05	1,0576E-05	1,4654E-05
1,6	4,14596	5,63666	5,5885E-03	1,1139E-05	1,5145E-05	1,1239E-05	1,5551E-05
1,7	4,38887	5,95915	5,9378E-03	1,1792E-05	1,6011E-05	1,1898E-05	1,6440E-05
1,8	4,63014	6,27879	6,2871E-03	1,2440E-05	1,6870E-05	1,2552E-05	1,7319E-05
1,9	4,86981	6,59563	6,6364E-03	1,3084E-05	1,7721E-05	1,3201E-05	1,8189E-05
2,0	5,10790	6,90972	6,9857E-03	1,3724E-05	1,8565E-05	1,3845E-05	1,9051E-05

Observa-se ainda que a seletividade obtida pelo uso da isoterma de Langmuir multicomponente clássica (Eq. 3.8) é constante e igual à relação entre as constantes de equilíbrio (ver Eq. 3.10), valendo 1,4177 em nosso caso. O uso da Eq. bi-Langmuir torna este valor variável, mas a faixa de variação observada foi muito pequena, não devendo afetar os resultados obtidos. Assim, para concentrações iguais de A e B no líquido, em uma faixa de concentrações de cada componente de 0,05 a 2 g/l de solução, a seletividade variou de 1,4353 a 1,3995, com um desvio máximo de 1,3% com relação ao valor constante adotado. Para este cálculo empregou-se a Eq. 3.1, e os valores calculados encontram-se na Tab. 7.7. Para concentrações de A 99 vezes maiores que de B, na mesma faixa de concentrações totais, as seletividades variaram de 1,4418 a 1,4073. Com B igual a um valor 99 vezes maior que A as

seletividades variaram de 1,4372 a 1,3959. Ainda nestes casos o erro máximo cometido foi de 1,7% com relação ao valor constante adotado, o que é bastante aceitável.

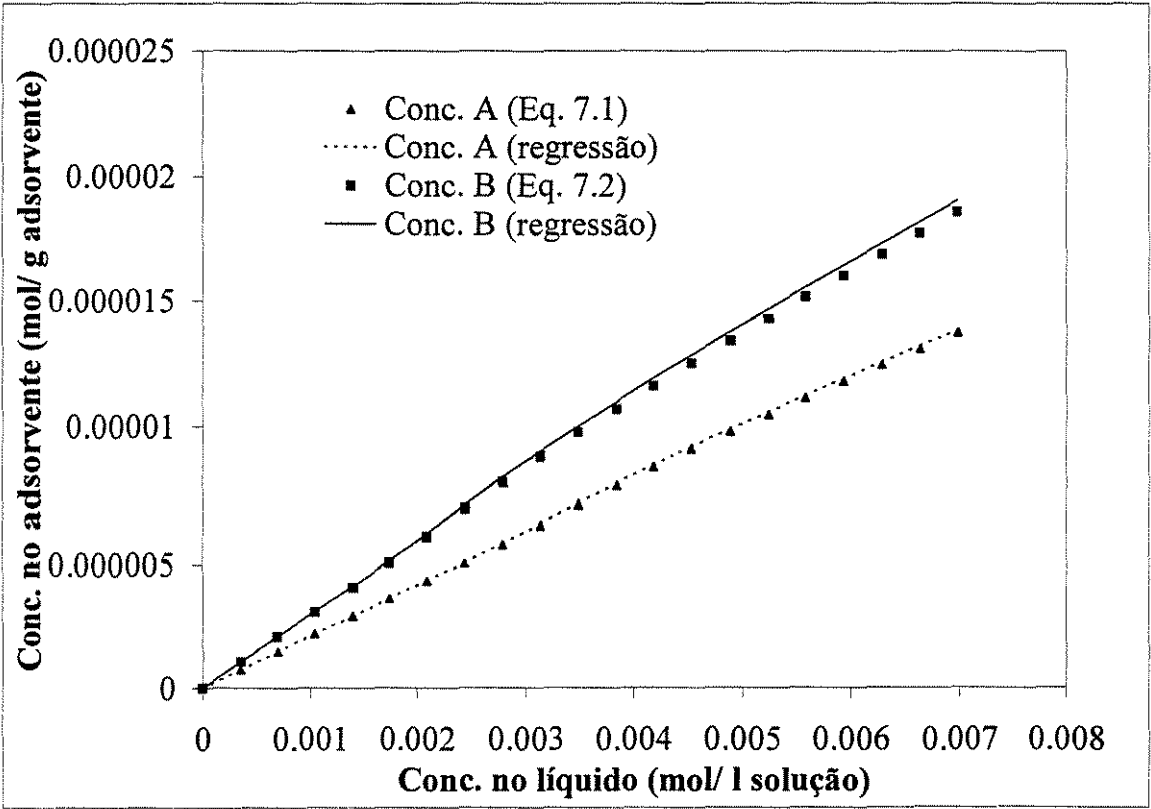


Figura 7.4. Isotermas de adsorção dos enantiômeros A e B

Tabela 7.6. Dados de equilíbrio e transferência de massa de enantiômeros A e B.

	A	B	Dessorvente
$k_i \cdot 10^3$ (cm/s)	50,00	50,00	50,00
$k_e \cdot 10^3$ (cm/s)	50,00	50,00	50,00
$q_m \cdot 10^3$ (gmol/g)	0,191	0,191	0,191
K (l/gmol)	11,1878	15,8607	0,00001
Comp. inicial nos leitos (%massa)	0	0	100
Comp. da alimentação (%massa)	0,4089	0,4089	99,1822

Tabela 7.7. Seletividades de B em relação a A usando a isoterma bi-Langmuir.

Concentração no líquido ($c_A = c_B$) (g/l solução)	Concentrações calculadas pelas Eq. 7.1 e 7.2		Seletividades
	Concentração de A no adsorvente (q_A) (g/l adsorvente)	Concentração de B no adsorvente (q_B) (g/l adsorvente)	
0,05	0,1381	0,1983	1,4353
0,10	0,2740	0,3915	1,4287
0,15	0,4081	0,5810	1,4237
0,20	0,5406	0,7676	1,4198
0,25	0,6718	0,9517	1,4166
0,30	0,8017	1,1336	1,4141
0,35	0,9304	1,3136	1,4119
0,40	1,0579	1,4918	1,4101
0,45	1,1844	1,6682	1,4085
0,50	1,3098	1,8431	1,4071
0,55	1,4342	2,0164	1,4060
0,60	1,5575	2,1882	1,4049
0,65	1,6799	2,3585	1,4040
0,70	1,8013	2,5275	1,4031
0,75	1,9218	2,6950	1,4024
0,80	2,0413	2,8612	1,4017
0,85	2,1599	3,0261	1,4010
0,90	2,2776	3,1897	1,4005
0,95	2,3944	3,3520	1,4000
1,00	2,5103	3,5131	1,3995
1,05	2,6253	3,6729	1,3990
1,10	2,7395	3,8315	1,3986
1,15	2,8528	3,9889	1,3982
1,20	2,9653	4,1451	1,3979
1,25	3,0770	4,3002	1,3975
1,30	3,1878	4,4541	1,3972
1,35	3,2978	4,6068	1,3969
1,40	3,4071	4,7585	1,3967
1,45	3,5155	4,9090	1,3964
1,50	3,6231	5,0585	1,3962
1,55	3,7300	5,2068	1,3959
1,60	3,8361	5,3541	1,3957
1,65	3,9415	5,5004	1,3955
1,70	4,0461	5,6456	1,3953
1,75	4,1500	5,7897	1,3951
1,80	4,2531	5,9329	1,3949
1,85	4,3556	6,0750	1,3948
1,90	4,4573	6,2162	1,3946
1,95	4,5583	6,3563	1,3945
2,00	4,6586	6,4955	1,3943

7.2.2. Parâmetros de Simulação.

A Tab. 7.6 dá ainda outros valores empregados na simulação, calculados ou obtidos a partir do estudo de Pais et alli. Os valores de coeficiente de dispersão axial adotados foram calculados em função do número de Peclet de 2000 informado por Pais et alli, implicando em se alterar os parâmetros da Eq. 4.29 para reproduzir estes valores. Atenção especial deve ser dada à definição do número de Peclet do artigo de Pais et alli, para o qual $Pe = uL/D_L$, diferentemente da Eq. 4.29 onde $Pe = ud_p/\varepsilon_e D_L$. A conversão dos coeficientes de transferência de massa (k_i e k_e), no entanto, não pode ser feita de forma tão direta em função dos diferentes modelos adotados por cada um dos estudos. Neste caso os coeficientes foram calculados pelas Eq. 4.9 e 4.26 a 4.28, buscando-se em um estudo de sensibilidade verificar o efeito de variações destes coeficientes no desempenho do processo. As propriedades do dessorvente, uma mistura de n-heptano (72% vol.) com isopropanol (28% vol.), usadas para o cálculo dos coeficientes de transferência de massa, foram obtidas a partir de dados dos componentes puros oriundos de Daubert e Danner (1985). Foi admitida mistura ideal e a massa específica calculada foi de 0,7091 g/cm³, enquanto que a viscosidade foi de 0,88 cp.

A Tab. 7.8 apresenta os demais dados usados na simulação. Alguns desses dados foram estimados por não serem informados no trabalho, como o raio equivalente e a porosidade da partícula, a massa específica aparente da mesma (1,3 g/cm³) e a massa específica do leito de adsorvente (0,78 g/cm³). A partir dessas informações foi calculada a massa específica do sólido (que inclui os microporos). Observa-se que a vazão usada da Zona 1 não é a mesma usada por Pais et alli porque no presente trabalho precisa-se calcular a vazão de leito móvel simulado enquanto que aqueles autores informaram a de leito móvel verdadeiro. A conversão é feita acrescentando-se a vazão de sólidos à informada no artigo, de acordo com a Eq. 5.6. Assim, a velocidade do sólido é calculada em 0,05833 cm/s pela Eq. 5.5 e a velocidade intersticial de líquido (no leito móvel verdadeiro) na seção I é calculada em 0,38792 cm/s a partir da razão entre as velocidades de sólido e líquido informada no trabalho de Pais et alli. As respectivas vazões são calculadas pelo produto das velocidades pela área efetiva de escoamento, que é o produto da área transversal da coluna pela porosidade do leito. As vazões assim calculadas são 49,4295 ml/min para o líquido na seção I (no leito móvel verdadeiro) e 7,4330 ml/min para o sólido. A vazão de líquido na seção I (no leito móvel

simulado) é, assim, igual à soma das duas, de acordo com a Eq. 5.6.

Tabela 7.8. Características dos leitos de adsorção e parâmetros de operação para separação de enantiômeros A e B..

Número total de leitos		8
Número de leitos por zona:	Zona 1	2
	Zona 2	2
	Zona 3	2
	Zona 4	2
Comprimento por leito (cm)		10,5
Diâmetro interno do leito (cm)		2,6
Raio equivalente da partícula (cm)		0,010
Porosidade do leito		0,40
Porosidade da partícula (macroporosidade)		0,30
Massa específica do sólido (inclui microporos) (g/cm ³)		1,8571
Vazões (cm ³ /min):	Alimentação	3,64
	Rafinado	7,11
	Dessorvente	21,45
	Zona 1	56,8625
Tempo de Rotação (s)		1440

7.2.3. Resultados de Simulação.

Os resultados reportados pelo autor para esta corrida foram pureza de extrato (rico no componente B) de 97,7% e pureza de refinado de 99,3%. Foram feitas corridas com o modelo de leito móvel simulado ideal para 10 ciclos e passo de integração de 0,1 s, com alfa e beta de Jacobi iguais a zero. Os resultados de pureza de extrato obtidos então ficaram sempre na faixa de 90 a 92%, enquanto a pureza de refinado estava em torno de 99,8%. Alterações nos coeficientes de transferência de massa e de dispersão axial, bem como no diâmetro da partícula de adsorvente, foram também tentadas sem alteração substancial do resultado. Finalmente verificou-se que um ajuste numérico no parâmetro alfa de Jacobi provocava uma alteração nos resultados, podendo este parâmetro ser usado como sintonia para os dados

experimentais. Assim, com $\alpha=0,7$ e demais dados conforme Tabelas 7.6 e 7.8 obtém-se pureza de extrato de 97,01% e de refinado de 99,96% , valores mais próximos dos reportados. A Tabela 7.9 mostra a influência do α no desempenho da separação. Para valores de α menores que -0,3 ocorre uma divergência, com fortes oscilações nos resultados e recuperações tendendo a zero.

Verificou-se também a influência do parâmetro beta de Jacobi sobre os resultados da simulação, mantendo fixo o parâmetro α no valor zero. Estes resultados estão apresentados na Tabela 7.10. Para valores de beta maiores que zero observa-se que a melhora nos resultados, aproximando-os dos obtidos por Pais et alli, não é substancial, e que os erros de balanço tendem a crescer. Esse crescimento dos erros é evidenciado pela diferença entre as recuperações calculada e teórica, conforme já discutido anteriormente.

Tabela 7.9. Influência do parâmetro α de Jacobi nos resultados calculados pelo modelo de Leito Móvel Simulado ideal. Parâmetro beta de Jacobi igual a zero.

Alfa de Jacobi	Extrato			Refinado			Erro Máximo/Médio (%)
	Pureza (% massa)	Recuperação (%)		Pureza (% massa)	Recuperação (%)		
		Calculada	Teórica		Calculada	Teórica	
-0,3	66,62	4,30	99,46	98,94	5,81	50,17	Divergiu
-0,2	85,31	64,08	99,48	99,37	70,16	82,88	
-0,1	89,37	100,95	99,69	99,65	100,46	88,15	
0	91,26	102,49	99,82	99,80	99,48	90,44	0,04 / 0,015
0,1	92,61	102,27	99,89	99,88	100,07	92,03	
0,2	93,70	102,16	99,93	99,93	100,49	93,28	0,03 / 0,011
0,3	94,60	102,10	99,95	99,94	100,87	94,29	0,03 / 0,011
0,4	95,35	101,99	99,96	99,95	101,37	95,12	0,03 / 0,01
0,5	95,99	101,88	99,96	99,96	101,85	95,82	0,03 / 0,008
0,6	96,53	101,83	99,96	99,96	102,21	96,41	0,03 / 0,01
0,7	97,01	101,82	99,96	99,96	102,47	96,92	0,03 / 0,008

Tabela 7.10. Influência do parâmetro beta de Jacobi nos resultados calculados pelo modelo de Leito Móvel Simulado ideal. Parâmetro alfa de Jacobi igual a zero.

Beta de Jacobi	Extrato			Refinado			Erro Máximo/Médio (%)
	Pureza (% massa)	Recuperação (%)		Pureza (% massa)	Recuperação (%)		
		Calculada	Teórica		Calculada	Teórica	
0	91,26	102,49	99,82	99,80	99,48	90,44	0,04 / 0,015
0,1	92,58	103,60	99,79	99,77	101,79	92,01	0,10 / 0,03
0,2	93,78	105,20	99,77	99,76	105,50	93,38	0,02 / 0,007
0,3	94,58	107,56	99,72	99,71	110,73	94,29	0,01 / 0,002
0,4	94,52	110,88	99,63	99,61	117,49	94,22	0,00 / 0,00
0,5	93,86	115,50	99,55	99,52	125,80	93,48	0,10 / 0,04

Tomando por base os resultados com alfa igual a 0,7 e beta igual a zero foi feito um estudo de sensibilidade quanto ao efeito dos coeficientes de transferência de massa k_i e k_e , assumindo valores iguais para ambos. Os resultados estão apresentados na Tabela 7.11. A partir de valores de 0,07 ou maiores verifica-se que o passo de 0,1 s adotado não foi suficiente, exigindo o uso de um passo de 0,01 s para se evitar a divergência dos valores calculados. Com isso o tempo de computação sobe para cerca de 3 h, dificultando a obtenção rápida de resultados.

Dos resultados obtidos considera-se como melhor ajuste possível aquele obtido para alfa de Jacobi igual a 0,7 e beta de Jacobi igual a zero, e coeficientes de transferência de massa k_i e k_e iguais a 0,05 cm/s. Nestas condições foi traçada uma evolução dos perfis de concentração dos enantiômeros A e B nos leitos ao longo dos ciclos, até o ciclo 10 onde o estado estacionário cíclico já havia se estabelecido. Estes perfis encontram-se na Fig. 7.5, em comparação com os resultados apresentados por Pais et alli (1997). As curvas obtidas concordam de um modo geral com as reportadas por Pais et alli, apresentando certa diferença quanto às concentrações máximas nos leitos. Algumas diferenças nos métodos de cálculo podem explicar esse efeito. A primeira delas é que o modelo de Pais et alli é do tipo

Leito Móvel Verdadeiro, enquanto que o deste trabalho é de Leito Móvel Simulado. Sendo assim, os resultados reportados no presente trabalho referem-se às concentrações no meio do período, que podem ser diferentes da concentração média no período, de acordo com a discussão da Fig. 6.2. A abordagem de Leito Móvel Verdadeiro considera o processo como contínuo, e os resultados são as concentrações médias, mais representativos da média obtida no Leito Móvel Simulado se o número de leitos é suficientemente grande. Outra fonte de diferenças nas simulações são as aproximações feitas na definição dos parâmetros de simulação, uma vez que algumas propriedades tiveram que ser estimadas por falta de informações mais precisas. Além disso, já foi comentado que o método numérico pode ocasionar oscilações que interferem no resultado final, podendo se buscar uma sintonia mais fina entre os resultados pelo ajuste destes parâmetros numéricos. Nesse sentido verificou-se, para as alternativas de alfa e beta de Jacobi estudadas, se as concentrações máximas nos leitos estavam mais de acordo com os resultados de Pais et alli, mas isso não se confirmou.

O tempo de processamento para uma corrida típica com 3 componentes, 10 ciclos de 8 leitos totais, período de 180 s e passo de 0,1 s foi de 11 min, com um processador Pentium de 233 MHz da AMD.

Tabela 7.11. Influência dos coeficientes de transferência de massa nos resultados calculados pelo modelo de Leito Móvel Simulado ideal. Alfa de Jacobi = 0,7; Beta de Jacobi = 0,0.

$k_i = k_e$ (cm/s)	Extrato			Refinado			Erro Máximo/Médio (%)
	Pureza (% massa)	Recuperação (%)		Pureza (% massa)	Recuperação (%)		
		Calculada	Teórica		Calculada	Teórica	
0,01	92,79	99,61	99,68	99,65	92,67	92,25	0,01 / 0,003
0,03	96,30	100,98	99,96	99,96	98,23	96,15	0,03 / 0,008
0,05	97,01	101,82	99,96	99,96	102,47	96,92	0,03 / 0,008
0,07	97,27	102,2	99,95	99,95	104,2	97,19	0,01 / 0,005
0,09	97,31	102,4	99,95	99,95	105,5	97,31	0,02 / 0,008

SIMULAÇÃO

PAIS ET ALLI (1997)

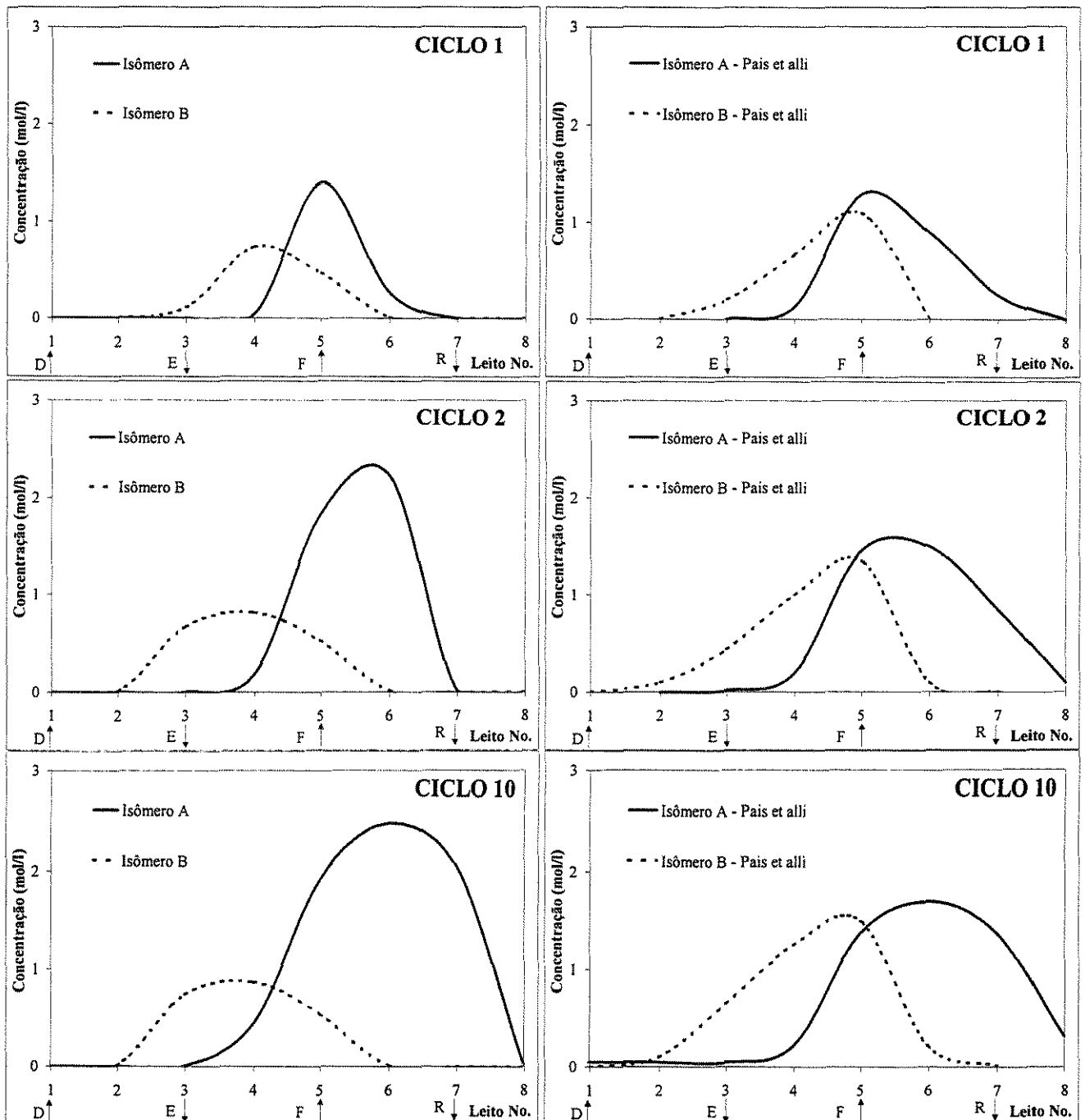


Figura 7.5. Evolução dos Perfis de Concentração de Enantiômeros A e B nos Leitos: comparação entre os resultados de simulação deste trabalho e os apresentados por Pais et alli (1997).

Finalmente, foi analisada a influência do período (tempo de mudança de posições de alimentações e retiradas) sobre o desempenho do processo. Variou-se o período de 90 s a 250 s, em torno do valor de 180 s considerado como caso base por Pais et alli. A mudança do período, no caso do Leito Móvel Simulado, implica em se calcular novamente a vazão da zona 1 apresentada na Tab. 7.8, de acordo com o procedimento discutido no item 7.2.2. As vazões de zona 1 correspondentes a cada período estão apresentadas na Tab. 7.12. Os resultados de purezas e recuperações teóricas de extrato e refinado estão apresentados nas Fig. 7.6 e 7.7.

Como pode ser visto, altas purezas e recuperações de extrato e refinado podem ser obtidas em uma janela muito estreita de períodos, logo a sintonia de um processo como este deve ser feita cuidadosamente. O período que conduziria ao melhor desempenho, de acordo com a simulação efetuada, seria de 150 s, correspondente a uma pureza de extrato de 99,83% e recuperação de 99,96% , com pureza de refinado de 99,96% e recuperação de 99,83%. De acordo com os resultados de Pais et alli o melhor desempenho se dá no período de 180 s.

Tabela 7.12. Períodos e vazões de zona 1 para estudo da influência do período no desempenho do processo de Leito Móvel Simulado.

Período (s)	Vazão de Zona 1 (cm ³ /min)
90	113,7250
100	102,3525
110	93,0480
130	78,7330
150	68,2350
170	60,2070
180	56,8625
190	53,8700
210	48,7390
230	44,5010
240	42,6470
245	41,7770
246	41,6070
247	41,4380
248	41,2710
250	40,9410

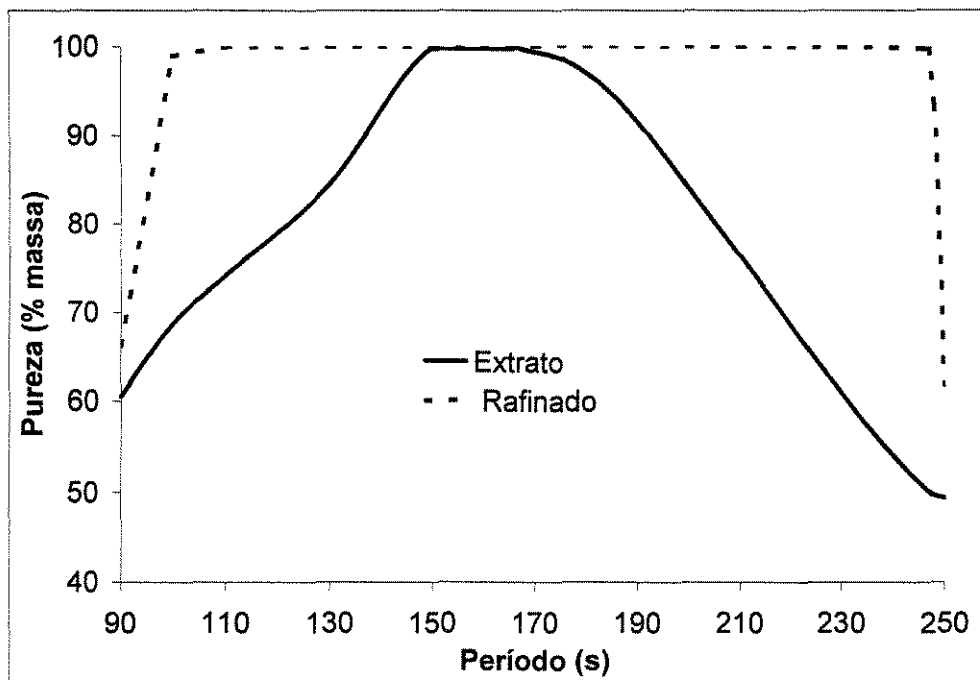


Figura 7.6. Variação da pureza de extrato e refinado com o período do Leito Móvel Simulado

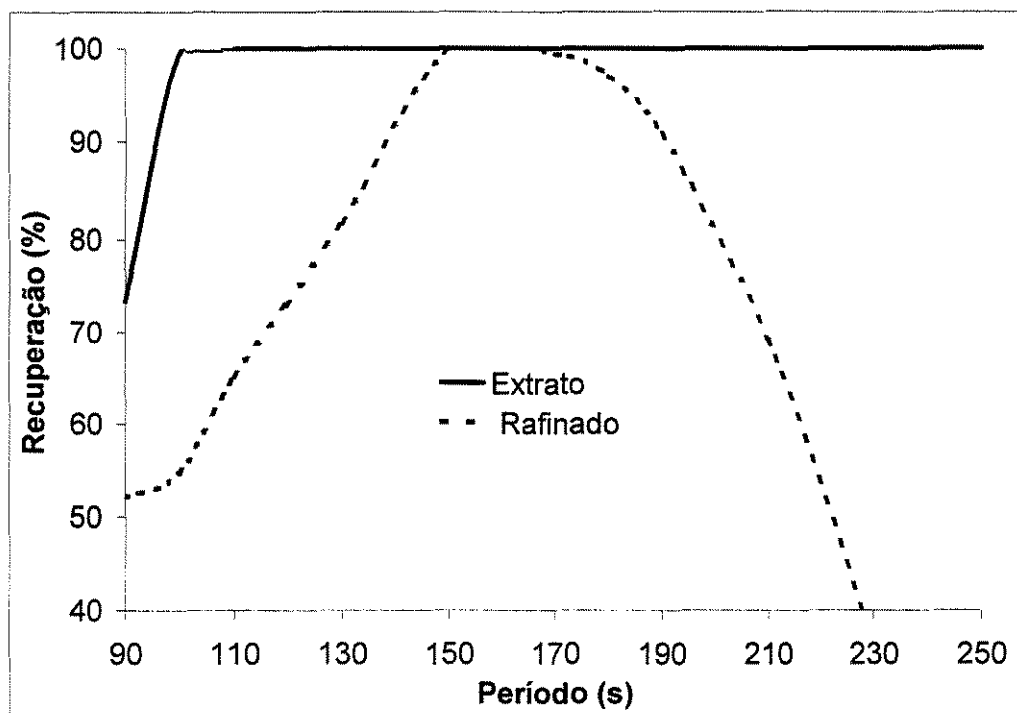


Figura 7.7. Variação da recuperação de extrato e refinado com o período do Leito Móvel Simulado

7.3. Projeto de Unidade de Separação por Adsorção em Leito Móvel Simulado.

Para demonstrar o potencial da ferramenta desenvolvida, a versão ideal do simulador de Leito Móvel Simulado foi empregada para o projeto de uma unidade de separação de xilenos. Foram estabelecidas as bases de projeto e empregados critérios de projeto para a seleção do adsorvente e do dessorvente usados para a separação, a escolha das condições ideais de temperatura e de pressão e a avaliação da queda de pressão no leito e da velocidade intersticial adequada. Estudos de casos foram então conduzidos para determinar a melhor relação diâmetro/altura para o vaso, a quantidade ótima de leitos de adsorção e sua distribuição.

7.3.1. Bases de Projeto.

Projeto de uma unidade de separação de p-xileno a partir de uma mistura de seus isômeros, em Leito Móvel Simulado, com as seguintes características:

Composição de alimentação:

- p-xileno = 24 % massa
- m-xileno = 52 % massa
- o-xileno = 24 % massa

Vazão de alimentação: 10 t/h

Pureza mínima de p-xileno no extrato: 99,5 % massa (excluindo o dessorvente)

Recuperação mínima de p-xileno no extrato: 98,0 % massa

7.3.2. Escolha do Adsorvente.

A escolha do adsorvente adequado ao processo, de acordo com Keller II (1995), deve ser feita de modo a atender a três critérios: i) O adsorvente deve concentrar seletivamente o componente de maior interesse da mistura, no caso o p-xileno; ii) A adsorção deve ser reversível, isto é, o adsorvente deve ser capaz de liberar os componentes adsorvidos sob certas condições de modo a poder ser reutilizado; iii) O adsorvente deve apresentar alta capacidade de adsorção do componente de interesse. Observando a esses critérios, a seleção do adsorvente recaiu no adsorvente zeolítico usado por Neves (1995), para o qual já se dispunha da

informação requerida para os estudos de simulação.

7.3.3. Escolha do Dessorvente.

O método de regeneração do adsorvente empregado será o da dessorção por deslocamento, que é o mais usual em sistemas de fluxo contínuo (Ruthven, 1984). O dessorvente empregado deve ter propriedades tais que apresente afinidade pelo adsorvente intermediária entre as espécies a serem adsorvidas na alimentação, de modo a permitir sua adsorção e dessorção em função de gradientes de concentração dos demais componentes. Nestes termos, um bom dessorvente seria um hidrocarboneto aromático. Outra propriedade interessante do dessorvente é ser facilmente separável dos componentes da alimentação por destilação, operação esta necessária à recuperação do adsorvente para ser reutilizado e separação dos produtos finais do extrato e refinado. Assim, alguns candidatos ao uso como dessorvente seriam o benzeno, o tolueno e os dietilbenzenos. No presente estudo nossa escolha recaiu sobre o tolueno, para o qual já dispúnhamos de dados de equilíbrio de adsorção provenientes do estudo de Neves (1995). O uso do benzeno deve ser evitado sempre que possível em função de seus conhecidos efeitos maléficos à saúde do trabalhador. O dietilbenzeno apresenta vantagens sobre o tolueno por apresentar menor consumo energético nas unidades de destilação convencionais subsequentes, destinadas a recuperar os produtos e reciclar o dessorvente. Em unidades com bomba de calor ou integração energética, contudo, essa vantagem tende a desaparecer. Por outro lado o dietilbenzeno é um dessorvente mais caro que o tolueno.

7.3.4. Escolha das Condições de Temperatura e Pressão.

Admitiremos que o processo se dará em fase líquida, como é usual para o processo em Leito Móvel Simulado, embora estudos recentes tenham-no empregado também em fase vapor (Storti et alii, 1992). A temperatura ideal será a máxima possível, de modo a aumentar as taxas de transferência de massa no líquido intra e inter-partículas de adsorvente, mas não tão alta que promova degradação dos componentes da mistura ou do adsorvente. Adotaremos a temperatura de 180°C neste estudo. A pressão deverá ser tal que garanta que todos os componentes estarão em fase líquida na temperatura adotada. Adotaremos uma pressão de 15 kgf/cm² abs., suficiente para manter o estado líquido, mais uma folga para cobrir eventuais oscilações de pressão típicas do processo de LMS devido às mudanças de zonas.

7.3.5. Propriedades Físico-Químicas.

Os dados do adsorvente e os de equilíbrio de adsorção foram obtidos de Neves (1995) e constam da Tabela 7.13. As propriedades dos componentes, usadas para o cálculo dos coeficientes de transferência de massa, foram obtidas de Daubert e Danner (1985) e constam da Tabela 7.14.

Tabela 7.13. Características do adsorvente e dados de equilíbrio de adsorção.

Raio equivalente da partícula (cm)	0,0275			
Porosidade do leito	0,3384			
Porosidade da partícula (macroporosidade)	0,35172			
Massa específica do sólido (inclui microporos) (g/cm ³)	2,14438			
	p-xileno	m-xileno	o-xileno	tolueno
$q_m \cdot 10^3$ (gmol/g)	1,2277	1,2277	1,2277	1,2277
K (l/gmol)	113,15	24,41	20,00	113,15

Tabela 7.14. Propriedades Físico-Químicas.

	Peso Molecular	Massa Específica (g/cm ³)	Viscosidade (cp)	Volume molar à Temperatura de Ebulição (cm ³ /mol)
p-Xileno	106,167	0,70723	0,1699	140,90
m-Xileno	106,167	0,71016	0,1741	140,05
o-Xileno	106,167	0,73373	0,1994	138,04
Tolueno	92,141	0,69893	0,1618	117,96

7.3.6. Cálculo da Perda de Carga e Velocidade Intersticial.

A perda de carga no leito de adsorvente foi calculada usando a Eq. 7.3 e a Eq. 7.4 (Equação de Ergun) (Ruthven, 1984). A máxima velocidade ascendente admissível foi calculada pela Eq. 7.5 (Ruthven, 1984). Como o fluxo usado é descendente, admite-se que pode ser praticada uma velocidade um pouco maior que a ascendente; digamos que até 50% maior é aceitável.

$$f = \left(\frac{2R_p}{L} \right) \frac{\Delta p}{\rho_f \cdot (\varepsilon v)^2} \quad (7.3)$$

$$f = \left(\frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon^3} \right) \left[\frac{150(1 - \varepsilon)}{\text{Re}} + 1,75 \right] \quad (7.4)$$

$$v_{\max.} = 6 \cdot 10^{-4} g \frac{(2R_p)^2}{\mu} (\rho - \rho_f) \quad (7.5)$$

7.3.7. Projeto: Estudo de Casos.

Conforme apresentado no Capítulo 5, quatro variáveis devem ser especificadas além da vazão de alimentação (F) para especificar completamente uma condição de operação. No caso do LMS, serão especificadas as vazões de dessorvente (D), refinado (R) e a vazão de líquido na Seção I (Z1), além do tempo de rotação (ΔT) que está relacionado com a vazão de sólido através da Eq. 5.5. Um aumento na vazão de refinado implica em maior pureza no extrato, porém menor recuperação, podendo-se usar esta variável para um ajuste nas condições de operação. Por outro lado, a relação entre a vazão de líquido Z1 e a de sólido (definida pelo tempo de rotação) é uma característica do desempenho do processo, devendo-se manter esta relação para desempenhos similares; dessa forma, um aumento da vazão simulada de circulação de sólidos obtida por diminuição do tempo de rotação deve ser acompanhada de um aumento equivalente na vazão de líquido Z1, de modo a manter o desempenho. Nos estudos de casos que serão apresentados a seguir será buscado um equilíbrio entre estas variáveis para ótimo desempenho do processo. As seguintes considerações foram ainda feitas:

- Iniciou-se o estudo considerando um número total de 12 leitos de adsorvente. Este número pode ser suficiente para uma boa separação em alguns processos, de acordo com a discussão do item 5.2, mas em outros casos podem ser necessários 24 ou até mais leitos para melhorar o desempenho do processo. Estudos adicionais serão posteriormente

conduzidos considerando uma diminuição e um aumento neste número de leitos;

- O diâmetro do equipamento foi inicialmente fixado em 2,541 m, considerando uma velocidade intersticial igual a 25% da máxima admissível para movimento ascendente de líquido. Estudos posteriores irão verificar qual a relação diâmetro/altura ótima para a separação desejada.
- Buscou-se a quantidade mínima de adsorvente que satisfaça à separação estabelecida nas bases de projeto. Esta quantidade foi estabelecida como uma fração de uma quantidade máxima que em geral atende com grande folga às necessidades, neste caso adotado o número de 280 m³ de leito de adsorvente por m³/min de vazão de alimentação;
- Foi aceito um desvio máximo de 0,10% nas purezas e recuperações obtidas, entre resultados defasados no tempo correspondente a 25% do tempo de ciclo, para efeito de se comparar o desempenho de casos distintos e estabelecer o atingimento do estado estacionário cíclico;
- Será admitida como representativa do desempenho do processo a recuperação obtida a partir das concentrações de extrato e refinado (recuperações teóricas), conforme determinado pelas Eq. 6.3 e 6.4.

Estudos Preliminares.

Adotou-se inicialmente uma configuração de leitos 2-5-3-2 (número de leitos nas Seções 1, 2, 3 e 4 respectivamente). Foram testados diversos casos, estando os resultados mais significativos apresentados na Tabela 7.15. O passo de integração mínimo que conduz a resultados concordantes neste caso foi de 0,1 s. Os Casos I, IA e IB consideram frações da quantidade máxima de adsorvente de 0,8 , 0,5 e 0,2 , respectivamente. A partir diâmetro do equipamento inicialmente fixado em 2,541 m, as alturas de cada leito para os Casos I, IA e IB foram então calculadas em 86,8 cm, 54,2 cm e 21,7 cm, para as frações da quantidade máxima de adsorvente adotadas. O desempenho desejado foi atendido até a fração de 0,8 , mas não para 0,5 ou 0,2. Os próximos casos de projeto irão investigar a influência da distribuição dos leitos nas zonas, e da relação diâmetro/altura do leito no desempenho do processo.

Tabela 7.15. Características dos leitos de adsorção e parâmetros de operação para Caso de Projeto do processo em Leito Móvel Simulado.

Caso no.		I	IA	IB
Número total de leitos		12	12	12
Número de leitos por seção:	Seção 1	2	2	2
	Seção 2	5	5	5
	Seção 3	3	3	3
	Seção 4	2	2	2
Comprimento por leito (cm)		86,8	21,7	54,2
Diâmetro interno do leito (cm)		254,1	254,1	254,1
Fração da quantidade máxima de adsorvente		0,8	0,2	0,5
Fração da máxima velocidade intersticial		0,25	0,25	0,25
Máxima velocidade intersticial descendente (cm/s)		0,224	0,224	0,224
Perda de carga por leito (kgf/cm ²)		0,008	0,002	0,005
Vazões (cm ³ /min):	Alimentação	235800	235800	235800
	Rafinado	318300	318300	318300
	Dessorvente	212200	212200	212200
	Zona 1	682100	682100	682100
Tempo de Rotação (s)		3768	936	2352
RESULTADOS				
No. De Ciclos		10	10	10
Passo de Integração (s)		0,1	0,1	0,1
Pureza de Extrato (%)		99,99	99,77	100,00
Recuperação de Extrato (%)		99,09	92,42	96,70
Pureza de Refinado (%)		99,71	97,66	98,97
Recuperação de Refinado (%)		100,00	99,93	100,00

Tabela 7.15. (cont.) Características dos leitos de adsorção e parâmetros de operação para Caso de Projeto do processo em Leito Móvel Simulado.

Caso no.		II	IIA	IIB	IIC	IID
Número total de leitos		12	12	12	12	12
Número de leitos por seção:	Seção 1	2	2	2	2	2
	Seção 2	4	4	4	4	4
	Seção 3	4	4	4	4	4
	Seção 4	2	2	2	2	2
Comprimento por leito (cm)		54,2	32,5	32,5	32,5	32,5
Diâmetro interno do leito (cm)		254,1	254,1	254,1	254,1	254,1
Fração da quantidade máxima de adsorvente		0,5	0,3	0,3	0,3	0,3
Fração da máxima velocidade intersticial		0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Máxima velocidade intersticial descendente (cm/s)		0,224	0,224	0,224	0,224	0,224
Perda de carga por leito (kgf/cm ²)		0,005	0,003	0,003	0,003	0,003
Vazões (cm ³ /min):	Alimentação	235800	235800	235800	235800	235800
	Rafinado	318300	318300	297300	297300	315000
	Dessorvente	212200	212200	169800	169800	212200
	Zona 1	682100	682100	592700	592700	682100
Tempo de Rotação (s)		2352	1416	1572	1572	1416
RESULTADOS						
No. De Ciclos		10	10	10	40	20
Passo de Integração (s)		0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Pureza de Extrato (%)		100,00	99,94	99,84	90,01	99,94
Recuperação de Extrato (%)		98,06	94,14	98,15	98,21	96,77
Pureza de Refinado (%)		99,39	98,18	99,42	99,42	98,99
Recuperação de Refinado (%)		100,00	99,98	99,95	96,56	99,98

Tabela 7.15. (cont.) Características dos leitos de adsorção e parâmetros de operação para Caso de Projeto do processo em Leito Móvel Simulado.

Caso no.		IIIE	III	IIIA	IV	IVA
Número total de leitos		12	6	6	24	24
Número de leitos por seção:	Seção 1	2	1	1	4	4
	Seção 2	4	2	2	8	8
	Seção 3	4	2	2	8	8
	Seção 4	2	1	1	4	4
Comprimento por leito (cm)		130,1	260,2	433,8	65,1	43,4
Diâmetro interno do leito (cm)		127,1	127,1	127,1	127,1	127,1
razão da quantidade máxima de adsorvente		0,3	0,3	0,5	0,3	0,2
razão da máxima velocidade intersticial		1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Máxima velocidade intersticial descendente (cm/s)		0,897	0,897	0,897	0,897	0,897
Carga de carga por leito (kgf/cm ²)		0,08	0,16	0,25	0,04	0,03
Fluxos (cm ³ /min):	Alimentação	235800	235800	235800	235800	235800
	Rafinado	315000	315000	315000	315000	315000
	Dessorvente	212200	212200	212200	212200	212200
	Zona 1	682100	682100	682100	682100	682100
Tempo de Rotação (s)		1416	1416	2360	1416	943
RESULTADOS						
No. De Ciclos		10	24	47	11	20
Tempo de Integração (s)		0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Recuperação de Extrato (%)		99,99	98,53	97,84	100,00	100,00
Recuperação de Extrato (%)		98,98	94,50	94,39	99,59	99,35
Recuperação de Rafinado (%)		99,68	98,29	98,25	99,87	99,79
Recuperação de Rafinado (%)		100,00	99,56	99,34	100,00	100,00

Ajustes de Casos Seleccionados e Estabelecimento do Caso Base.

Nos casos estudados neste item mudou-se a configuração dos leitos para 2-4-4-2 de modo a facilitar a comparação quando for feita a avaliação dos casos com menor e maior número de leitos. A nova configuração favoreceu o processo, permitindo a recuperação de extrato atingir os 98% pretendidos com fração de adsorvente de 0,5 , conforme mostrado no Caso II da Tabela 7.15. Os Casos IIA a IID subsequentes desta tabela são uma tentativa de se obter o desempenho desejado com uma fração de adsorvente de 0,3 , manipulando as vazões envolvidas no processo. Observou-se que alguns casos requerem até 40 ciclos para se atingir o estado estacionário, devendo-se estar atento para esta peculiaridade (ver Casos IIB e IIC). Estabeleceu-se o Caso IID como caso base a partir do qual estudos subsequentes serão desenvolvidos. Para este caso a pureza de extrato foi de 99,94%, superior à pretendida, mas a recuperação de extrato foi de apenas 96,77%.

Estabelecimento da Melhor Relação Diâmetro/Altura.

Até então os estudos de casos foram feitos considerando uma velocidade intersticial igual a 25% da máxima admissível para movimento ascendente de líquido. Esta escolha determinou a relação diâmetro/altura dos leitos empregados. No entanto precisamos decidir o ponto ótimo de projeto para esta relação, o que deverá ser feito em função de três aspectos principais:

- A relação diâmetro/altura deverá estar na faixa correspondente à velocidade intersticial entre 0,1 a 1,5 da máxima admissível para movimento ascendente de líquido, conforme estabelecido no item 7.3.6;
- A relação deverá conduzir a um custo mínimo do vaso de adsorção e de seus internos, bem como das bombas empregadas para a circulação de líquido, que são afetadas pela perda de carga nos leitos. O custo do vaso pode ser estimado baseado no preço praticado para vasos de aço carbono, em torno de 6 US\$/kg. A tensão admissível para o aço até 300°C é de 15000 psia (ASME Sec. VIII Div. 1, Apêndice D) e a espessura do vaso é então calculada pela Eq. 7.6.

$$t = \frac{P \cdot d}{2S \cdot e} + SE \quad (7.6)$$

onde: t = espessura de chapa do vaso (cm)

P = Pressão (psia)

d = diâmetro do vaso (cm)

S = tensão admissível para o aço até 300°C (15000 psia)

e = eficiência de junta, considerada igual a 1,0 (radiografia total da solda)

SE = sobre-espessura de corrosão, igual a 3mm

O custo dos internos e das bombas só pode ser obtido por cotações no mercado, mas sabe-se que quanto menor o diâmetro do vaso, menor é o custo dos internos.

- A relação escolhida deverá conduzir também a um bom desempenho de processo do LMS.

O custo do vaso para cada caso é apresentado na Tabela 7.16 e na Fig. 7.8. Como pode ser observado, o custo mínimo ocorre para velocidade intersticial de 0,9 da máxima admissível para movimento ascendente de líquido, mas não muda muito na faixa de 0,7 a 1,5. Nestes casos o custo dos internos também é menor que o obtido para velocidade intersticial de 0,25. O caso IIE da Tabela 7.15 mostra que a relação de velocidade intersticial de 1,0 melhora o desempenho em relação à usada anteriormente de 0,25 , permitindo se atingir o desempenho desejado. Em todos os casos a perda de carga praticada foi baixa, o que não deve encarecer o investimento nas bombas para circulação de líquido.

Verificação de Casos com Menor e Maior Número de Leitos.

Os casos III e IIIA da Tabela 7.15 mostram que o uso de 6 leitos impossibilita a obtenção do desempenho desejado. Os casos IV e IVA da Tabela 7.15 mostram que o uso de 24 leitos melhora o desempenho do processo, permitindo inclusive uma diminuição da quantidade de adsorvente empregada.

Tabela 7.16. Custos de vaso de pressão em função da relação diâmetro/altura.

Fator para máxima velocidade intersticial	Diâmetro (cm)	Altura (cm)	Espessura de Chapa (cm)	Volume de Chapa (litros)	Peso de Chapa (kg)	Custo do vaso (Mil US\$)
0,1	401,8	156,2	3,2	2224,5	17573,7	105,4
0,2	284,1	312,3	2,3	1235,8	9762,6	58,6
0,25	254,1	390,4	2,1	1084,6	8568,6	51,4
0,3	232,0	468,5	2,0	995,7	7865,7	47,2
0,4	200,9	624,7	1,7	901,0	7118,2	42,7
0,5	179,7	780,9	1,6	855,8	6761,2	40,6
0,6	164,0	937,0	1,5	832,4	6575,7	39,5
0,7	151,9	1093,2	1,4	820,0	6477,9	38,9
0,8	142,1	1249,4	1,3	813,9	6429,5	38,6
0,9	133,9	1405,5	1,3	811,5	6411,0	38,5
1	127,1	1561,7	1,2	811,6	6411,5	38,5
1,1	121,1	1717,9	1,2	813,2	6424,4	38,5
1,2	116,0	1874,1	1,1	815,9	6445,8	38,7
1,3	111,4	2030,2	1,1	819,4	6473,0	38,8
1,4	107,4	2186,4	1,1	823,3	6504,3	39,0
1,5	103,7	2342,6	1,0	827,6	6538,4	39,2

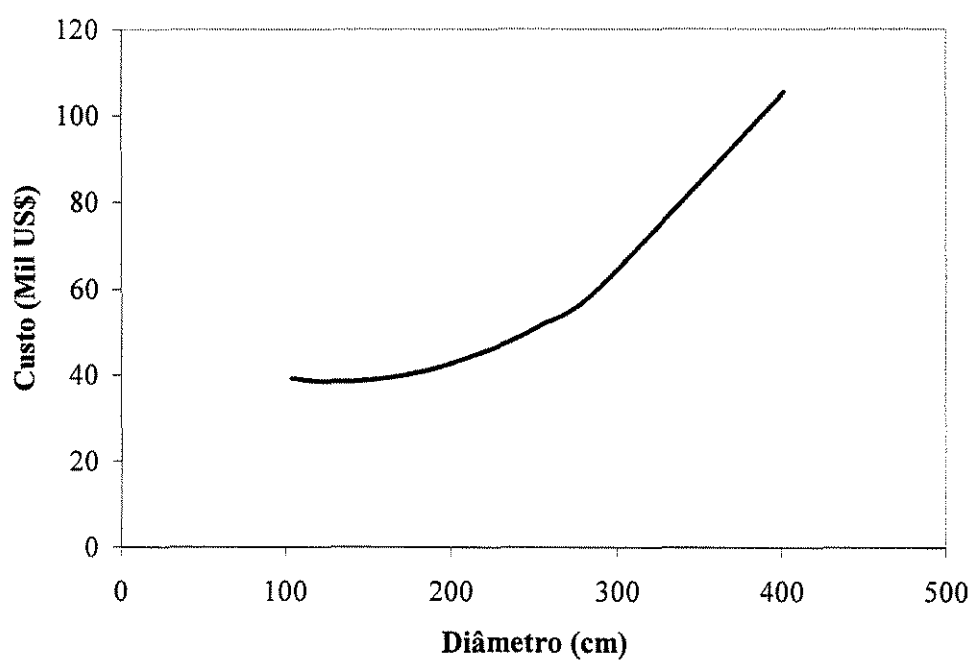


Figura 7.8. Preço do vaso em função de seu diâmetro

Uma outra informação útil, tanto na fase de partida/operação quanto na de projeto, é o perfil de concentrações de meio período, conforme descrito no item 6.2.2. O perfil de concentrações para o caso IV encontra-se apresentado na Figura 7.9, e dá uma indicação para possíveis alterações no projeto, considerando, por exemplo, mudanças no número e distribuições dos leitos em cada zona.

Verifica-se assim o potencial do modelo e programa desenvolvidos para o projeto de novas unidades. Em um projeto real as dimensões concebidas até este estágio devem ser vistas como preliminares, cabendo neste ponto estudos de viabilidade econômica e tomadas de preços mais realistas de equipamentos, e a concepção de um “lay-out” preliminar de alinhamentos para definir o volume morto entre a saída de líquido do último leito e a entrada do primeiro leito. A partir de então o emprego do programa de LMS com zona morta permitiria definir com maior confiança o dimensionamento da câmara de adsorção.

A Tab. 7.17 apresenta o efeito do tamanho da zona morta para o Caso IV comparado com o caso ideal (sem zona morta), após 12 ciclos de operação. A zona morta é expressa como uma percentagem do volume total de adsorvente nos leitos, calculado em $19,762 \text{ m}^3$. Verifica-se que para 1% de volume morto o efeito sobre o desempenho é negligenciável, para 2% já se observa alguma diminuição na pureza de extrato, enquanto que para 5% ocorre uma diminuição acentuada na pureza de extrato para apenas 61,1% de p-xileno. Avaliando o caso IVA, que tem menor quantidade de adsorvente, observou-se que para 1% de volume morto a influência foi maior que no caso IV, embora ainda muito baixa. Isto dá um indicativo de que a influência da zona morta é tanto maior quanto mais próximo se está da quantidade de adsorvente limite para uma determinada separação. Quando se tem um excesso de adsorvente a influência da zona morta é menos pronunciada.

Um levantamento mais acurado de dados em uma planta piloto de LMS ou mesmo em uma unidade de leito fixo permitiria a sintonia dos parâmetros numéricos da simulação para melhor reproduzir o sistema, dando maior confiabilidade ao projeto. Caso esse levantamento não seja possível deve-se adotar uma folga de projeto maior para compensar a menor confiabilidade dos dados disponíveis. Estudos de sensibilidade adicionais, a exemplo dos praticados anteriormente neste capítulo, permitiriam o estabelecimento das variáveis ótimas de operação.

O tempo de processamento neste caso, para uma corrida típica com 4 componentes, 20 ciclos de 24 leitos totais, período de 59 s e passo de 0,1 s foi de 120 min, com um processador Pentium de 233 MHz da AMD.

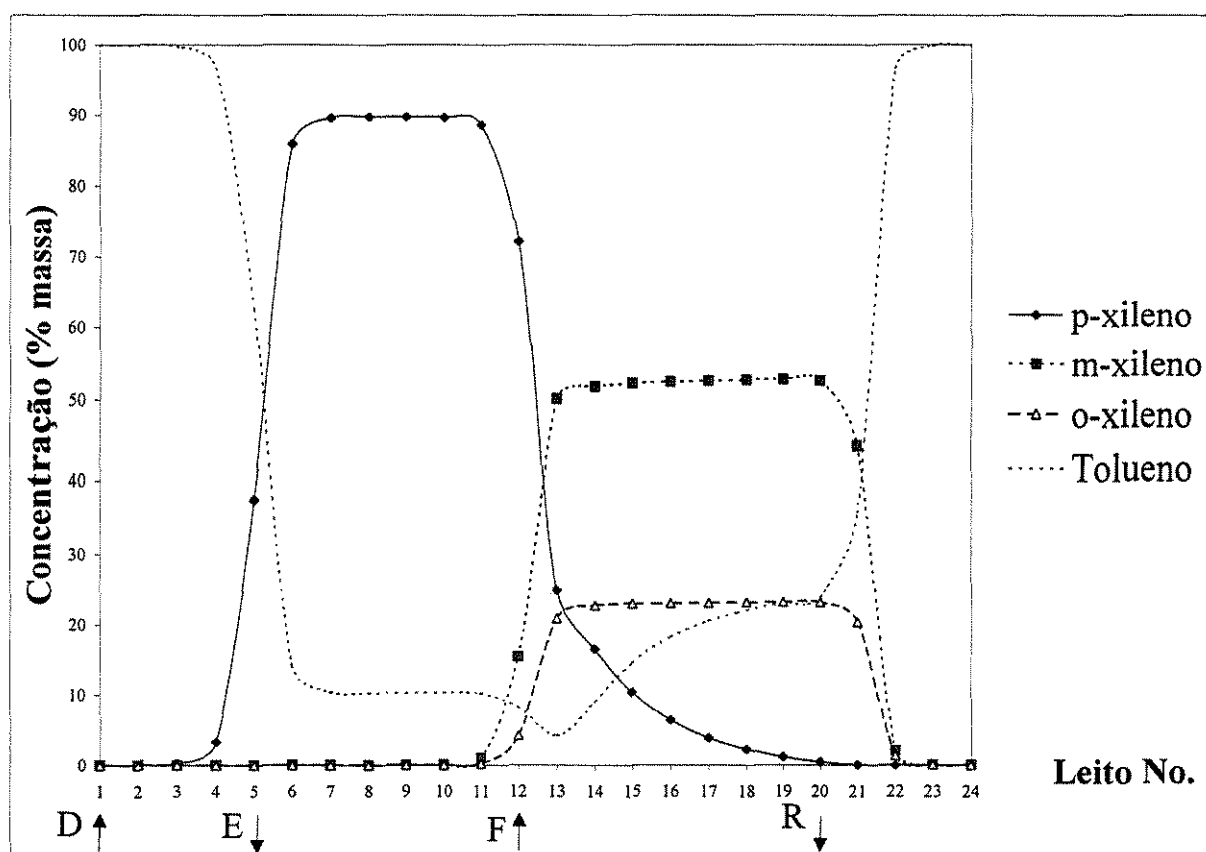


Figura 7.9. Perfil de Composições de Meio Período para Caso IV após o Ciclo 20.

Tabela 7.17. Efeito do tamanho da zona morta para o Caso IV

Volume Morto (%) ¹	Extrato			Refinado		
	Pureza (% massa)	Recuperação (%)		Pureza (% massa)	Recuperação (%)	
		Calculada	Teórica		Calculada	Teórica
Ideal	100,00	93,53	99,59	99,87	102,90	100,00
2,0	99,41	108,60	99,98	99,99	95,38	99,81
3,0	73,96	93,74	99,95	99,98	90,51	88,89
4,0	66,88	93,05	99,85	99,94	85,60	84,38
5,0	61,10	92,34	99,55	99,82	80,63	79,99

(1) O volume morto é expresso como uma percentagem do volume total de adsorvente nos leitos.

CAPÍTULO 8

CONCLUSÕES

E SUGESTÕES PARA

PRÓXIMOS TRABALHOS

Conclusões e Sugestões para Próximos Trabalhos

8. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS

Foi desenvolvido um conjunto de programas para simulação dinâmica do processo de adsorção em Leito Móvel Simulado. A abordagem proposta de usar um modelo de leito fixo como elemento básico na simulação do LMS para, através de uma sequência apropriada de operações que simulam o funcionamento do Leito Móvel Simulado, reproduzir o seu comportamento, mostrou-se bem sucedida. Os perfis de concentrações no interior dos leitos de adsorção mostraram-se coerentes com os resultados esperados conduzindo a concentrações de extrato e de refinado compatíveis, inclusive reproduzindo bem resultados experimentais.

Foram criadas três versões para o programa, sendo a primeira para o caso ideal e as demais para simular as situações de existência da zona morta e do atraso na mudança das posições das alimentações e retiradas. As versões ideal e com zona morta apresentaram resultados bastante consistentes. A versão com atraso apresentou resultados diferentes do comportamento mencionado na patente que foi a única referência localizada na literatura sobre o assunto (SEPAREX, 1995c), o que exige uma investigação adicional futura.

A consistência dos modelos e programas de simulação desenvolvidos foram testados verificando o fechamento do balanço material do processo e o desempenho geral do mesmo, e foram identificadas as causas dos pequenos desvios no balanço material observados. Estas causas estão basicamente relacionadas com os métodos numéricos empregados na solução das equações que descrevem o fenômeno.

Os modelos ideal e com zona morta mostraram-se uma ferramenta poderosa na investigação de problemas de Leito Móvel Simulado, seja no planejamento experimental, na reprodução de dados de outras unidades, na investigação de processo ou no projeto de novas unidades.

Do ponto de vista dos métodos numéricos empregados, sugere-se uma investigação adicional do método de colocação por zonas móveis, visando sua implementação no programa, verificando seu efeito no fechamento do balanço material da simulação.

Do ponto de vista da investigação de processo, os modelos e programas desenvolvidos abrem portas para uma vasta gama de estudos, como por exemplo:

Conclusões e Sugestões para Próximos Trabalhos

- Utilizar os modelos e programas desenvolvidos para a geração de dados para treinamento de redes neurais de simulação de LMS;
- Integrar os modelos e programas desenvolvidos com simulações das colunas de destilação necessárias à separação subsequente do extrato e refinado do dessorvente. O dessorvente é reciclado à coluna de adsorção, e estudos de otimização podem ser efetuados, tanto do ponto de vista energético quanto no estabelecimento do melhor nível de pureza requerido para o dessorvente que recicla;
- Investigar a influência da pureza do dessorvente no desempenho do processo de LMS;
- Desenvolver uma versão mais completa do programa para aplicações industriais, considerando a existência de mais de uma zona morta, e das zonas mortas nas linhas que interligam a válvula rotativa à coluna de adsorção;
- Investigação da dinâmica de partidas e paradas de unidades de LMS, inclusive calculando as quantidades de dessorvente requeridas para cada etapa dos procedimentos;
- Investigar a versão LMS com atraso em situações diversas, visando a obtenção de resultados mais consistentes;
- Investigar o emprego de diferentes condições de contorno, além da de Dankwerts empregada neste trabalho, e sua influência nos resultados da simulação;

**REFERÊNCIAS
BIBLIOGRÁFICAS**

Referências Bibliográficas

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Azevêdo, D.C.S.; Neves, S.B.; Rodrigues, A.E.; Cavalcante Jr., C.L.; Ravagnani, S.P.** (1996). "Previsão do Comportamento de uma Unidade de Separação de Xilenos por Adsorção em Leito Móvel Simulado." Trabalho apresentado no I Encontro Brasileiro Sobre Adsorção, Fortaleza, 03-05 de julho de 1996.
- Azevedo, D.C.S.; Rodrigues, A.E. (1999a).** "Bi-linear Driving Force Approximation in the Modeling of Simulated Moving Bed Using Bidisperse Adsorbents", *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (9), pp. 3519-3529
- Azevedo, D.C.S.; Rodrigues, A.E. (1999b)** "Design of a Simulated Moving Bed in the Presence of Mass Transfer Resistances", *AIChE Journal* 45, pag. 956-966
- Azevedo, D.C.S.; Pais, L.S.; Rodrigues, A.E. (1999).** "Enantiomers Separation by SMB Chromatography: The Case of Non-Instantaneous Equilibrium at the Solid-Fluid Interface", *J. Chromatography A* 865, 187-200.
- Balannec, B.; Hotier, G. (1993).** "From Batch Elution to Simulated Countercurrent Chromatography". *Preparative and Production Scale Chromatography*, G.Ganetsos and P.E.Barker, eds., Marcel Dekker, New York.
- Balzli, M.W.; Liapis, A.I.; Rippin, D.W.T. (1978).** "Applications of Mathematical Modelling to the Simulation of Multi-component Adsorption in Activated Carbon Columns." *Trans IChemE*, Vol56.
- Barker, P.; Knoechelmann, A.; Ganetsos, G. (1990).** "Simulated Counter-Current Moving Column Chromatography Used in the Continuous Separation of Carbohydrate Mixtures", *Chromatographia*, 29(3/4), 161.
- Broughton, D.B. (1961).** US Patent 2,985,589.
- Broughton, D.B. (1968).** "Molex: Case History of a Process", *Chem. Eng. Prog.*, 64, 60.
- Broughton, D.B. (1970).** "The Parex Process for Recovery Paraxylene", *Chem. Eng. Prog.*, 66, 70
- Broughton, D.B. (1984a).** "Adsorptive Separation - Liquids", *Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, vol. 1, 3rd Ed., pag. 563-581.

- Broughton, D.B.** (1984b). "Production-scale Adsorptive Separations of Liquid Mixtures by Simulated Moving Bed Technology", *Sep. Sci. Tech.*, 19, 723.
- Burden, R.L.; Faires, J.D.** (1989). "Numerical Analysis", Prindle, Weber & Schmidt.
- Buso, A.; Paratella, A.; Trotta, A.** (1988). "The Solution of the Dynamic Adsorption Beds Using The Finite Element Method.", *Comput. Chem. Engng.*, Vol. 12, pp 247-251.
- Butt, J.B.** (1980). "Reaction Kinetics and Reactor Design" ; Prentice-Hall: Englewood Cliffs, NJ; pag. 274.
- Carnahan, B.; Luther, H.A.; Wilkes, J.O.** (1969). "Applied Numerical Methods", John Wiley & Sons, Inc.
- Carneiro, W.L.** (1996). "Coeficientes de Atividade de Sistemas Envolvendo Acetona Usando a Técnica HeadSpace". UFBA, Dissertação de Mestrado, 85 p.
- Cavalcante Jr., C. L.** (1988). "Estudos Cinéticos da Adsorção Seletiva de Xilenos sobre Zeólitas Y". Universidade Federal de São Carlos, Dissertação de Mestrado, 126p.
- Cavalcante Jr., C.L.** (1993). "Hindered Diffusion in Silicalite and Offretite-Erionite Zeolites." PhD Dissertation, The University of New Brunswick.
- Chen, Y.D.; Ritter, J.A.; Yang, R.T.** (1990). "Nonideal Adsorption from Multicomponent Gas Mixtures at Elevated Pressures on a 5A Molecular Sieve." *Chem. Eng. Sci.*, 45(9), 2877-2894.
- Chiang, A.S.T.; Hwang, G.-W.** (1989). "Simulation of Breakthrough Curves By a Moving Zone Collocation Method.", *Computers Chem. Engng.*, Vol. 13, No. 3, pp. 281-290.
- Ching, C.B.; Chu, K.H.; Hidajat, K.; Ruthven, D.M.** (1993b). "Experimental Study of a Simulated Counter-Current Adsorption System - VII. Effects of Non-Linear and Interacting Isotherms.", *Chem. Eng. Sci.*, 48, 1343-1351.
- Ching, C.B.; Chu, K.H.; Hidajat, K.; Uddin, M.S.** (1992). "Comparative Study of Flow Schemes for a Simulated Countercurrent Adsorption Separation Process", *AIChE J.*, 38, 1744.
- Ching, C.B.; Ho, C.; Hidajat, K.; Ruthven, D.M.** (1987). "Experimental Study of a Simulated Counter-Current Adsorption System - V. Comparison of Resins and Zeolite Adsorbents for Fructose-Glucose Separation at High Concentration.", *Chem. Eng. Sci.*, 42, 2547.

- Ching, C.B.; Ho, C.; Ruthven, D.M.** (1988). "Experimental Study of a Simulated Counter-Current Adsorption System - VI. Non-Linear Systems.", *Chem. Eng. Sci.*, 43, 703.
- Ching, C.B.; Lim, B.G.; Lee, J.D.; Ng, S.C.** (1993a). "Preparative Resolution of Praziquantel Enantiomers by Simulated Counter-Current Chromatography", *J. Chromat.*, 634, 215.
- Ching, C.B.; Ruthven, D.M.** (1985a). "An Experimental Study of a Simulated Counter-Current Adsorption System - I. Isothermal Steady State Operation.", *Chem. Eng. Sci.*, 40, 877.
- Ching, C.B.; Ruthven, D.M.** (1985b). "An Experimental Study of a Simulated Counter-Current Adsorption System - II. Transient Response.", *Chem. Eng. Sci.*, 40, 887.
- Ching, C.B.; Ruthven, D.M.** (1986). "Experimental Study of a Simulated Counter-Current Adsorption System - IV. Non-Isothermal Operation.", *Chem. Eng. Sci.*, 41, 3063.
- Ching, C.B.; Ruthven, D.M.; Hidajat, K.** (1985). "Experimental Study of a Simulated Counter-Current Adsorption System - III. Sorbex Operation.", *Chem. Eng. Sci.*, 40, 1411.
- Dandekar, H.W.; Chandhok, A.K.; Priegnitz, J.W.** (1995). "Modeling and Simulation of SMB Technology for Pharmaceutical and Fine Chemical Applications", in *Proceedings of the Fifth International Conference on Fundamentals of Adsorption, USA*.
- Danckwerts, P.V.** (1953). *Chem. Eng. Sci.*, 2, 1.
- Daubert, T.E.; Danner, R.P.** (1985). "Data Compilation Tables of Properties of Pure Compounds.", *Design Institute for Physical Property Data, AIChE*.
- de Rosset, A.J.; Neuzil, R.W.; Broughton, D.B.** (1981). "Industrial Applications of Preparative Chromatography", in *NATO ASI Percolation Processes, Theory and Applications*, A.E. Rodrigues and D. Tondeur, eds., *Sijthoff & Noordhoff International*
- de Rosset, A.J.; Neuzil, R.W.; Tajbl, D.; Braband, J.** (1980). "Separation of Ethylbenzene from Mixed Xylenes by Continuous Adsorptive Processing", *Sep. Sci. Tech.*, 15(3)637-653.
- Do, D.D.** (1986). "Analysis of a Batch Adsorber with Rectangular Adsorption Isotherms." *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 25, 321-325.

- Eic, M.; Ruthven, D.M.** (1988). "A New Experimental Technique for Measurement of Intracrystalline Diffusivity", *Zeolites*, vol 8, pag. 40-45.
- Ernst, U.P.; Hsu, J.T.** (1989). "Study of Simulated Moving-Bed Separation Processes Using a Staged Model." *Ind. Eng. Chem. Res.*, 28, 1211-1221.
- Ernst, U.P.; Hsu, J.T.** (1992). "Theoretical Study of Backmixing in Simulated Moving-Bed Adsorption Process With Multiple Equilibrium Stages Between Ports.", *Sep. Technol.*, vol. 2, October, 197-207
- Fish, B.B.; Carr, R.W.; Aris, R.** (1989). "The Continuous Countercurrent Moving-Bed Separator." *AIChE Journal*, Vol. 35, No. 5.
- Fish, B.B.; Carr, R.W.; Aris, R.** (1993). "Optimization of the Countercurrent Moving-Bed Chromatographic Separator." *AIChE Journal*, Vol. 39, No. 10.
- Fuchs, G.; Nicoud, R.M.; Bailly, M.** (1992). "Optical Isomers Purification with the Simulated Moving Bed Technology: Experimental and Theoretical Approaches", in *Proceedings of the 9th Intl. Symposium on Preparative and Industrial Chromatography*, M. Perrut, ed, Soc. Française de Chimie, Nancy.
- Gardini, L.; Servida, A. ; Morbidelli, M.; Carra, S.** (1985). "Use of Orthogonal Collocation on Finite Elements with Moving Boundaries for Fixed Bed Catalytic Reactor Simulation", *Comput. Chem. Engng.*, vol. 9, no. 1, 1-17.
- Gattuso, M.J.** (1995). "UOP Sorbex Simulated Moving Bed Technology. A Cost Effective Route to Optically Pure Products.", *Chemistry Today*, September.
- Gattuso, M.J.; McCulloch, B.; House, D.W.; Baumann, W.M.** (1995). "UOP Simulated Moving Bed Technology. The Preparation of Single Enantiomer Drugs", in *Chiral USA*.
- Gattuso, M.J.; McCulloch, B.; Priegnitz, J.W.** (1994). "UOP Sorbex Simulated Moving Bed Technology. A Cost Effective Route to Chiral Products", in *Chiral Europe*.
- Glueckauf, E.** (1955). *Trans. Faraday Soc.*, 51, 1540.
- Hashimoto, K.; Adachi, S.; Noujima, H.; Maruyama, H.** (1983). "Models for the Separation of Fructose-Glucose Mixture Using a Simulated Moving-Bed Adsorber", *J. Chem. Eng. Japan*, 16, 400.

- Hashimoto, K.; Yamada, M.; Adachi, S.; Shirai, Y.** (1989). "A Simulated Moving-Bed Adsorber With Three Zones for Continuous Separation of L-Phenilalanine and NaCl", *J. Chem. Eng. Japan*, 22, 432.
- Hashimoto, K.; Yamada, M.; Shirai, Y.; Adachi, S.** (1987). "Continuous Separation of Glucose-Salts Mixture With Nonlinear and Linear Adsorption Isotherms by Using a Simulated Moving-Bed Adsorber", *J. Chem. Eng. Japan*, 20, 405.
- Hidajat, K.; Ching, C.B.; Ruthven, D.M.** (1986). "Simulated Counter-Current Adsorption Processes – A Theoretical Analysis of the Effect of Subdividing the Adsorbent Bed.", *Chem. Eng. Sci.*, 41, 2953-2956.
- Holland, C.D.; Liapis, A.I.** (1983). "Computer Methods for Solving Dynamic Separation Problems", McGraw-Hill Book Company.
- Holt, R.E.** (1993). U.S. Patent Number 5.457.260 "Control Process for Simulated Moving Adsorbent Bed Separations", UOP.
- Hotier, G.** (1996). "Physically Meaningful Modeling of the 3-Zone and 4-Zone Simulated Moving Bed Processes", *AIChE J.*, 42, 154-160.
- Hotier, G.; Balannec, B.** (1991). "Chromatographie a Contre-courant Simulé: Développements et Perspectives", *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, 46(6)803-820.
- Hotier, G.; Nicoud, R.M.** (1995). "Separation by Simulated Moving-Bed Chromatography with Dead Volume Correction by Desynchronization of Periods", European Patent no. 688589 A1
- Hou, Wain-Sun** (1989). "Modeling Analyses of Fixed-Bed Adsorbers in Liquid-Solid Systems.", Ph.D. Dissertation, Illinois Institute of Technology.
- Huang, S.Y.; Lin, C.K.; Chang, W.H.; Lee, W.S.** (1986). "Enzyme Purification and Concentration by Simulated Moving Bed Chromatography: na Experimental Study", *Chemical Engineering Communications*, vol. 45, pag. 291-309.
- Hulme, R.; Rosensweig, R.E.; Ruthven, D.M.** (1991). "Binary and Ternary Equilibria for C₈ Aromatics on K-Y Faujasite.", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30, 752-760.
- Humphrey, J.L.** (1995). "Separation Processes: Playing a Critical Role", *Chem.Eng.Prog.*, 31-41, Oct.

- Johnson, J.A.** (1989). "Sorbex: Continuing Innovation in Liquid Phase Adsorption", in NATO ASI Adsorption: Science and Technology, A.E. Rodrigues et alli, eds., Kluwer Academic Publishers, The Netherlands.
- Johnson, J.A.; Kabza, R.G.** (1993). "Sorbex: Industrial-Scale Adsorptive Separation", in Preparative and Production Scale Chromatography, G. Ganetsos and P. E. Barker, eds., Marcel Dekker, New York.
- Kaczmarski, K.; Antos, D.** (1996). "Fast Finite Difference Method for Solving Multicomponent Adsorption-Chromatography Models", *Comput. Chem. Engng.*, vol. 20, no. 11, 1271-1276.
- Kärger, J.; Ruthven, D.M.** (1992). "Diffusion in Zeolites and other Microporous Solids", John Wiley & Sons.
- Keller II, G.E.** (1995). "Adsorption: Building Upon a Solid Foundation", *Chemical Engineering Progress*, October, pag. 56-67.
- Kiselev, A.V.; Lopatkin, A.A.** (1968). Molecular Sieves Conference, April 4, 1967, Society of Chemical Industry, London, p 252.
- Kishihara, S.; Horikawa, H.; Tamaki, H.; Fujii, S.; Nakajima, Y.; Nishio, K.** (1989). "Continuous Chromatographic Separation of Palatinose and Trehalulose Using a Simulated Moving-Bed Adsorber", *J. Chem. Eng. Japan*, 22, 434.
- Knaebel, K.S.** (1995). "For your next separation consider adsorption", *Chem. Eng.*, 92-102, Nov.
- Kubota, K.; Hata, C.; Hayashi, S.** (1989). "A Study of a Simulated Moving Bed Adsorber Based in the Axial Dispersion Model", *Can. J. Chem. Engng.*, 67, 1025.
- Langmuir, I. J.** (1918). *Chem. Soc.* 40, 1361.
- Leão, C.P.; Azevedo, D.C.S.; Rodrigues, A.E.** (1999). "Computational Numerical Approaches in the Simulation of SMB Process", in: Keil, F., Mackens, W.; Vob, H. and Werther, J. (editors), *Scientific Computing in Chemical Engineering II*, Springer, Berlim, p.263-270

- Liapis, A.I.; Rippin, D.W.T.** (1977). "A General Model for the Simulation of Multi-Component Adsorption from a Finite Bath", *Chemical Engineering Science*, Vol. 32, No. 6-D, 619-627.
- Markhan, E.C.; Benton, A.F.** (1931). "The Adsorption of Gas Mixtures by Silica." *J. Am. Chem. Soc.*, 53, 497-507.
- Marra Jr., W. D.** (1991). "Adsorção de Xilenos sobre Zeólita Y em Leito Fixo: Interpretação de Curvas Breakthrough". Universidade Federal de São Carlos, Dissertação de Mestrado, 83p.
- Mazzoti, M.; Storti, G.; Morbidelli, M.** (1994). "Robust Design of Countercurrent Adsorption Separation Processes: 2. Multicomponent Systems", *AIChE J.*, 40, no. 11, 1825-1842.
- Mazzoti, M.; Storti, G.; Morbidelli, M.** (1994). "Shock Layer Analysis in Multicomponent Chromatography and Countercurrent Adsorption", *Chemical Engineering Science*, vol. 49, no. 9, 1337-1355.
- Mees, P.A.J.; Gerritsen, A.W.; Verheijen, P.J.T.** (1989). "Fast Calculation of Breakthrough Curves in Nonisothermal Fixed-Bed Adsorbers.", *AIChE Journal*, August, Vol. 35, No. 8.
- Miyabe, K.; Suzuki, M.** (1995). "Solvent Effect on Adsorption Phenomena in Reversed-Phase Liquid Chromatography." *AIChE J.*, March, 41:3, 536-547.
- Morbidelli, M.; Servida, A.; Storti, G.; Carrà, S.** (1982). "Simulation of Multicomponent Adsorption Beds. Model Analysis and Numerical Solution.", *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, Vol. 21, No. 2, 123-131.
- Negawa, M.; Shoji, F.** (1992). "Optical Resolution by Simulated Moving Bed Adsorption Technology", *J. Chromat.*, 590, 113.
- Neves, S.B.** (1995). "Adsorção Líquido-Sólido. Estudo Experimental e Modelagem de uma coluna de Leito Fixo." Universidade Federal da Bahia, Dissertação de Mestrado, 136p.
- Nicoud, R.M.** (1992). "The Simulated Moving Bed: a Powerful Chromatographic Process", *LC-GC Intl.*, 5, 43.

- Novy, R.A.; Davis, H.T.; Scriven, L.E.** (1990). "Upstream and Downstream Boundary Conditions for Continuous-Flow Systems.", *Chem. Eng. Sci.*, vol. 45, no. 6, pag. 1515-1524.
- Novy, R.A.; Davis, H.T.; Scriven, L.E.** (1991). "A Comparison of Synthetic Boundary Conditions for Continuous-Flow Systems.", *Chem. Eng. Sci.*, vol. 45, no. 6, pag. 1515-1524.
- Pais, L.S.; Loureiro, J.M.; Rodrigues, A.E.** (1997). "Separation of 1,1'-Bi-Naphtol Enantiomers by Continuous Chromatography in Simulated Moving Bed"; *Chemical Engineering Science*, vol. 52, no. 2, pag. 245-257.
- Parulekar, S.J.; Ramkrishna, D.** (1984a). "Analysis of Axially Dispersed Systems with General Boundary Conditions - I. Formulation.", *Chem. Eng. Sci.*, vol. 39, no. 11, pag.1571-1579.
- Parulekar, S.J.; Ramkrishna, D.** (1984b). "Analysis of Axially Dispersed Systems with General Boundary Conditions - II. Solution for Dispersion in the Appended Sections.", *Chem. Eng. Sci.*, vol. 39, no. 11, pag.1581-1597.
- Parulekar, S.J.; Ramkrishna, D.** (1984c). "Analysis of Axially Dispersed Systems with General Boundary Conditions - III. Solution for Unmixed and Well-Mixed Appended Sections.", *Chem. Eng. Sci.*, vol. 39, no. 11, pag.1581-1597.
- Priegnitz, J.W.** (1994). U.S. Patent Number 5.470.464 "Small Scale Simulated Moving Bed Separation Apparatus and Process", UOP.
- Ramachandran, P.A. ; Dudukovic, M.P.** (1984). "A Moving Finite Element Collocation Method for Transient Problems with Steep Gradients", *Chemical Engineering Science*, Vol. 39, Nos. 7-8, pag. 1321-1324.
- Raman, R.** (1985). "Chemical Process Computations.", Elsevier, New York.
- Ramkrishna, D. ; Amundson, N.R.** (1974). "Stirred Pots, Tubular Reactors, and Self-Adjoint Operators.", *Chem. Eng. Sci.*, vol. 29, pag.1353-1361.
- Rodrigues, A.E.; Loureiro, J.M.; Lu, Z.P.; Pais, L.S.** (1995). "Modeling and Operation of a Simulated Moving Bed for the Separation of Optical Isomers", 5th International Conf. on Fund. of Adsorption, Asilomar, May.

- Ruthven, D. M.** (1984). "Principles of Adsorption and Adsorption Processes". New York, John Wiley & Sons, 433p.
- Ruthven, D.M.; Ching, C.B.** (1989). "Counter-Current and Simulated Counter-Current Adsorption Separation Processes.", *Chem. Eng. Sci.*, 44, 1011-1038.
- Ruthven, D.M.; Kaul, B.K.** (1993). "Adsorption of Aromatic Hydrocarbons in NaX Zeolite. 1. Equilibrium." *Ind Eng. Chem. Res.*, 32, 2047-2052.
- Santacesaria, E.; Morbidelli, M.; Danise, P.; Mercenari, M.; Carrà, S.** (1982a). "Separation of Xylenes on Y Zeolites. 1. Determination of the Adsorption Equilibrium Parameters, Selectivities, and Mass Transfer Coefficients Through Finite Bath Experiments". *I&EC Process Design & Development*, 21, 440.
- Santacesaria, E.; Morbidelli, M.; Servida, A.; Storti, G.; Carrà, S.** (1982b). "Separation of Xylenes on Y Zeolites. 2. Breakthrough Curves and Their Interpretation". *I&EC Process Design & Development*, 21, 446.
- Schmidt-Traub, H.; Strube, J.** (1996). "Dynamic Simulation of Simulated-Moving-Bed Chromatographic Processes", *Comput. Chem. Engng.*, Vol. 20, Suppl. pp. S641-S646.
- SEPAREX** (1994), LICOSEP 12-26 Instruction Manual, Version 1.1, January.
- SEPAREX** (1995a), European Patent Office; Hotier, G.; Couenne, N.; Cohen, C.; Nicoud, R.-M. "Procédé de Séparation par Chromatographie en Lit Mobile Simulé avec Correction de Volume Mort par Diminution de Longueur", numéro de publication 0 688 590 A1, Dec. 27.
- SEPAREX** (1995b), European Patent Office; Hotier, G.; Couenne, N.; Cohen, C.; Toussaint, J.-M.. "Procédé de Séparation par Chromatographie en Lit Mobile Simulé avec Correction de Volume Mort par Augmentation de Débit", numéro de publication 0 688 588 A1, Dec. 27.
- SEPAREX** (1995c), European Patent Office; Hotier, G.; Nicoud, R.-M. "Procédé de Séparation par Chromatographie en Lit Mobile Simulé avec Correction de Volume Mort par Désynchronisation des Périodes", numéro de publication 0 688 589 A1, Dec. 27.

- Sereno, C.; Rodrigues, A.; Villadsen, J.** (1991). "The Moving Finite Element Method with Polynomial Approximation of Any Degree", *Comput. Chem. Engng.*, Vol. 15, No. 1, 25-33.
- Sereno, C.; Rodrigues, A.; Villadsen, J.** (1992). "Solution of Partial Differential Equations Systems by the Moving Finite Element Method", *Comput. Chem. Engng.*, Vol. 16, No. 6, 583-592.
- Sheldom, R.A.** (1993). "Chirotechnology: Industrial Synthesis of Optically Active Compounds", Marcel Dekker, New York.
- Storti, G.; Baciocchi, R.; Mazzoti, M.; Morbidelli, M.** (1995). "Design of Optimal Operation Conditions of Simulated Moving Bed Adsorptive Separation Units", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, 288-301.
- Storti, G.; Masi, M.; Carrà, S.; Morbidelli, M.** (1989b). "Optimum Design of Multicomponent Countercurrent Adsorption Separation Processes Involving Nonlinear Equilibria", *Chem. Eng. Sci.*, 44, 1329.
- Storti, G.; Masi, M.; Morbidelli, M.; Carrà, S.** (1989a). "On Countercurrent Adsorption Separation Processes", in *NATO ASI Adsorption: Science and Technology*, A.E. Rodrigues et alli, eds., Kluwer Academic Publishers, The Netherlands.
- Storti, G.; Masi, M.; Paludeto, R.; Morbidelli, M.; Carrà, S.** (1988). "Adsorption Separation Processes: Countercurrent and Simulated Countercurrent Operations", *Comput. Chem. Engng.*, 12, 475.
- Storti, G.; Mazzoti, M.; Furlan, L.T.; Baciocchi, R.; Morbidelli, M.** (1994). "Adsorption Separation of Xylene Isomers on KY Zeolite", *Materials Engineering*, vol. 5, no. 2, pag. 261-272.
- Storti, G.; Mazzoti, M.; Furlan, L.T.; Baciocchi, R.** (1992a). "Continuous Adsorption Separation of Vapor Mixtures in a Simulated Moving Bed Pilot Plant", *La Chimica e L'Industria*, vol 74, issue 11, pag. 765-773.

- Storti, G.; Mazzoti, M.; Furlan, L.T.; Morbidelli, M.** (1992b). "Analysis of a Six Port Simulated Moving Bed Separation Unit", in Proceedings of the Fourth International Conference on Fundamentals of Adsorption, M. Suzuki, ed., Kodansha, Tokyo.
- Storti, G.; Mazzoti, M.; Morbidelli, M.; Carrà, S.** (1993). "Robust Design of Binary Countercurrent Adsorption Separation Processes", *AIChE J.*, 39, 471.
- Sun, L.M.; Meunier, F.** (1991). "An Improved Finite Difference Method for Fixed-Bed Multicomponent Sorption.", *AIChE Journal*, February, Vol. 37, No. 2.
- Teo, W.K.; Ruthven, D.M.** (1985). "Adsorption of Water from Aqueous Ethanol Using 3-A Molecular Sieves." *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 25,17-21.
- Van Tassel, P.R.; Davis, H.T.; McCormick, A.V.** (1994). "New Lattice Model for Adsorption of Small Molecules in Zeolite Micropores." *AIChE J.*, June, 40:6, 925-934.
- Veeraraghavan, S.; Fan, L.T.; Mathews, P.** (1989). "Modeling Adsorption in Liquid-Solid Fluidized Beds", *Chem. Eng. Sci.*, 44, 2333-2344.
- Villadsen, J.; Michelsen, M.L.** (1978). "Solution of Differential Equation Models by Polynomial Approximation", Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey.
- Young, D.M.; Crowell, A.D.** (1962). *Physical Adsorption of gases*. Butterworths, London.
- Yu, Q.; Wang, N.-H.L.** (1989). "Computer Simulation of the Dynamics of Multicomponent Ion Exchange and Adsorption in Fixed Beds – Gradient-Directed Moving Finite Element Method", *Comput. Chem. Engng.*, vol. 13, no. 8, 915-926.

Referências Bibliográficas

APÊNDICE A

DIAGRAMA DE BLOCOS PARA MODELO DE LEITO FIXO

Diagrama de Blocos para Modelo de Leito Fixo

DIAGRAMA DE BLOCOS PARA MODELO DE LEITO FIXO

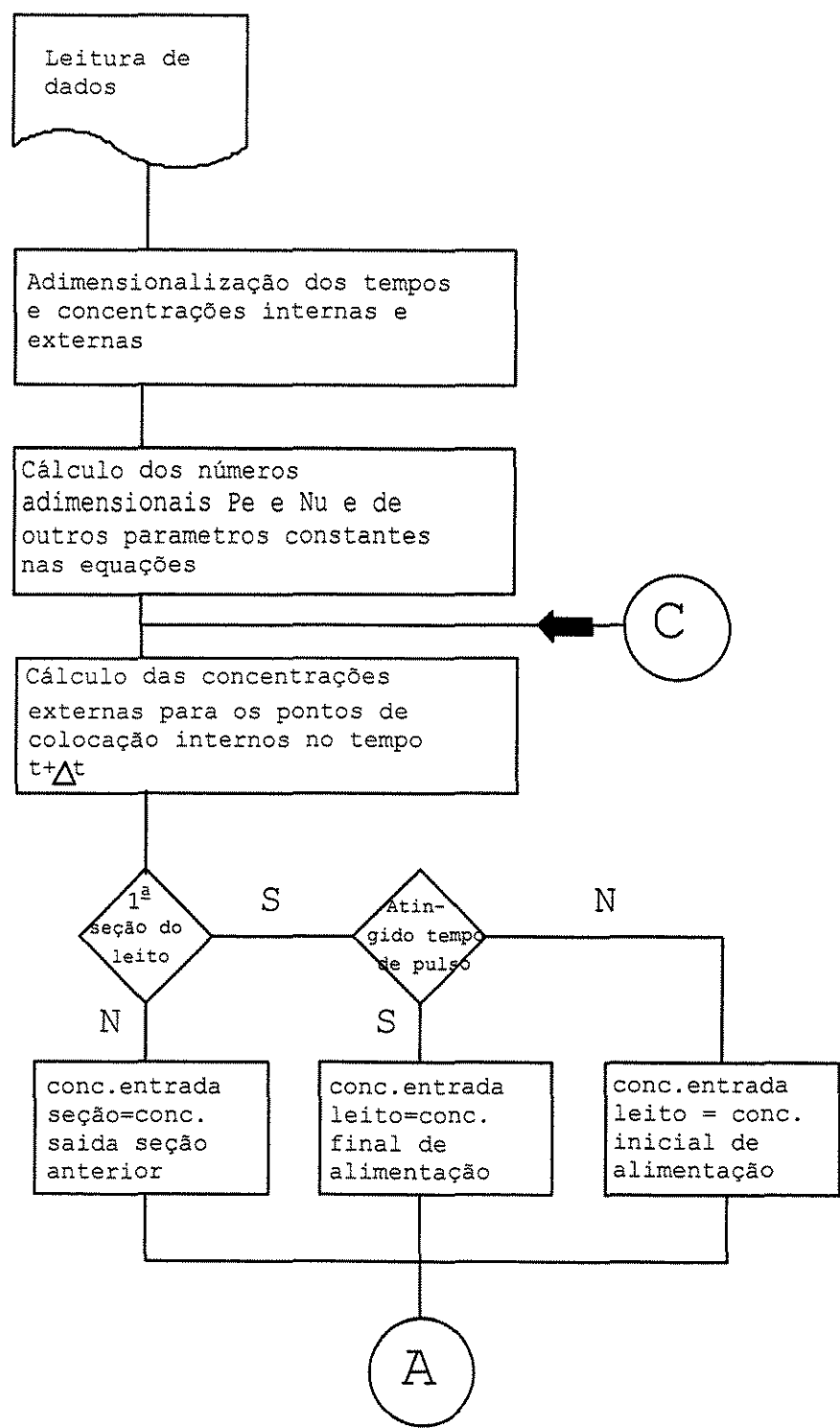


DIAGRAMA DE BLOCOS PARA MODELO DE LEITO FIXO (continuação)

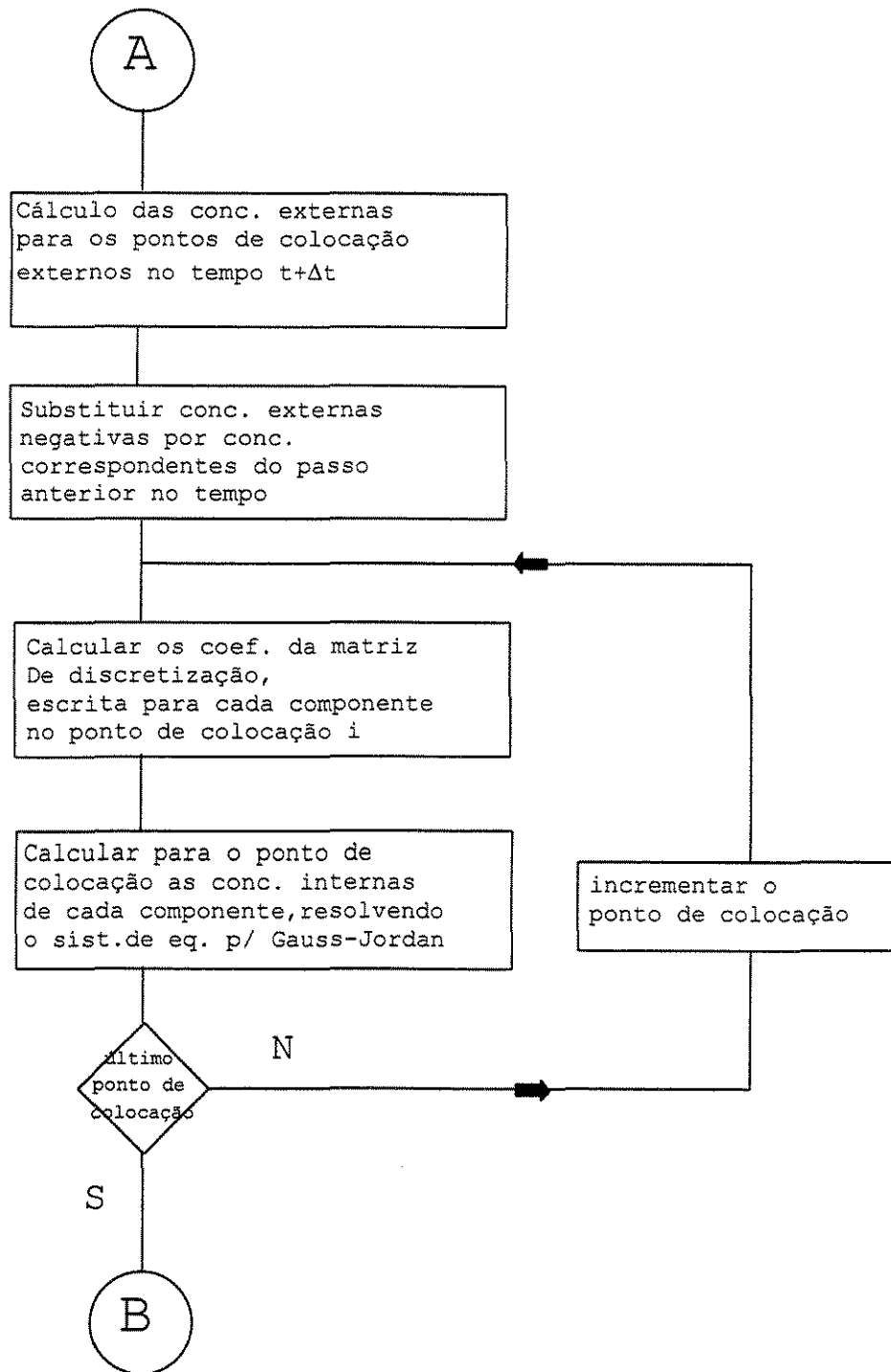


DIAGRAMA DE BLOCOS PARA MODELO DE LEITO FIXO (continuação)

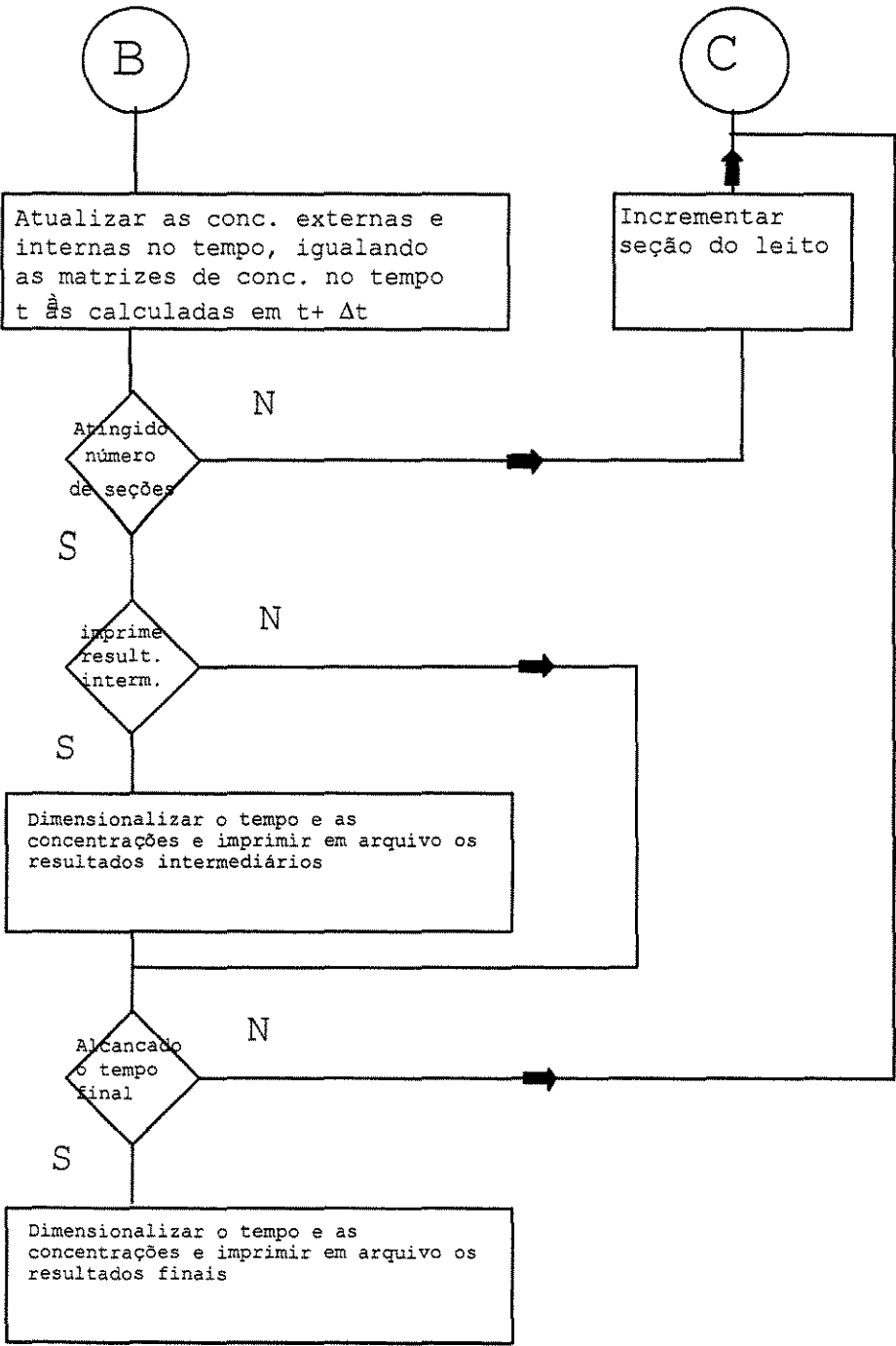


Diagrama de Blocos para Modelo de Leito Fixo

APÊNDICE B

**LISTAGENS DOS
PROGRAMAS**

Listagens dos Programas

B1. LEITO MÓVEL SIMULADO IDEAL

Listagens dos Programas

cc

c
c PROGRAMA PARA SIMULACAO DO COMPORTAMENTO MULTICOMPONENTE,
c TRANSIENTE E ESTACIONARIO, DE UMA UNIDADE DE ADSORCAO
c EM LEITO MOVEL SIMULADO IDEAL.

c
c PROGRAMA ELABORADO POR SÉRGIO BELLO NEVES

c
c PREMISSAS ADOTADAS:

- c 1. NUMERO MAXIMO DE 24 LEITOS DE ADSORVENTE.
- c 2. NUMERO MAXIMO DE 6 COMPONENTES.
- c 3. DENSIDADE DE LIQUIDO CONSTANTE, INDEPENDENTE DA
c CONCENTRACAO. ISTO SIGNIFICA QUE O BALANCO VOLUMETRICO
c DAS CORRENTES DE ENTRADA E SAIDA FECHA.
- c 4. NAO CONSIDERADO NO CALCULO O VOLUME MORTO DA LINHA DE
c SUCCAO E DESCARGA DAS BOMBAS DE CIRCULACAO.
- c 5. NAO CONSIDERADO NO CALCULO O ATRAZO NAS MUDANCAS DE
c SECAO DAS CORRENTES DE ENTRADA E SAIDA, APOS PASSAREM
c PELO VOLUME MORTO.
- c 6. MODELAGEM DO LEITO DE ADSORCAO USANDO PARA A DESCRICAO
c DO EQUILIBRIO A ISOTERMA DE LANGMUIR MULTICOMPONENTE
c E PARA AS RESISTENCIAS AA TRANSFERENCIA DE MASSA UM
c MODELO AGRUPADO COM RESISTENCIAS INTRA E EXTRAPARTICULAR
c DE ACORDO COM A REFERENCIA 2.
- c 7. SOLUCAO DAS EQUACOES DIFERENCIAIS PARCIAIS POR COLOCACAO
c ORTOGONAL, COM SUBSTITUICAO DOS VALORES NEGATIVOS DE
c CONCENTRACOES EXTERNAS PELO VALOR NO TEMPO ANTERIOR (REF 1).
- c 8. SOLUCAO DAS EQUACOES DIFERENCIAIS ORDINARIAS NO TEMPO
c POR DIFERENCAS FINITAS.

c referencias :

- c 1. Solution of Differential Equation Models
c by Polynomial Approximation - John Villadsen &
c Michael L. Michelsen - Prentice Hall, Inc.
c Englewood Cliffs, New Jersey 07632 - 1978 - Sec 4.1
- c 2. Santacesaria, Elio et al. "Separation of Xylenes on
c Y Zeolites. 2. Breakthrough Curves and Their Interpretation"
c I&EC PROCESS DESIGN & DEVELOPMENT, 1982, 21, 446.
- c 3. Neves, S.B., "Adsorcao Liquido-Solido: Estudo Experimental
c e Modelagem de um Leito Fixo Multicomponente". 1995, UFBa,
c Dissertacao de Mestrado.

c lista das variaveis principais do programa:

- c
c
c n,nn = numero de pontos de colocacao internos
c nc,nnc= numero de componentes. Atraves da instrucao parameter eh dado
c um valor inicial para efeito de dimensionamento das matrizes.
c Posteriormente o programa le o numero de componentes reais.
c ncext = numero de componentes que devem ser considerados como
c extrato. Devem ser os primeiros na ordem dos componentes.
c ncraf = numero de componentes que devem ser considerados como
c refinado. Devem seguir os do extrato na ordem dos componentes.
c xke = coeficiente externo de transferencia de massa entre o seio da
c fase liquida externa e a parede externa do pellet, na vazao
c da zona 1, cm/s.
c freke= fator exponencial do no. de Reynolds para calculo do
c coeficiente externo de transferencia de massa, para efeito de
c correcao do xke para a vazao de cada zona.
c xki = coeficiente de transferencia de massa no interior dos
c poros do pellet, cm/s.
c visc = viscosidade do liquido, cp.
c rol = densidade do liquido, g/cm3.
c ros = densidade do seio do solido adsorvente, g/l.
c xk = constante de equilibrio de adsorcao, l/mol.
c tau = concentracao do componente na fase solida, mol/g.
c tau1 = capacidade maxima do adsorvente por componente, mol/g.
c pm = peso molecular por componente, g/gmol.
c ei = porosidade da partícula adsorvente.
c rp = raio da partícula adsorvente, cm.
c ee = fracao de vazios da coluna.
c xl = comprimento de um leito, cm.
c dleito= diametro interno de um leito, cm.
c z = vetor posicao axial na coluna. Adimensional na leitura
c e durante o processamento. Na saida do programa eh
c convertido para posicao dimensional em cm.
c feed = vazao volumetrica de alimentacao, cm3/min.
c rafin = vazao volumetrica de refinado, cm3/min.
c eluent= vazao volumetrica de eluente, cm3/min.
c extrat= vazao volumetrica de extrato, cm3/min.
c period= tempo de duracao de um periodo de operacao no leito
c movel simulado, isto eh, tempo para uma mudanca de
c leito, s.
c zona1 = vazao volumetrica da zona 1, zona de dessorcao do(s)
c componente(s) do extrato, cm3/min.
c zona2 = vazao volumetrica da zona 2, zona de dessorcao do(s)
c componente(s) do refinado, cm3/min.
c zona3 = vazao volumetrica da zona 3, zona de adsorcao do(s)

c componente(s) do extrato, cm³/min.
c zona4 = vazao volumetrica da zona 4, zona de adsorcao do(s)
c componente(s) do refinado, cm³/min.
c zonam = media aritmetica das vazoes das zonas 1 a 4, cm³/min.
c nzon1 = numero de leitos na zona 1.
c nzon2 = numero de leitos na zona 2.
c nzon3 = numero de leitos na zona 3.
c nzon4 = numero de leitos na zona 4.
c nsec = numero de leitos totais.
c inzon1 = numeracao do leito inicial e final, respectivamente, da
c nazon1 zona 1. Variaveis semelhantes tambem foram definidas
c para as demais zonas.
c u = velocidade media nos leitos, calculada como a vazao media
c das zonas 1 a 4 (zonam) dividida pela area de secao
c transversal do leito. Eh usada para o calculo do
c coeficiente de dispersao axial dl. cm/s.
c vdead = volume morto das linhas de succao e descarga das bombas de
c circulacao, cm³.
c ipose = posicao do leito real de entrada de eluente, contada a
c partir da descarga das bombas de circulacao, no inicio
c do tempo de corrida.
c ipos1 = variavel que da a posicao da secacao de leito movel
c simulado que deve ser alimentada pela zona morta.
c ipos2 = variavel que da a posicao da secacao de leito movel
c simulado que deve alimentar a zona morta.
c xt = passo de integracao no tempo, s.
c ce1 = concentracoes do fluido externo no tempo t, mol/l.
c Esta variavel eh um vetor tridimensional de nc linhas,
c (n+2) colunas verticais e nsec colunas horizontais.
c Durante o processamento assume valores adimensionais.
c ce2 = concentracoes do fluido externo no tempo (t+xt), mol/l.
c Esta variavel eh um vetor tridimensional de nc linhas,
c (n+2) colunas verticais e nsec colunas horizontais.
c Durante o processamento assume valores adimensionais,
c sendo colocada na forma dimensional para impressao.
c ci1 = concentracoes do fluido interno no tempo t, mol/l.
c Esta variavel eh um vetor tridimensional de nc linhas,
c (n+2) colunas verticais e nsec colunas horizontais.
c Durante o processamento assume valores adimensionais.
c ci2 = concentracoes do fluido interno no tempo (t+xt), mol/l.
c Esta variavel eh um vetor tridimensional de nc linhas,
c (n+2) colunas verticais e nsec colunas horizontais.
c Durante o processamento assume valores adimensionais,
c sendo colocada na forma dimensional para impressao.
c cef = concentracoes da corrente de entrada do leito, antes da
c mistura com carga ou eluente, quando for o caso, mol/l.
c cfeed = concentracoes da carga, % massa.
c celuen = concentracoes do eluente, % massa.
c craf = concentracoes do refinado, % massa.
c cext = concentracoes do extrato, % massa.
c cefinax = concentracao do componente em maior quantidade na carga.
c cdead = perfil de composicoes da zona morta. E uma matriz de nc
c linhas e ate 30 colunas. mol/l.
c t = tempo, s.
c tf = tempo final, s.
c nt = numero de passos de integracao no tempo a serem efetuados.
c nperio = numero de passos de integracao no tempo em um periodo de
c mudanca de posicao das alimentacoes e retiradas.
c inper = indice do numero de passos de integracao no tempo em um
c periodo.
c itdr = indices que controlam se ja houve atrazo das correntes
c itde de refinado, eluente, extrato e alimentacao, respectivamente,
c itdx no ciclo em processamento.
c itdf
c itd = indice que controla se existe alguma alimentacao ou retirada
c na zona morta no inicio do ciclo, condicao em que NAO deve
c haver o atrazo na mudanca da secacao.
c kper = indice que controla o numero de periodos dentro de um ciclo.
c ntd = numero de posicoes de concentracao de cada componente da
c matriz que define a zona morta (cdead).
c nrptd = numero de vezes que cada ponto de concentracao da matriz
c cdead deve ser alimentado ao leito, antes de ser substituido
c pelo proximo ponto desta matriz.
c ninic = numero de integracoes no tempo antes de iniciar a impressao
c de resultados intermediarios.
c nw = numero de periodos antes da proxima impressao de resultados.
c pe = numero de Peclet, $Pe = x_l \cdot u / ee / dl$.
c nu = numero de Nusselt, $Nu = x_{kl} \cdot x_l^{**2} / rp / dl$.
c fnuz1 = fatores de correcao do numero de Nusselt para as diferentes
c fnuz2 vazoes de zona 1, zona 2, zona 3 e zona 4, respectivamente.
c fnuz3
c fnuz4
c xkl = coeficiente global de transferencia de massa, calculado a
c partir dos coeficientes externo e interno:
c $1/x_{kl} = 1/x_{ke} + 1/(x_{ki} \cdot ei)$.
c dl = coeficiente de dispersao axial na vazao media das zonas, cm²/s.
c dlint = parametro intremediario para o calculo do dl.
c a = matriz dos coeficiente para a primeira derivada em z
c b = matriz dos coeficiente para a segunda derivada em z
c fat1 = valores intermediarios para o calculo.
c fat2 = " " " " "
c fat3 = " " " " "

```

c fat4 = " " " " " "
c comp = vetor de caracteres com o nome dos componentes
c zi = matriz dos coeficientes do sistema de equacoes para calculo
c das concentracoes internas, com dimensao (nc, nc+1)
c c = vetor unidimensional que contem os coeficientes das equacoes
c de cada componente para a concentracao no interior dos poros.
c Sao os mesmos valores da matriz zi arrumados em um vetor, por
c colunas, de acordo com os requisitos da subrotina MATIN.
c s = termo em somatorio na eq. 17/18. s=somatorio para todos os
c componentes de (xk(l)*cefmax*ci1(l,k))
c icon = variavel de controle do numero de passos de integracao no
c tempo, para finalizacao do programa.
c inic = variavel de controle do inicio de impressao de resultados
c intermediarios.
c ipr = variavel de controle do numero de passos de integracao no
c tempo, antes de cada impressao de resultados.
c err, = variaveis para controle dos resultados calculados, as quais
c ree, provocam o encerramento dos calculos se a maxima variacao de
c rei, concentracao com o tempo for menor que um valor previamente
c re estabelecido (tol).
c
c tol = valor minimo permitido para a variacao de qualquer das
c concentracoes com o tempo. Se esta variacao for menor que tol
c os calculos sao encerrados.
c soma = termo em somatorio da equacao para o calculo das concentracoes
c na fase solida. soma=somatorio para todos os componentes de
c xk(l)*ci2(l,k)
c impi, = variaveis de controle para impressao de no maximo cinco
c impf colunas de resultados por vez
c alfa, = parametros do polinomio de jacobi para uso em colocacao
c beta ortogonal
c inper =
c ctedi = constante para calculo da dispersao axial (dl); o valor
c padrao eh 0.2, que eh o apresentado na equacao original
c
c subrotina chamada:
c
c
c MATIN : solucao de sistemas de equacoes lineares
c
c
c
c dimensionamento das matrizes e vetores
c
c
c USE PORTLIB ! comando Power Station para Windows95
c Implicit Real*8 (A-H,O-Z)

```

```

Parameter (NNC = 8, NN = 8, NNSEC=24, PI=3.14159265)
Dimension XKE(NNC), XKI(NNC), XK(NNC), TAU1(NNC)
Dimension CFEED(NNC), CELUEN(NNC), CRAF(NNC), CEXT(NNC)
Dimension CE1(NNC,NN+2,NNSEC), CE2(NNC,NN+2,NNSEC)
Dimension CI1(NNC,NN+2,NNSEC), CI2(NNC,NN+2,NNSEC)
Dimension CEPERF(NNC,NNSEC), CETOTAL(NNSEC)
Dimension A(NN+2,NN+2), B(NN+2,NN+2), Z(NN+2)
Dimension XNU(NNC), PM(NNC)
Dimension ZI(NNC,NNC+1), C(NNC*(NNC+1))
Character COMP(NNC)*20
Character TITULO*60
c
c Inicio da contagem do tempo de processamento
c
c elapsed_time = TIMEF() ! comando Power Station para Windows95
c
c abertura de arquivos
c
c entrada de dados gerais
c
c Open (Unit=1,File='licosep1.dat')
c Open (Unit=2,File='licosep2.dat')
c
c entrada dos perfis de concentracao externa e interna
c iniciais ao longo da coluna
c
c Open (Unit=3,File='perfinic.dat')
c
c entrada das raizes e das derivadas (primeira e segunda)
c do polinomio para uso na tecnica de colocacao ortogonal.
c
c Open (Unit=4,File='colort.dat')
c
c arquivos de saida respectivamente:
c concentracoes internas e externas para posterior leitura
c concentracoes,pureza e recuperacoes de extrato e refinado
c
c Open (Unit=7,File='perfinid.dat')
c Open (Unit=8,File='extraid.dat')
c Open (Unit=10,File='rafinaid.dat')
c Open (Unit=11,File='perfmeio.dat')
c Open (Unit=12,File='cetotal.dat')
c
c leitura das caracteristicas fisicas, fisico-quimicas e
c numericas do sistema
c

```

```

Read (2,*(A60)) TITULO
Read (2,*) NC, NCEXT, NCRAF
Read (2,*) NZON1, NZON2, NZON3, NZON4
Read (2,*) ROL, VISC, FTREKE, CTEDL
Read (2,*) ROS, EI, RP, EE
Read (2,*) XL, DLEITO, ICZERO
Do 10 I = 1, NC
    Read (2,*(A20)) COMP(I)
    Read (2,*) PM(I), XKE(I), XKI(I), XK(I), TAU(I)
10 Continue
    Read (2,*) NCICLO, NW, XT
c
c leitura dos dados de processo do sistema:
c
    Read (1,*(A60)) TITULO
    Read (1,*) FEED, ELUENT, RAFIN, ZONA1, PERIOD
    Read (1,*) IPOSE
    Do 11 I = 1, NC
        Read (1,*(A20)) COMP(I)
        Read (1,*) CFEED(I), CELUEN(I)
11 Continue
c
c calculo das vazoes das zonas por balanço volumetrico
c e do numero total de secoes
c
    ZONA4 = ZONA1 - ELUENT
    ZONA3 = ZONA4 + RAFIN
    ZONA2 = ZONA3 - FEED
    EXTRAT = ZONA1 - ZONA2
    ZONAM = (ZONA1+ZONA2+ZONA3+ZONA4)/4
    NSEC = NZON1+NZON2+NZON3+NZON4
c
c leitura das raizes e das derivadas (primeira e segunda)
c do polinomio para uso na tecnica de colocacao ortogonal.
c
    Read (4,*) N, ALFA, BETA
    Read (4,*) (Z(I),I = 1,N+2)
    Do 20 I = 1, N + 2
        Read (4,*) (A(I,J),J = 1,N+2)
20 Continue
    Do 30 I = 1, N + 2
        Read (4,*) (B(I,J),J = 1,N+2)
30 Continue
c
c impressao dos dados de entrada
c

```

```

Write (8,5900) TITULO
Write (8,*) NC, NCEXT, NCRAF
Write (8,*) NZON1, NZON2, NZON3, NZON4
Write (8,*) ROL, VISC, FTREKE, CTEDL
Write (8,*) ROS, EI, RP, EE
Write (8,*) XL, DLEITO, ICZERO
Do 65 I = 1, NC
    Write (8,*(A20)) COMP(I)
    Write (8,*) PM(I), XKE(I), XKI(I), XK(I), TAU(I)
65 Continue
    Write (8,*) NCICLO, NW, XT
    Write (8,5900) TITULO
    Write (8,*) FEED, ELUENT, RAFIN, ZONA1, PERIOD
    Write (8,*) IPOSE
    Do 66 I = 1, NC
        Write (8,*(A20)) COMP(I)
        Write (8,*) CFEED(I), CELUEN(I)
66 Continue
    Write (8,*) N, ALFA, BETA
c
    Write (10,5900) TITULO
    Write (10,*) NC, NCEXT, NCRAF
    Write (10,*) NZON1, NZON2, NZON3, NZON4
    Write (10,*) ROL, VISC, FTREKE, CTEDL
    Write (10,*) ROS, EI, RP, EE
    Write (10,*) XL, DLEITO, ICZERO
    Do 67 I = 1, NC
        Write (10,*(A20)) COMP(I)
        Write (10,*) PM(I), XKE(I), XKI(I), XK(I), TAU(I)
67 Continue
    Write (10,*) NCICLO, NW, XT
    Write (10,5900) TITULO
    Write (10,*) FEED, ELUENT, RAFIN, ZONA1, PERIOD
    Write (10,*) IPOSE
    Do 68 I = 1, NC
        Write (10,*(A20)) COMP(I)
        Write (10,*) CFEED(I), CELUEN(I)
68 Continue
    Write (10,*) N, ALFA, BETA
c
c calculo das vazoes de extrato e refinado na alimentacao
c para efeito de se calcular as recuperacoes
c
    FEEDR = 0
    FEEDX = 0
    Do 69 I = 1, NCEXT

```

```

      FEEDX = FEEDX + CFEED(I)
69 Continue
      Do 70 I = NCEXT+1, NCEXT+NCRAF
          FEEDR = FEEDR + CFEED(I)
70 Continue
c
c calculo das concentracoes de alimentacao e eluente em
c g/mol/l
c
      Do 80 I = 1, NC
          CFEED(I) = CFEED(I)*ROL*10/PM(I)
          CELUEN(I) = CELUEN(I)*ROL*10/PM(I)
80 Continue
c
c Definicao dos perfis de concentracao externa e interna
c iniciais ao longo da coluna.
c Os perfis iniciais podem ser lidos de um arquivo criado
c em rodada anterior do proprio programa (ICZERO = 1).
c Alternativamente, podem ser calculados considerando
c como perfil inicial a concentracao de dessorvente
c (ICZERO = 0).
c
      If (ICZERO.eq.1) Then
c leitura dos perfis de concentracao externa e interna
c iniciais ao longo da coluna.
c obs.: 1)concentracoes externas e internas em g/mol/l
c       2)as concentracoes lidas referem-se ao leito
c       simulado e nao ao real. Assim, o primeiro leito
c       deve ser o de alimentacao inicial de eluente,
c       e NAO o de descarga das bombas de circulacao.
c
      Do 83 I = 1, NC
          Do 82 M=1, NSEC
              Read (3,*) (CEI(I,J,M),J=1,N+2)
82 Continue
83 Continue
          Do 85 I = 1, NC
              Do 84 M=1, NSEC
                  Read (3,*) (CHI(I,J,M),J=1,N+2)
84 Continue
85 Continue
          Else
              Do 93 I = 1, NC
                  Do 92 J = 1, N+2
                      Do 91 M = 1, NSEC
                          CEI(I,J,M) = CELUEN(I)

```

```

          CHI(I,J,M) = CELUEN(I)
91 Continue
92 Continue
93 Continue
      Endif
c
c calculo do coeficiente de dispersao axial (dl),
c dos numeros adimensionais Pe e Nu e
c dos fatores de correcao do numero de Nusselt para as
c diferentes zonas
c
      U = ZONAM*4/(PI*DLEITO**2*60)
      DLINT = CTEDL+0.011*(200*RP*ROL*U/VISC/EE)**0.48
      DL = U*2*RP/DLINT
      PE = XL * DLINT / EE / (2*RP)
      Do 120 I = 1, NC
          XNU(I) = XL ** 2 / (RP*DL) / (1/XKI(I)/EI + 1/XKE(I))
120 Continue
      FNUZ1 = 1
      XKI1 = 1/XKI(1)/EI
      XKE1 = 1/XKE(1)
      XKL1 = 1/(XKI1 + XKE1)
      FNUZ2 = 1/XKL1/(XKI1+XKE1*(ZONA1/ZONA2)**FTREKE)
      FNUZ3 = 1/XKL1/(XKI1+XKE1*(ZONA1/ZONA3)**FTREKE)
      FNUZ4 = 1/XKL1/(XKI1+XKE1*(ZONA1/ZONA4)**FTREKE)
c
c inicializacao da variavel tempo (t)
c adimensionalizacao dos tempos e calculo do numero de passos
c de integracao no tempo
c inicializacao da variavel que controla as impressoes intermediarias
c e do tempo da primeira interacao.
c
      T3 = 0
      ICONT = 0
      NPERIO = PERIOD / XT
      XT1 = XT * DL / XL ** 2
      XT = XT1
      ITOPTELA = 19
      T = XT
      IPR = 0
c
c calculo dos indices de controle de inicio e final de cada zona
c
      INZON2 = NZON1+1
      NNZON2 = NZON1+NZON2
      INZON3 = NNZON2+1

```

```

NNZON3 = NNZON2+NZON3
INZON4 = NNZON3+1
c
c calculo dos valores fat1, fat2, fat3 e fat4, intermediarios
c para o calculo das concentracoes externa e interna no tempo
c
FAT1 = -3 * (1-EE) / EE
FAT2 = EI / (ROS*(1-EI))
FAT3 = 3 / (ROS*(1-EI))
c
c Inicio de periodo : inicializacao das variaveis de inicio de periodo
c
128 Continue
INPER = 1
Do 129 J = 1, NC
    CRAF(J) = 0
    CEXT(J) = 0
129 Continue
IPR = IPR + 1
c
c loop de controle do calculo por secos
c
130 Continue
ERR = 0
Do 315 M=1, NSEC
    If (M.eq.1) then
        MANT = NSEC
    else
        MANT = M-1
    end if
c
c selecao do fator para o calculo do numero de Nusselt, Peclet
c e coeficiente de dispersao axial apropriados
c para cada zona
c
If (M.le.NZON1) Then
    FNUZ = FNUZ1
    FPEZ = ZONA1/ZONAM
    FDLZ = FPEZ*DLINT/((DLINT-CTEDL)*FPEZ**0.48+CTEDL)
Else If (M.le.NNZON2) Then
    FNUZ = FNUZ2
    FPEZ = ZONA2/ZONAM
    FDLZ = FPEZ*DLINT/((DLINT-CTEDL)*FPEZ**0.48+CTEDL)
Else If (M.le.NNZON3) Then
    FNUZ = FNUZ3
    FPEZ = ZONA3/ZONAM

```

```

    FDLZ = FPEZ*DLINT/((DLINT-CTEDL)*FPEZ**0.48+CTEDL)
Else
    FNUZ = FNUZ4
    FPEZ = ZONA4/ZONAM
    FDLZ = FPEZ*DLINT/((DLINT-CTEDL)*FPEZ**0.48+CTEDL)
End If
c
c calculo das concentracoes externas para os pontos de colocacao
c internos.
c
Do 150 J = 1, NC
    Do 140 K = 1, N + 2
        CE2(J,K,M) = 0
        CI2(J,K,M) = 0
140 Continue
150 Continue
    Do 180 J = 1, NC
        Do 170 K = 2, N + 1
            Do 160 I = 1, N + 2
                CE2(J,K,M) = CE2(J,K,M) + (B(K,I)*FDLZ-PE*FPEZ*A(K,I))
                * CE1(J,I,M)
160 Continue
                CE2(J,K,M) = (CE2(J,K,M)+FAT1*XNU(J) * FNUZ
                * (CE1(J,K,M)-CI1(J,K,M))) * XT + CE1(J,K,M)
170 Continue
180 Continue
c
c calculo das concentracoes externas para os pontos de colocacao
c externos.
c
Do 200 J = 1, NC
    Do 190 I = 2, N + 1
        CE2(J,I,M) = CE2(J,I,M) + (A(I,I)-A(1,N+2)*A(N+2,I)/
        * A(N+2,N+2))*CE2(J,I,M)
        CE2(J,N+2,M) = CE2(J,N+2,M) + A(N+2,I) * CE2(J,I,M)
190 Continue
c
c calculo da concentracao de entrada de qualquer secao
c antes de ocorrer a mistura com a alimentacao ou o
c eluente (quando for o caso).
c
CEF = CE1(J,N+2,MANT)
c
c controle da entrada de eluente
c
If (M.eq.1) then

```

```

      CEF = (CEF*ZONA4+CELUEN(J)*ELUENT)/(ZONA4+ELUENT)
    End If
c
c controle da entrada de alimentacao
c
    If (M.eq.INZON3) then
      CEF = (CEF*ZONA2+CFEED(J)*FEED)/(ZONA2+FEED)
    End If
c
c calculo das concentracoes de inicio e final de cada leite
c
    PEC = PE *FPEZ/FDLZ
    FAT4 = A(N+2,N+2) / (A(N+2,N+2)*(PEC-A(1,1))+A(1,N+2)*A(N+2,1))
    CE2(J,1,M) = (CE2(J,1,M)+PEC*CEF) * FAT4
    CE2(J,N+2,M) = (-CE2(J,N+2,M)-A(N+2,1)*CE2(J,1,M)) / A(N+2,N+2)
c
c controle da retirada de refinado
c
    If (M.eq.INZON4) then
      CRAF(J) = CE2(J,N+2,M-1)+ CRAF(J)
    End If
c
c controle da retirada de extrato
c
    If (M.eq.INZON2) then
      CEXT(J) = CE2(J,N+2,M-1)+CEXT(J)
    End If
200 Continue
c
c rotina de substituicao das concentracoes negativas calculadas
c por concentracoes correspondentes do passo anterior do tempo
c de modo a se evitar os valores negativos do calculo por colocacao
c ortogonal.
c
    Do 220 J = 1, NC
      Do 210 K = 1, N + 2
        If (CE2(J,K,M).LT.0) CE2(J,K,M) = CE1(J,K,M)
      210 Continue
    220 Continue
c
c calculo das concentracoes internas
c
    Do 290 K = 1, N + 2
      S = 1
      Do 230 L = 1, NC
        S = S + XK(L) * CII(L,K,M)

```

```

230 Continue
    Do 250 J = 1, NC
      Do 240 L = 1, NC
        ZI(J,L) = -XK(L) * CII(J,K,M) / (S**2*XT)
        If (L.EQ.J) Then
          ZI(J,L) = ZI(J,L) + (FAT2/TAUI(J)+XK(J)/S) / XT
        End If
      240 Continue
      ZI(J,NC+1) = FAT3 / TAUI(J) * XNU(J) * FNUZ
      * (CE1(J,K,M)-CII(J,K,M))
    250 Continue
    Do 270 L = 1, NC + 1
      K1 = (L-1) * NC
      Do 260 J = 1, NC
        K1 = K1 + 1
        C(K1) = ZI(J,L)
      260 Continue
    270 Continue
    Call MATIN(C,NC,1)
    K1 = NC * NC
    Do 280 J = 1, NC
      K1 = K1 + 1
      CI2(J,K,M) = C(K1) + CII(J,K,M)
    280 Continue
    290 Continue
    315 Continue
c
c controle para finalizacao do programa
c
    Do 370 While (ICONT.ne.NCICLO)
c
c os blocos a seguir so serao executados se o tempo de operacao
c ou o estado estacionario NAO tiver sido alcancado. Caso contrario
c o processamento vai direto ao endereco 380 e finaliza
c o programa
c
c teste para impressao dos resultados intermediarios
c
    If ((IPR.EQ.NW).and.(INPER.eq.NPERIO)) Then
      IPR = 0
c
c calculo das concentracoes totais de saida de cada leite
c em % massica
c
    Do 317 M=1, NSEC
      CETOTAL(M) = 0

```

```

Do 316 I=1, NC
  CETOTAL(M) = CETOTAL(M) + CE2(I,N+2,M)*PM(I)/ROL/10
316 Continue
317 Continue
c
c calculo das concentracoes em % massa e da pureza e recuperacao
c de extrato e refinado para impressao
c
  Do 320 J=1, NC
    CRAF(J) = CRAF(J)/NPERIO
    CEXT(J) = CEXT(J)/NPERIO
320 Continue
    SOMAR = 0
    SOMAX = 0
    Do 324 I = 1, NC
      CRAF(I) = CRAF(I)*PM(I)/ROL/10
      SOMAR = SOMAR + CRAF(I)
      CEXT(I) = CEXT(I)*PM(I)/ROL/10
      SOMAX = SOMAX + CEXT(I)
324 Continue
      Do 325 I = 1, NC
        CRAF(I) = CRAF(I)*100/SOMAR
        CEXT(I) = CEXT(I)*100/SOMAX
325 Continue
        SOMAR = 0
        SOMAX = 0
        SOMARX = 0
        SOMAXR = 0
        Do 326 I = 1, NCEXT
          SOMAX = SOMAX + CEXT(I)
          SOMARX = SOMARX + CRAF(I)
326 Continue
          If (SOMAX.EQ.0) Then
            SOMAX = 1.0 e-10
          End If
          RECX = SOMAX*EXTRAT/FEEDX/FEED*100
          Do 327 I = NCEXT+1,NCEXT+NCRAF
            SOMAR = SOMAR + CRAF(I)
            SOMAXR = SOMAXR + CEXT(I)
327 Continue
            If (SOMAR.EQ.0) Then
              SOMAR = 1.0 e-10
            End If
            RECR = SOMAR*RAFIN/FEEDR/FEED*100
            PURX = SOMAX/(SOMAX+SOMAXR)*100
            PURR = SOMAR/(SOMARX+SOMAR)*100

```

```

    RECTR = SOMAR/FEEDR*100*((FEEDR*SOMAX-SOMAXR*FEEDX)
    * /(SOMAR*SOMAX-SOMAXR*SOMARX))
    RECTX = -SOMAXR/FEEDX*100*((FEEDR*SOMAX-SOMAXR*FEEDX)
    * /(SOMAR*SOMAX-SOMAXR*SOMARX)) + 100
c
c dimensionalizacao do tempo e impressao dos resultados intermediarios
c
    T3 = T * XL ** 2 / DL/60
    ITOPELA = ITOPELA + 1
    If (ITOPELA.EQ.20) Then
      ITOPELA = 0
      Write (*,6100)
      Write (*,6200)
      Write (*,6300)
      Write (*,6350)
    End If
    Write (*,6400) T3, PURX, RECX, RECTX, PURR, RECR, RECTR
    Write (8,6000) T3, PURX, RECX, RECTX,(CEXT(J),J = 1,NC)
    Write (10,6000) T3, PURR, RECR,RECTR,(CRAF(J),J = 1,NC)
    Write (12,6000) T3,(CETOTAL(M),M = 1,NSEC)
  End If
c
c calculo do perfil de concentracoes no tempo de meio periodo
c
  If (INPER.eq.(NPERIO/2))Then
    Do 331 J=1, NC
      CEPERF(J,1)=CE2(J,N+2,NSEC)*PM(J)/ROL/10
      Do 330 M=2, NSEC
        CEPERF(J,M)=CE2(J,N+2,M-1)*PM(J)/ROL/10
330 Continue
331 Continue
c
c impressao dos resultados do perfil de concentracoes no meio periodo
c
    Write (11,5700) (COMP(I),I = 1,NC)
    Do 332 M=1,NSEC
      Write (11,5750) M,(CEPERF(I,M), I=1,NC)
332 Continue
    Endif
c atualizacao das concentracoes interna e externa no tempo
c
    If (INPER.eq.NPERIO) then
      Do 340 J = 1, NC
        Do 339 K = 1, N + 2
          Do 338 M=1, NSEC-I
            CE1(J,K,M) = CE2(J,K,M+1)

```

```

      C11(J,K,M) = C12(J,K,M+1)
338  Continue
      CE1(J,K,NSEC) = CE2(J,K,1)
      C11(J,K,NSEC) = C12(J,K,1)
339  Continue
340  Continue
      Else
        Do 343 J = 1, NC
          Do 342 K = 1, N + 2
            Do 341 M=1, NSEC
              CE1(J,K,M) = CE2(J,K,M)
              C11(J,K,M) = C12(J,K,M)
341      Continue
342      Continue
343      Continue
      Endif
c
c verificacao da condicao de final de periodo e
c calculo do proximo passo no tempo
c
      If (INPER.eq.NPERIO) then
        T = T + XT
        ICONT = ICONT + 1
        Go To 128
      End If
c
c calculo do proximo passo no tempo
c
      INPER = INPER + 1
      T = T + XT
      Go To 130
370 End Do
c
c alcancado o tempo final.
c
380 Continue
c
c impressao dos resultados finais de concentracoes internas e externas
c em arquivo para posterior leitura como valores iniciais
c
      Do 430 I = 1, NC
        Do 425 M=1,NSEC
          Write (7,5800) (CE1(I,J,M),J = 1,N+2)
425  Continue
430  Continue
        Do 436 I = 1, NC

```

```

        Do 435 M=1,NSEC
          Write (7,5800) (C11(I,J,M),J = 1,N+2)
435  Continue
436  Continue
c
c impressao dos resultados finais do perfil de concentracoes
c no meio periodo
c
      Write (11,5700) (COMP(I),I = 1,NC)
      Do 437 M=1,NSEC
        Write (11,5750) M,(CEPERF(I,M), I=1,NC)
437  Continue
c
c Final da contagem do tempo de processamento
c
      elapsed_time = TIMEF() ! comando Power Station para Windows95
      Write (*,*) elapsed_time ! comando Power Station para Windows95
      Stop
c
c formatos de impressao
c
5700 Format (5X,'Leito',1X,8(A20))
5750 Format (12X,I2,8(1X,E9.4))
5800 Format (20(E11.4,1X))
5900 Format (A60)
6000 Format (E9.4,24(1X,E9.4))
6100 Format (63(' '),5X,'PROGRAMA DE SIMULACAO DE UNIDADE DE',1X,
  *'ADSORCAO EM',/,5X,'LEITO MOVEL SIMULADO IDEAL',/,63(' '))
6200 Format (5X,'TEMPO(min)',10X,'EXTRATO',16X,'RAFINADO')
6300 Format (20X,'PUREZA',3X,'RECUPERACAO',3X,'PUREZA',3X,
  *'RECUPERACAO')
6350 Format (20X,'%MASSA',3X,'MED. TEOR.',3X,'%MASSA',3X,
  *'MED. TEOR.',/,63(' '))
6400 Format (5X,F9.2,5X,3(1X,F6.2),2X,3(1X,F6.2))
      End

```


B2. LEITO MÓVEL SIMULADO COM ZONA MORTA

Listagens dos Programas

cc

```

c
c PROGRAMA PARA SIMULACAO DO COMPORTAMENTO MULTICOMPONENTE,
c TRANSIENTE E ESTACIONARIO, DE UMA UNIDADE DE ADSORCAO
c EM LEITO MOVEL SIMULADO COM VOLUME MORTO NO CIRCUITO DA
c BOMBA DE CIRCULACAO.
c
c PROGRAMA ELABORADO POR SÉRGIO BELLO NEVES
c
c PREMISSAS ADOTADAS:
c   1. NUMERO MAXIMO DE 24 LEITOS DE ADSORVENTE.
c   2. NUMERO MAXIMO DE 6 COMPONENTES.
c   3. DENSIDADE DE LIQUIDO CONSTANTE, INDEPENDENTE DA
c      CONCENTRACAO. ISTO SIGNIFICA QUE O BALANCO VOLUMETRICO
c      DAS CORRENTES DE ENTRADA E SAIDA FECHA.
c   4. CONSIDERADO NO CALCULO O VOLUME MORTO DA LINHA DE
c      SUCCAO E DESCARGA DAS BOMBAS DE CIRCULACAO.
c   5. NAO CONSIDERADO NO CALCULO O ATRAZO NAS MUDANCAS DE
c      SECAO DAS CORRENTES DE ENTRADA E SAIDA, APOS PASSAREM
c      PELO VOLUME MORTO, USADO PELA UNIDADE LICOSEP.
c   6. MODELAGEM DO LEITO DE ADSORCAO USANDO PARA A DESCRICAO
c      DO EQUILIBRIO A ISOTERMA DE LANGMUIR MULTICOMPONENTE
c      E PARA AS RESISTENCIAS AA TRANSFERENCIA DE MASSA UM
c      MODELO AGRUPADO COM RESISTENCIAS INTRA E EXTRAPARTICULAR
c      DE ACORDO COM AS REFERENCIAS 2 E 3.
c   7. SOLUCAO DAS EQUACOES DIFERENCIAIS PARCIAIS POR COLOCACAO
c      ORTOGONAL, COM SUBSTITUICAO DOS VALORES NEGATIVOS DE
c      CONCENTRACOES EXTERNAS PELO VALOR NO TEMPO ANTERIOR (REF 1).
c   8. SOLUCAO DAS EQUACOES DIFERENCIAIS ORDINARIAS NO TEMPO
c      POR DIFERENCAS FINITAS.
c
c referencias :
c
c 1. Solution of Differential Equation Models
c    by Polynomial Approximation - John Villadsen &
c    Michael L. Michelsen - Prentice Hall, Inc.
c    Englewood Cliffs, New Jersey 07632 - 1978 - Sec 4.1
c
c 2. Santacesaria, Elio et al. "Separation of Xylenes on
c    Y Zeolites. 2. Breakthrough Curves and Their Interpretation"
c    I&EC PROCESS DESIGN & DEVELOPMENT, 1982, 21, 446.
c
c
c 3. Neves, S.B., "Adsorcao Liquido-Solido: Estudo Experimental
c    e Modelagem de um Leito Fixo Multicomponente". 1995, UFBA,
c    Dissertacao de Mestrado.

```

```

c
c lista das variaveis principais do programa:
c
c
c n,nn = numero de pontos de colocacao internos
c nc,nnc= numero de componentes. Atraves da instrucao parameter eh dado
c        um valor inicial para efeito de dimensionamento das matrizes.
c        Posteriormente o programa le o numero de componentes reais.
c nnext = numero de componentes que devem ser considerados como
c        extrato. Devem ser os primeiros na ordem dos componentes.
c ncraf = numero de componentes que devem ser considerados como
c        refinado. Devem seguir os do extrato na ordem dos componentes.
c xke = coeficiente externo de transferencia de massa entre o seio da
c       fase liquida externa e a parede externa do pellet, na vazao
c       da zona 1, cm/s.
c ftreke= fator exponencial do no. de Reynolds para calculo do
c          coeficiente externo de transferencia de massa, para efeito de
c          correcao do xke para a vazao de cada zona.
c xki = coeficiente de transferencia de massa no interior dos
c       poros do pellet, cm/s.
c visc = viscosidade do liquido, cp.
c rol = densidade do liquido, g/cm3.
c ros = densidade do seio do solido adsorvente, g/l.
c xk = constante de equilibrio de adsorcao, l/mol.
c tau = concentracao do componente na fase solida, mol/g.
c tau1 = capacidade maxima do adsorvente por componente, mol/g.
c pm = peso molecular por componente, g/gmol.
c ei = porosidade da partícula adsorvente.
c rp = raio da partícula adsorvente, cm.
c ee = fracao de vazios da coluna.
c xl = comprimento de um leito, cm.
c dleito= diametro interno de um leito, cm.
c z = vetor posicao axial na coluna. Adimensional na leitura
c     e durante o processamento. Na saida do programa eh
c     convertido para posicao dimensional em cm.
c feed = vazao volumetrica de alimentacao, cm3/min.
c refin = vazao volumetrica de refinado, cm3/min.
c eluent= vazao volumetrica de eluente, cm3/min.
c extrat= vazao volumetrica de extrato, cm3/min.
c period= tempo de duracao de um periodo de operacao no leito
c          movel simulado, isto eh, tempo para uma mudanca de
c          leito, s.
c zona1 = vazao volumetrica da zona 1, zona de dessorcao do(s)
c          componente(s) do extrato, cm3/min.
c zona2 = vazao volumetrica da zona 2, zona de dessorcao do(s)
c          componente(s) do refinado, cm3/min.

```

c zona3 = vazao volumetrica da zona 3, zona de adsorcao do(s)
 c componente(s) do extrato, cm3/min.
 c zona4 = vazao volumetrica da zona 4, zona de adsorcao do(s)
 c componente(s) do refinado, cm3/min.
 c zonam = media aritmetica das vazoes das zonas 1 a 4, cm3/min.
 c nzon1 = numero de leitos na zona 1.
 c nzon2 = numero de leitos na zona 2.
 c nzon3 = numero de leitos na zona 3.
 c nzon4 = numero de leitos na zona 4.
 c nsec = numero de leitos totais.
 c inzon1 = numeracao do leito inicial e final, respectivamente, da
 c nnzon1 zona 1. Variaveis semelhantes tambem foram definidas
 c para as demais zonas.
 c u = velocidade media nos leitos, calculada como a vazao media
 c das zonas 1 a 4 (zonam) dividida pela area de secao
 c transversal do leito. Eh usada para o calculo do
 c coeficiente de dispersao axial dl. cm/s.
 c vdead = volume morto das linhas de succao e descarga das bombas de
 c circulacao, cm3.
 c ipose = posicao do leito real de entrada de eluente, contada a
 c partir da descarga das bombas de circulacao, no inicio
 c do tempo de corrida.
 c ipos1 = variavel que da a posicao da secao de leito movel
 c simulado que deve ser alimentada pela zona morta.
 c ipos2 = variavel que da a posicao da secao de leito movel
 c simulado que deve alimentar a zona morta.
 c xt = passo de integracao no tempo, s.
 c ce1 = concentracoes do fluido externo no tempo t, mol/l.
 c Esta variavel eh um vetor tridimensional de nc linhas,
 c (n+2) colunas verticais e nsec colunas horizontais.
 c Durante o processamento assume valores adimensionais.
 c ce2 = concentracoes do fluido externo no tempo (t+xt), mol/l.
 c Esta variavel eh um vetor tridimensional de nc linhas,
 c (n+2) colunas verticais e nsec colunas horizontais.
 c Durante o processamento assume valores adimensionais,
 c sendo colocada na forma dimensional para impressao.
 c ci1 = concentracoes do fluido interno no tempo t, mol/l.
 c Esta variavel eh um vetor tridimensional de nc linhas,
 c (n+2) colunas verticais e nsec colunas horizontais.
 c Durante o processamento assume valores adimensionais.
 c ci2 = concentracoes do fluido interno no tempo (t+xt), mol/l.
 c Esta variavel eh um vetor tridimensional de nc linhas,
 c (n+2) colunas verticais e nsec colunas horizontais.
 c Durante o processamento assume valores adimensionais,
 c sendo colocada na forma dimensional para impressao.
 c cef = concentracoes da corrente de entrada do leito, antes da
 c mistura com carga ou eluente, quando for o caso, mol/l.
 c cfeed = concentracoes da carga, % massa.
 c celuen = concentracoes do eluente, % massa.
 c craf = concentracoes do refinado, % massa.
 c cext = concentracoes do extrato, % massa.
 c cefmax = concentracao do componente em maior quantidade na carga.
 c cedeadd = perfil de composicoes da zona morta. E uma matriz de nc
 c linhas e ate 30 colunas. mol/l.
 c t = tempo, s.
 c tf = tempo final, s.
 c nt = numero de passos de integracao no tempo a serem efetuados.
 c nperio = numero de passos de integracao no tempo em um periodo de
 c mudanca de posicao das alimentacoes e retiradas, s.
 c inper = indice do numero de passos de integracao no tempo em um
 c periodo.
 c itdr = indices que controlam se ja houve atrazo das correntes
 c itde = de refinado, eluente, extrato e alimentacao, respectivamente,
 c itdx = no ciclo em processamento.
 c itdf =
 c itd = indice que controla se existe alguma alimentacao ou retirada
 c na zona morta no inicio do ciclo, condicao em que NAO deve
 c haver o atrazo na mudanca da secao.
 c kper = indice que controla o numero de periodos dentro de um ciclo.
 c ntd = numero de posicoes de concentracao de cada componente
 c na matriz que define a zona morta (cedeadd).
 c nrptd = numero de vezes que cada ponto de concentracao da matriz
 c cedeadd deve ser alimentado ao leito, antes de ser substituido
 c pelo proximo ponto desta matriz.
 c ninic = numero de integracoes no tempo antes de iniciar a impressao
 c de resultados intermediarios.
 c nw = numero de periodos antes da proxima impressao de resultados.
 c pe = numero de Peclet, $Pe = x l^2 u / ce / dl$.
 c nu = numero de Nusselt, $Nu = x k l^2 / r p / dl$.
 c fnuz1 = fatores de correcao do numero de Nusselt para as diferentes
 c fnuz2 vazoes de zona 1, zona 2, zona 3 e zona 4, respectivamente.
 c fnuz3
 c fnuz4
 c xkl = coeficiente global de transferencia de massa, calculado a
 c partir dos coeficientes externo e interno:
 c $1/xkl = 1/xke + 1/(xki * ei)$.
 c dl = coeficiente de dispersao axial na vazao media das zonas, cm2/s.
 c dlint = parametro intremediario para o calculo do dl.
 c a = matriz dos coeficiente para a primeira derivada em z
 c b = matriz dos coeficiente para a segunda derivada em z
 c fat1 = valores intermediarios para o calculo.

```

c fat2 = " " " " " "
c fat3 = " " " " " "
c fat4 = " " " " " "
c comp = vetor de caracteres com o nome dos componentes
c zi = matriz dos coeficientes do sistema de equacoes para calculo
c das concentracoes internas, com dimensao (nc, nc+1)
c c = vetor unidimensional que contem os coeficientes das equacoes
c de cada componente para a concentracao no interior dos poros.
c Sao os mesmos valores da matriz zi arrumados em um vetor, por
c colunas, de acordo com os requisitos da subrotina MATIN.
c s = termo em somatorio na eq. 17/18. s=somatorio para todos os
c componentes de (xk(l)*cefmax*ci1(l,k))
c icon = variavel de controle do numero de passos de integracao no
c tempo, para finalizacao do programa.
c inic = variavel de controle do inicio de impressao de resultados
c intermediarios.
c ipr = variavel de controle do numero de passos de integracao no
c tempo, antes de cada impressao de resultados.
c err = variaveis para controle dos resultados calculados, as quais
c ree, provocam o encerramento dos calculos se a maxima variacao de
c rei, concentracao com o tempo for menor que um valor previamente
c re estabelecido (tol).
c
c tol = valor minimo permitido para a variacao de qualquer das
c concentracoes com o tempo. Se esta variacao for menor que tol
c os calculos sao encerrados.
c soma = termo em somatorio da equacao para o calculo das concentracoes
c na fase solida. soma=somatorio para todos os componentes de
c xk(l)*ci2(l,k)
c impi, = variaveis de controle para impressao de no maximo cinco
c impf colunas de resultados por vez
c alfa, = parametros do polinomio de jacobi para uso em colocacao
c beta ortogonal
c
c
c subrotina chamada:
c
c
c MATIN : solucao de sistemas de equacoes lineares
c
c
c
c dimensionamento das matrizes e vetores
c
c Implicit Real*8 (A-H,O-Z)
c Parameter (NNC = 8, NN = 8, NNSEC=24, NNNTD=1000, PI=3.14159265)

```

```

Dimension XKE(NNC), XKI(NNC), XK(NNC), TAU1(NNC)
Dimension CFEED(NNC), CELUEN(NNC)
Dimension CRAF(NNC), CEXT(NNC), CRRAF(NNC), CEEXT(NNC)
Dimension CE1(NNC,NN+2,NNSEC), CE2(NNC,NN+2,NNSEC)
Dimension CI1(NNC,NN+2,NNSEC), CI2(NNC,NN+2,NNSEC)
Dimension CEDEAD(NNC,NNNTD)
Dimension CEPERF(NNC,NNSEC), CETOTAL(NNSEC)
Dimension A(NN+2,NN+2), B(NN+2,NN+2), Z(NN+2)
Dimension XNU(NNC), PM(NNC)
Dimension ZI(NNC,NNC+1), C(NNC*(NNC+1))
Character COMP(NNC)*20
Character TITULO*60
c
c abertura de arquivos
c
c entrada de dados gerais
c
c Open (Unit=1,File='licosep1.dat')
c Open (Unit=2,File='licosep2.dat')
c
c entrada dos perfis de concentracao externa e interna
c iniciais ao longo da coluna
c
c Open (Unit=3,File='perfinic.dat')
c
c entrada das raizes e das derivadas (primeira e segunda)
c do polinomio para uso na tecnica de colocacao ortogonal.
c
c Open (Unit=4,File='colort.dat')
c
c arquivos de saida respectivamente:
c concentracoes internas e externas para posterior leitura
c concentracoes,pureza e recuperacoes de extrato e refinado
c
c Open (Unit=7,File='perfinzm.dat')
c Open (Unit=8,File='extrazm.dat')
c Open (Unit=10,File='rafinazm.dat')
c Open (Unit=11,File='perfinezm.dat')
c Open (Unit=12,File='cetotzm.dat')
c
c leitura das caracteristicas fisicas, fisico-quimicas e
c numericas do sistema
c
c Read (2, '(A60)') TITULO
c Read (2, *) NC, NCEXT, NCRAF
c Read (2, *) NZON1, NZON2, NZON3, NZON4

```

```

Read (2,*) ROL, VISC, FTREKE, CTEDL
Read (2,*) ROS, EI, RP, EE
Read (2,*) XL, DLEITO, ICZERO, VDEAD, NNTD
Do 10 I = 1, NC
  Read (2,*(A20)) COMP(I)
  Read (2,*) PM(I), XKE(I), XKI(I), XK(I), TAU(I)
10 Continue
  Read (2,*) NCICLO, NW, XT
c
c leitura dos dados de processo do sistema:
c
  Read (1,*(A60)) TITULO
  Read (1,*) FEED, ELUENT, RAFIN, ZONA1, PERIOD
  Read (1,*) IPOSE
  Do 11 I = 1, NC
    Read (1,*(A20)) COMP(I)
    Read (1,*) CFEED(I), CELUEN(I)
11 Continue
c
c calculo das vazoes das zonas por balanço volumetrico
c e do numero total de secoes
c
  ZONA4 = ZONA1 - ELUENT
  ZONA3 = ZONA4 + RAFIN
  ZONA2 = ZONA3 - FEED
  EXTRAT = ZONA1 - ZONA2
  ZONAM = (ZONA1+ZONA2+ZONA3+ZONA4)/4
  NSEC = NZON1+NZON2+NZON3+NZON4
c
c calculo do numero de divisoes da zona morta
c
  TD = VDEAD/ZONAM*60
  NTD = INT(TD/XT)
  NRPTD = INT((NTD-1)/NNTD+1)
  NTD = INT(NTD/NRPTD+0.5)
  NTTD = NTD*NRPTD
c
c leitura das raizes e das derivadas (primeira e segunda)
c do polinomio para uso na tecnica de colocacao ortogonal.
c
  Read (4,*) N, ALFA, BETA
  Read (4,*) (Z(I),I = 1,N+2)
  Do 20 I = 1, N + 2
    Read (4,*) (A(I,J),J = 1,N+2)
20 Continue
  Do 30 I = 1, N + 2

```

```

  Read (4,*) (B(I,J),J = 1,N+2)
30 Continue
c
c impressao dos dados de entrada
c
  Write (8,5900) TITULO
  Write (8,*) NC, NCEXT, NCRAF
  Write (8,*) NZON1, NZON2, NZON3, NZON4
  Write (8,*) ROL, VISC, FTREKE
  Write (8,*) ROS, EI, RP, EE
  Write (8,*) XL, DLEITO, VDEAD
  Do 65 I = 1, NC
    Write (8,*(A20)) COMP(I)
    Write (8,*) PM(I), XKE(I), XKI(I), XK(I), TAU(I)
65 Continue
  Write (8,*) NCICLO, NW, XT
  Write (8,5900) TITULO
  Write (8,*) FEED, ELUENT, RAFIN, ZONA1, PERIOD
  Write (8,*) IPOSE
  Do 66 I = 1, NC
    Write (8,*(A20)) COMP(I)
    Write (8,*) CFEED(I), CELUEN(I)
66 Continue
  Write (8,*) N, ALFA, BETA
c
  Write (10,5900) TITULO
  Write (10,*) NC, NCEXT, NCRAF
  Write (10,*) NZON1, NZON2, NZON3, NZON4
  Write (10,*) ROL, VISC, FTREKE
  Write (10,*) ROS, EI, RP, EE
  Write (10,*) XL, DLEITO, VDEAD
  Do 67 I = 1, NC
    Write (10,*(A20)) COMP(I)
    Write (10,*) PM(I), XKE(I), XKI(I), XK(I), TAU(I)
67 Continue
  Write (10,*) NCICLO, NW, XT
  Write (10,5900) TITULO
  Write (10,*) FEED, ELUENT, RAFIN, ZONA1, PERIOD
  Write (10,*) IPOSE
  Do 68 I = 1, NC
    Write (10,*(A20)) COMP(I)
    Write (10,*) CFEED(I), CELUEN(I)
68 Continue
  Write (10,*) N, ALFA, BETA
c
c calculo das vazoes de extrato e refinado na alimentacao

```

c para efeito de se calcular as recuperacoes

```
c
  FEEDR = 0
  FEEDX = 0
  Do 69 I = 1, NCEXT
    FEEDX = FEEDX + CFEED(I)
69 Continue
  Do 70 I = NCEXT+1, NCEXT+NCRAF
    FEEDR = FEEDR + CFEED(I)
70 Continue
```

c

c calculo das concentracoes de alimentacao e eluente em

c g/mol/l

c

```
  Do 80 I = 1, NC
    CFEED(I) = CFEED(I)*ROL*10/PM(I)
    CELUEN(I) = CELUEN(I)*ROL*10/PM(I)
80 Continue
```

c

c Definicao dos perfis de concentracao externa e interna

c iniciais ao longo da coluna.

c Os perfis iniciais podem ser lidos de um arquivo criado

c em rodada anterior do proprio programa (ICZERO = 1).

c Alternativamente, podem ser calculados considerando

c como perfil inicial a concentracao de dessorvente

c (ICZERO = 0).

c

If (ICZERO.eq.1) Then

c leitura dos perfis de concentracao externa e interna

c iniciais ao longo da coluna.

c obs.: 1)concentracoes externas e internas em g/mol/l

c 2)as concentracoes lidas referem-se ao leito

c simulado e nao ao real. Assim, o primeiro leito

c deve ser o de alimentacao inicial de eluente,

c e NAO o de descarga das bombas de circulacao.

```
  Do 83 I = 1, NC
    Do 82 M=1, NSEC
      Read (3,*) (CE1(I,J,M),J = 1,N+2)
82 Continue
83 Continue
    Do 85 I = 1, NC
      Do 84 M=1, NSEC
        Read (3,*) (CH1(I,J,M),J = 1,N+2)
84 Continue
85 Continue
```

```
  Do 86 INTD=1, NTD
    Read (3,*) (CEDEAD(I,INTD),I = 1,NC)
```

```
86 Continue
  Else
    Do 93 I = 1, NC
      Do 92 J = 1, N+2
        Do 91 M = 1, NSEC
          CE1(I,J,M) = CELUEN(I)
          CH1(I,J,M) = CELUEN(I)
91 Continue
92 Continue
93 Continue
  Endif
  Do 95 I = 1, NC
    Do 94 INTD = 1, INTD
      CEDEAD(I,INTD) = CELUEN(I)
94 Continue
95 Continue
```

c

c calculo do coeficiente de dispersao axial (dl),

c dos numeros adimensionais Pe e Nu e

c dos fatores de correcao do numero de Nusselt para as

c diferentes zonas

c

```
  U = ZONAM*4/(PI*DLEITO**2*60)
  DLINT = CTEDL+0.011*(200*RP*ROL*U/VISC/EE)**0.48
  DL = U*2*RP/DLINT
  PE = XL * DLINT / EE / (2*RP)
  Do 120 I = 1, NC
    XNU(I) = XL ** 2 / (RP*DL) / (1/XKI(I)/EI + 1/XKE(I))
120 Continue
  FNUZ1 = 1
  XKI1 = 1/XKI(1)/EI
  XKE1 = 1/XKE(1)
  XKL1 = 1/(XKI1 + XKE1)
  FNUZ2 = 1/XKL1/(XKI1+XKE1*(ZONA1/ZONA2)**FTREKE)
  FNUZ3 = 1/XKL1/(XKI1+XKE1*(ZONA1/ZONA3)**FTREKE)
  FNUZ4 = 1/XKL1/(XKI1+XKE1*(ZONA1/ZONA4)**FTREKE)
```

c

c inicializacao da variavel tempo (t)

c adimensionalizacao dos tempos e calculo do numero de passos

c de integracao no tempo

c inicializacao da variavel que controla as impressoes intermediarias

c e do tempo da primeira interacao.

c inicializacao da variavel que controla o numero de repeticoes das
c concentracoes do volume da zona morta (INRPTD).

```
c
  T3 = 0
  ICONT = 0
  NPERIO = PERIOD / XT
  XT1 = XT * DL / XL ** 2
  XT = XT1
  ITOPTELA = 19
  T = XT
  IPR = 0
  INRPTD = 0
```

c
c calculo dos indices de controle de inicio e final de cada zona

```
c
  INZON2 = NZON1+1
  NNZON2 = NZON1+NZON2
  INZON3 = NNZON2+1
  NNZON3 = NNZON2+NZON3
  INZON4 = NNZON3+1
```

c
c calculo dos valores fat1, fat2 e fat3, intermediarios

c para o calculo das concentracoes externa e interna no tempo

```
c
  FAT1 = -3 * (1-EE) / EE
  FAT2 = EI / (ROS*(1-EI))
  FAT3 = 3 / (ROS*(1-EI))
```

c
c Inicio de um ciclo : inicializacao das variaveis de inicio de ciclo

```
c
126 Continue
  Do 127 J = 1, NC
    CRRAF(J) = 0
    CEEXT(J) = 0
127 Continue
  KPER = 1
```

c
c Inicio de periodo : inicializacao das variaveis de inicio de periodo

```
c
128 Continue
  INPER = 1
  Do 129 J = 1, NC
    CRAF(J) = 0
    CEXT(J) = 0
129 Continue
  IPR = IPR + 1
```

If (IPOSE.eq.1) then

```
  IPOS1 = 1
  IPOS2 = NSEC
Else
  IPOS1 = NSEC+2-IPOSE
  IPOS2 = IPOS1-1
End If
```

c

c loop de controle do calculo por secoes

c

```
130 Continue
  Do 315 M=1, NSEC
    If (M.eq.1) then
      MANT = NSEC
    else
      MANT = M-1
    end if
```

c

c selecao do fator para o calculo do numero de Nusselt, Peclet

c e coeficiente de dispersao axial apropriados

c para cada zona

c

```
  If (M.le.NZON1) Then
    FNUZ = FNUZ1
    FPEZ = ZONA1/ZONAM
    FDLZ = FPEZ*DLINT/((DLINT-CTEDL)*FPEZ**0.48+CTEDL)
  Else If (M.le.NNZON2) Then
    FNUZ = FNUZ2
    FPEZ = ZONA2/ZONAM
    FDLZ = FPEZ*DLINT/((DLINT-CTEDL)*FPEZ**0.48+CTEDL)
  Else If (M.le.NNZON3) Then
    FNUZ = FNUZ3
    FPEZ = ZONA3/ZONAM
    FDLZ = FPEZ*DLINT/((DLINT-CTEDL)*FPEZ**0.48+CTEDL)
  Else
    FNUZ = FNUZ4
    FPEZ = ZONA4/ZONAM
    FDLZ = FPEZ*DLINT/((DLINT-CTEDL)*FPEZ**0.48+CTEDL)
  End If
```

c

c calculo das concentracoes externas para os pontos de colocacao

c internos.

c

```
  Do 150 J = 1, NC
    Do 140 K = 1, N + 2
      CE2(J,K,M) = 0
```

```

      CI2(J,K,M) = 0
140  Continue
150  Continue
      Do 180 J = 1, NC
        Do 170 K = 2, N + 1
          Do 160 I = 1, N + 2
            CE2(J,K,M)=CE2(J,K,M) +(B(K,I)*FDLZ-PE*FPEZ*A(K,I))
            * CE1(J,I,M)
160    Continue
            CE2(J,K,M) = (CE2(J,K,M)+FAT1*XNU(J) * FNUZ
            * (CE1(J,K,M)-CI1(J,K,M))) * XT + CE1(J,K,M)
170    Continue
180    Continue
c
c calculo das concentracoes externas para os pontos de colocacao
c externos.
c
      Do 200 J = 1, NC
        Do 190 I = 2, N + 1
          CE2(J,I,M) = CE2(J,I,M) + (A(1,I)-A(1,N+2)*A(N+2,I)/
          * A(N+2,N+2))*CE2(J,I,M)
          CE2(J,N+2,M) = CE2(J,N+2,M) + A(N+2,I) * CE2(J,I,M)
190    Continue
c
c          calculo da concentracao de entrada de qualquer secao
c          antes de ocorrer a mistura com a alimentacao ou o
c          eluente (quando for o caso).
c
      If (M.eq.IPOS1) then
        CEF = CEDEAD(J,NTD)
        INRPTD = INRPTD+1
        If (INRPTD.eq.NRPTD) then
          INRPTD = 0
          Do 191 INTD = NTD, 2, -1
            CEDEAD(J,INTD) = CEDEAD(J,INTD-1)
191    Continue
          CEDEAD(J,1) = CE1(J,N+2,IPOS2)
        Endif
      Else
        CEF = CE1(J,N+2,MANT)
      Endif
c
c controle da entrada de eluente
c
      If (M.eq.1) then
        CEF = (CEF*ZONA4+CELUEN(J)*ELUENT)/(ZONA4+ELUENT)

```

```

      End If
c
c controle da entrada de alimentacao
c
      If (M.eq.INZON3) then
        CEF = (CEF*ZONA2+CFEED(J)*FEED)/(ZONA2+FEED)
      End If
c
c calculo das concentracoes de inicio e final de cada leite
c
      PEC = PE *FPEZ/FDLZ
      FAT4 = A(N+2,N+2) / (A(N+2,N+2)*(PEC-A(1,1))+A(1,N+2)*A(N+2,1))
      CE2(J,I,M) = (CE2(J,I,M)+PEC*CEF) * FAT4
      CE2(J,N+2,M) = (-CE2(J,N+2,M)-A(N+2,1)*CE2(J,I,M)) / A(N+2,N+2)
c
c controle da retirada de refinado
c
      If (M.eq.INZON4) then
        If (M.eq.IPOS1) Then
          CRAF(J) = CEDEAD(J,NTD) + CRAF(J)
          CRRAF(J) = CEDEAD(J,NTD) + CRRAF(J)
        Else
          CRAF(J) = CE2(J,N+2,M-1)+ CRAF(J)
          CRRAF(J) = CE2(J,N+2,M-1)+ CRRAF(J)
        End If
      End If
c
c controle da retirada de extrato
c
      If (M.eq.INZON2) then
        If (M.eq.IPOS1) Then
          CEXT(J) = CEDEAD(J,NTD) + CEXT(J)
          CEEXT(J) = CEDEAD(J,NTD) + CEEXT(J)
        Else
          CEXT(J) = CE2(J,N+2,M-1)+CEXT(J)
          CEEXT(J) = CE2(J,N+2,M-1)+CEEXT(J)
        End If
      End If
200 Continue
c
c rotina de substituicao das concentracoes negativas calculadas
c por concentracoes correspondentes do passo anterior do tempo
c de modo a se evitar os valores negativos do calculo por colocacao
c ortogonal.
c
      Do 220 J = 1, NC

```

```

      Do 210 K = 1, N + 2
      If (CE2(J,K,M).LT.0) CE2(J,K,M) = CE1(J,K,M)
210  Continue
220  Continue
c
c calculo das concentracoes internas
c
      Do 290 K = 1, N + 2
      S = 1
      Do 230 L = 1, NC
      S = S + XK(L) * CII(L,K,M)
230  Continue
      Do 250 J = 1, NC
      Do 240 L = 1, NC
      ZI(J,L) = -XK(J) * XK(L) * CII(J,K,M) / (S**2*XT)
      If (L.EQ.J) Then
      ZI(J,L) = ZI(J,L) + (FAT2/TAUI(J)+XK(J)/S) / XT
      End If
240  Continue
      ZI(J,NC+1) = FAT3 / TAUI(J) * XNU(J) * FNUZ
      * (CE1(J,K,M)-CII(J,K,M))
250  Continue
      Do 270 L = 1, NC + 1
      K1 = (L-1) * NC
      Do 260 J = 1, NC
      K1 = K1 + 1
      C(K1) = ZI(J,L)
260  Continue
270  Continue
      Call MATIN(C,NC,1)
      K1 = NC * NC
      Do 280 J = 1, NC
      K1 = K1 + 1
      CI2(J,K,M) = C(K1) + CII(J,K,M)
280  Continue
290  Continue
315  Continue
c
c controle para finalizacao do programa
c
      Do 370 While (ICONT.ne.NCICLO)
c
c os blocos a seguir so serao executados se o tempo de operacao
c ou o estado estacionario NAO tiver sido alcancado. Caso contrario
c o processamento vai direto ao endereco 380 e finaliza
c o programa

```

```

c
c teste para impressao dos resultados intermediarios
c
      If ((IPR.EQ.NW).and.(INPER.eq.NPERIO)) Then
      IPR = 0
c
c calculo das concentracoes totais de saida de cada leite
c em % massica
c
      Do 317 M=1, NSEC
      CETOTAL(M) = 0
      Do 316 I=1, NC
      CETOTAL(M) = CETOTAL(M) + CE2(I,N+2,M)*PM(I)/ROL/10
316  Continue
317  Continue
c
c calculo das concentracoes em % massa e da pureza e recuperacao
c de extrato e refinado para impressao
c
      Do 320 J=1, NC
      CRAF(J) = CRAF(J)/NPERIO
      CEXT(J) = CEXT(J)/NPERIO
320  Continue
      SOMAR = 0
      SOMAX = 0
      Do 324 I = 1, NC
      CRAF(I) = CRAF(I)*PM(I)/ROL/10
      SOMAR = SOMAR + CRAF(I)
      CEXT(I) = CEXT(I)*PM(I)/ROL/10
      SOMAX = SOMAX + CEXT(I)
324  Continue
      Do 325 I = 1, NC
      CRAF(I) = CRAF(I)*100/SOMAR
      CEXT(I) = CEXT(I)*100/SOMAX
325  Continue
      SOMAR = 0
      SOMAX = 0
      SOMARX = 0
      SOMAXR = 0
      Do 326 I = 1, NCEXT
      SOMAX = SOMAX + CEXT(I)
      SOMARX = SOMARX + CRAF(I)
326  Continue
      If (SOMAX.EQ.0) Then
      SOMAX = 1.0 e-10
      End If

```

```

    RECX = SOMAX*EXTRAT/FEEDX/FEED*100
    Do 327 I = NCEXT+1,NCEXT+NCRAF
        SOMAR = SOMAR + CRAF(I)
        SOMAXR = SOMAXR + CEXT(I)
327    Continue
    If (SOMAR.EQ.0) Then
        SOMAR = 1.0 e-10
    End If
    RECR = SOMAR*RAFIN/FEEDR/FEED*100
    PURX = SOMAX/(SOMAX+SOMAXR)*100
    PURR = SOMAR/(SOMARX+SOMAR)*100
    RECTR = SOMAR/FEEDR*100*((FEEDR*SOMAX-SOMAXR*FEEDX)
    *      /(SOMAR*SOMAX-SOMAXR*SOMARX))
    RECTX = -SOMARX/FEEDX*100*((FEEDR*SOMAX-SOMAXR*FEEDX)
    *      /(SOMAR*SOMAX-SOMAXR*SOMARX)) + 100
c
c dimensionalizacao do tempo e impressao dos resultados intermediarios
c
    T3 = T * XL ** 2 / DL/60
    ITOPTELA = ITOPTELA + 1
    If (ITOPTELA.EQ.20) Then
        ITOPTELA = 0
        Write (*,6100)
        Write (*,6200)
        Write (*,6300)
        Write (*,6350)
    End If
    Write (*,6400) T3, PURX, RECX, RECTX, PURR, RECR, RECTR
    Write (8,6000) T3, PURX, RECX, RECTX,(CEXT(J),J = 1,NC)
    Write (10,6000) T3, PURR, RECR,RECTR,(CRAF(J),J = 1,NC)
        Write (12,6000) T3,(CETOTAL(M),M = 1,NSEC)
    If (KPER.eq.NSEC) Then
c
c calculo das concentracoes em % massa e da pureza e recuperacao
c de extrato e refinado medias do ciclo para impressao
c
        Do 330 J=1, NC
            CRAF(J) = CRRAF(J)/NPERIO/NSEC
            CEXT(J) = CEEXT(J)/NPERIO/NSEC
330        Continue
        SOMAR = 0
        SOMAX = 0
        Do 334 I = 1, NC
            CRAF(I) = CRAF(I)*PM(I)/ROL/10
            SOMAR = SOMAR + CRAF(I)
            CEXT(I) = CEXT(I)*PM(I)/ROL/10
            SOMAX = SOMAX + CEXT(I)
334        Continue
        Do 335 I = 1, NC
            CRAF(I) = CRAF(I)*100/SOMAR
            CEXT(I) = CEXT(I)*100/SOMAX
335        Continue
        SOMAR = 0
        SOMAX = 0
        SOMARX = 0
        SOMAXR = 0
        Do 336 I = 1, NCEXT
            SOMAX = SOMAX + CEXT(I)
            SOMARX = SOMARX + CRAF(I)
336        Continue
        RECX = SOMAX*EXTRAT/FEEDX/FEED*100
        Do 337 I = NCEXT+1,NCEXT+NCRAF
            SOMAR = SOMAR + CRAF(I)
            SOMAXR = SOMAXR + CEXT(I)
337        Continue
        RECR = SOMAR*RAFIN/FEEDR/FEED*100
        PURX = SOMAX/(SOMAX+SOMAXR)*100
        PURR = SOMAR/(SOMARX+SOMAR)*100
        RECTR = SOMAR/FEEDR*100*((FEEDR*SOMAX-SOMAXR*FEEDX)
        *      /(SOMAR*SOMAX-SOMAXR*SOMARX))
        RECTX = -SOMARX/FEEDX*100*((FEEDR*SOMAX-SOMAXR*FEEDX)
        *      /(SOMAR*SOMAX-SOMAXR*SOMARX)) + 100
        Write (*,6450)
        Write (*,6400) T3, PURX, RECX, RECTX, PURR, RECR, RECTR
        Write (*,6500)
        Write (8,6450)
        Write (8,6000) T3, PURX, RECX, RECTX,(CEXT(J),J = 1,NC)
        Write (8,6500)
        Write (10,6450)
        Write (10,6000) T3, PURR, RECR,RECTR,(CRAF(J),J = 1,NC)
        Write (10,6500)
    End If
    End If
c
c calculo do perfil de concentracoes no tempo de meio periodo
c
    If (INPER.eq.(NPERIO/2))Then
        Do 341 J=1, NC
            Do 340 M=1, NSEC
                CEPERF(J,M)=CE2(J,N+2,M)*PM(J)/ROL/10
340            Continue
341        Continue

```

```

c
c impressao dos resultados do perfil de concentracoes no meio periodo
c
  Write (11,5700) (COMP(I),I = 1,NC)
  Do 342 M=1,NSEC
    Write (11,5750) M,(CEPERF(I,M), I=1,NC)
342  Continue
  Endif
c
c atualizacao das concentracoes interna e externa no tempo
c
  If (INPER.eq.NPERIO) then
    Do 360 J = 1, NC
      Do 359 K = 1, N + 2
        Do 358 M=1, NSEC-1
          CE1(J,K,M) = CE2(J,K,M+1)
          CI1(J,K,M) = CI2(J,K,M+1)
358  Continue
          CE1(J,K,NSEC) = CE2(J,K,1)
          CI1(J,K,NSEC) = CI2(J,K,1)
359  Continue
360  Continue
        Else
          Do 363 J = 1, NC
            Do 362 K = 1, N + 2
              Do 361 M=1, NSEC
                CE1(J,K,M) = CE2(J,K,M)
                CI1(J,K,M) = CI2(J,K,M)
361  Continue
362  Continue
363  Continue
            Endif
          Endif
        Endif
      Endif
    Endif
  Endif
c
c verificacao da condicao de final de periodo
c calculo do proximo passo no tempo
c verificacao da condicao de final de ciclo
c
  If (INPER.eq.NPERIO) then
    If (IPOSE.eq.NSEC) then
      IPOSE = 1
    Else
      IPOSE = IPOSE + 1
    End If
    T = T + XT
    ICONT = ICONT + 1
    If (KPER.eq.NSEC) Then
      Go To 126
    End If
    KPER = KPER + 1
    Go To 128
  End If
c
c calculo do proximo passo no tempo
c
  INPER = INPER + 1
  T = T + XT
  Go To 130
370 End Do
c
c alcançado o tempo final.
c
380 Continue
c
c impressao dos resultados finais de concentracoes internas e externas
c em arquivo para posterior leitura como valores iniciais
c
  Do 430 I = 1, NC
    Do 425 M=1,NSEC
      Write (7,5800) (CE1(I,J,M),J = 1,N+2)
425  Continue
    430 Continue
    Do 436 I = 1, NC
      Do 435 M=1,NSEC
        Write (7,5800) (CI1(I,J,M),J = 1,N+2)
435  Continue
      436 Continue
      Do 437 INTD=1, NTD
        Write (7,5800) (CEDEAD(I,INTD),I = 1,NC)
437 Continue
      440 Continue
    End Do
  End Do
c
c impressao dos resultados finais do perfil de concentracoes no meio periodo
c
  Write (11,5700) (COMP(I),I = 1,NC)
  Do 441 M=1,NSEC
    Write (11,5750) M,(CEPERF(I,M), I=1,NC)
441  Continue
  Stop
c
c formatos de impressao
c
5700 Format (5X,'Leito',1X,8(A20))

```

```
5750 Format (12X,I2,8(1X,E9.4))
5800 Format (20(E11.4,1X))
5900 Format (A60)
6000 Format (E9.4,10(1X,E9.4))
6100 Format (63(' '),5X,'PROGRAMA DE SIMULACAO DE UNIDADE DE',1X,
*'ADSORCAO EM',/,5X,'LEITO MOVEL SIMULADO
* COM ZONA MORTA',/,63(' '))
6200 Format (5X,'TEMPO(min)',10X,'EXTRATO',16X,'RAFINADO')
6300 Format (20X,'PUREZA',3X,'RECUPERACAO',3X,'PUREZA',3X,
* 'RECUPERACAO')
6350 Format (20X,'%MASSA',3X,'MED. TEOR.',3X,'%MASSA',3X,
* 'MED. TEOR.',/,63(' '))
6400 Format (5X,F9.2,5X,3(1X,F6.2),2X,3(1X,F6.2))
6450 Format (25(' '), 'MEDIA NO CICLO',24(' '))
6500 Format (63(' '))
End
```


B3. LEITO MÓVEL SIMULADO COM ZONA MORTA E ATRASO

Listagens dos Programas

cc

c
c PROGRAMA PARA SIMULACAO DO COMPORTAMENTO MULTICOMPONENTE,
c TRANSIENTE E ESTACIONARIO, DE UMA UNIDADE DE ADSORCAO
c EM LEITO MOVEL SIMULADO COM ZONA MORTA E ATRASO.
c
c PROGRAMA ELABORADO POR SÉRGIO BELLO NEVES
c
c PREMISSAS ADOTADAS:
c 1. NUMERO MAXIMO DE 24 LEITOS DE ADSORVENTE.
c 2. NUMERO MAXIMO DE 6 COMPONENTES.
c 3. DENSIDADE DE LIQUIDO CONSTANTE, INDEPENDENTE DA
c CONCENTRACAO. ISTO SIGNIFICA QUE O BALANCO VOLUMETRICO
c DAS CORRENTES DE ENTRADA E SAIDA FECHA.
c 4. CONSIDERADO NO CALCULO O VOLUME MORTO DA LINHA DE
c SUCCAO E DESCARGA DAS BOMBAS DE CIRCULACAO.
c 5. CONSIDERADO NO CALCULO O ATRASO NAS MUDANCAS DE
c SECAO DAS CORRENTES DE ENTRADA E SAIDA, APOS PASSAREM
c PELO VOLUME MORTO, USADO PELA UNIDADE LICOSEP.
c 6. MODELAGEM DO LEITO DE ADSORCAO USANDO PARA A DESCRICAO
c DO EQUILIBRIO A ISOTERMA DE LANGMUIR MULTICOMPONENTE
c E PARA AS RESISTENCIAS AA TRANSFERENCIA DE MASSA UM
c MODELO AGRUPADO COM RESISTENCIAS INTRA E EXTRAPARTICULAR
c DE ACORDO COM AS REFERENCIAS 2 E 3.
c 7. SOLUCAO DAS EQUACOES DIFERENCIAIS PARCIAIS POR COLOCACAO
c ORTOGONAL, COM SUBSTITUICAO DOS VALORES NEGATIVOS DE
c CONCENTRACOES EXTERNAS PELO VALOR NO TEMPO ANTERIOR (REF 1).
c 8. SOLUCAO DAS EQUACOES DIFERENCIAIS ORDINARIAS NO TEMPO
c POR DIFERENCAS FINITAS.

c referencias :

- c
c 1. Solution of Differential Equation Models
c by Polynomial Approximation - John Villadsen &
c Michael L. Michelsen - Prentice Hall, Inc.
c Englewood Cliffs, New Jersey 07632 - 1978 - Sec 4.1
c
c 2. Santacesaria, Elio et al. "Separation of Xylenes on
c Y Zeolites. 2. Breakthrough Curves and Their Interpretation"
c I&EC PROCESS DESIGN & DEVELOPMENT, 1982, 21, 446.
c
c
c 3. Neves, S.B., "Adsorcao Liquido-Solido: Estudo Experimental
c e Modelagem de um Leito Fixo Multicomponente". 1995, UFBA,
c Dissertacao de Mestrado.
c

c lista das variaveis principais do programa:

c
c
c n,nn = numero de pontos de colocacao internos
c nc,nn= numero de componentes. Atraves da instrucao parameter eh
c dado
c um valor inicial para efeito de dimensionamento das
c matrizes.
c Posteriormente o programa le o numero de componentes reais.
c nnext = numero de componentes que devem ser considerados como
c extrato. Devem ser os primeiros na ordem dos componentes.
c ncraf = numero de componentes que devem ser considerados como
c refinado. Devem seguir os do extrato na ordem dos componentes.
c xke = coeficiente externo de transferencia de massa entre o seio
c da fase liquida externa e a parede externa do pellet, na vazao
c da zona 1, cm/s.
c ftre= fator exponencial do no. de Reynolds para calculo do
c coeficiente externo de transferencia de massa, para efeito de
c correcao do xke para a vazao de cada zona.
c xki = coeficiente de transferencia de massa no interior dos
c poros do pellet, cm/s.
c visc = viscosidade do liquido, cp.
c rol = densidade do liquido, g/cm3.
c ros = densidade do seio do solido adsorvente, g/l.
c xk = constante de equilibrio de adsorcao, l/mol.
c tau = concentracao do componente na fase solida, mol/g.
c tau1 = capacidade maxima do adsorvente por componente, mol/g.
c pm = peso molecular por componente, g/gmol.
c ei = porosidade da partícula adsorvente.
c rp = raio da partícula adsorvente, cm.
c ee = fracao de vazios da coluna.
c xl = comprimento de um leito, cm.
c dleito= diametro interno de um leito, cm.
c z = vetor posicao axial na coluna. Adimensional na leitura
c e durante o processamento. Na saida do programa eh
c convertido para posicao dimensional em cm.
c feed = vazao volumetrica de alimentacao, cm3/min.
c rafin = vazao volumetrica de refinado, cm3/min.
c eluent= vazao volumetrica de eluente, cm3/min.
c extrat= vazao volumetrica de extrato, cm3/min.
c period= tempo de duracao de um periodo de operacao no leito
c movel simulado, isto eh, tempo para uma mudanca de
c leito, s.
c zona1 = vazao volumetrica da zona 1, zona de dessorcao do(s)
c componente(s) do extrato, cm3/min.
c zona2 = vazao volumetrica da zona 2, zona de dessorcao do(s)

c	componente(s) do refinado, cm ³ /min.	c cef	= concentrações da corrente de entrada do leite, antes da
c zona3	= vazão volumétrica da zona 3, zona de adsorção do(s)	c	mistura com carga ou eluente, quando for o caso, mol/l.
c	componente(s) do extrato, cm ³ /min.	c cfeed	= concentrações da carga, % massa.
c zona4	= vazão volumétrica da zona 4, zona de adsorção do(s)	c celuen	= concentrações do eluente, % massa.
c	componente(s) do refinado, cm ³ /min.	c craf	= concentrações do refinado, % massa.
c zonam	= média aritmética das vazões das zonas 1 a 4, cm ³ /min.	c cext	= concentrações do extrato, % massa.
c nzon1	= número de leitos na zona 1.	c cefmax	= concentração do componente em maior quantidade na carga.
c nzon2	= número de leitos na zona 2.	c ceadad	= perfil de composições da zona morta. É uma matriz de nc
c nzon3	= número de leitos na zona 3.	c	linhas e até 30 colunas. mol/l.
c nzon4	= número de leitos na zona 4.	c t	= tempo, s.
c nsec	= número de leitos totais.	c tf	= tempo final, s.
c inzon1	= numeração do leito inicial e final, respectivamente, da	c nt	= número de passos de integração no tempo a serem efetuados.
c nnzon1	zona 1. Variáveis semelhantes também foram definidas	c nperio	= número de passos de integração no tempo em um período de
c	para as demais zonas.	c	mudança de posição das alimentações e retiradas, s.
c u	= velocidade média nos leitos, calculada como a vazão média	c inper	= índice do número de passos de integração no tempo em um
c	das zonas 1 a 4 (zonam) dividida pela área de secagem	c	período.
c	transversal do leito. É usada para o cálculo do	c itdr	= índices que controlam se já houve atraso das correntes
c	coeficiente de dispersão axial dl. cm/s.	c itde	de refinado, eluente, extrato e alimentação,
c vdead	= volume morto das linhas de sucção e descarga das bombas de	c	respectivamente,
c	circulação, cm ³ .	c itdx	no ciclo em processamento.
c ipose	= posição do leito real de entrada de eluente, contada a	c itdf	
c	partir da descarga das bombas de circulação, no início	c itd	= índice que controla se existe alguma alimentação ou retirada
c	do tempo de corrida.	c	na zona morta no início do ciclo, condição em que NAO deve
c ipos1	= variável que dá a posição da secagem de leito móvel	c	haver o atraso na mudança da secagem.
c	simulado que deve ser alimentada pela zona morta.	c kper	= índice que controla o número de períodos dentro de um
c ipos2	= variável que dá a posição da secagem de leito móvel	c	ciclo.
c	simulado que deve alimentar a zona morta.	c ntd	= número de posições de concentração de cada componente
c xt	= passo de integração no tempo, s.	c	na matriz que define a zona morta (ceadad).
c cel	= concentrações do fluido externo no tempo t, mol/l.	c nrptd	= número de vezes que cada ponto de concentração da matriz
c	Esta variável é um vetor tridimensional de nc linhas,	c	ceadad deve ser alimentado ao leito, antes de ser substituído
c	(n+2) colunas verticais e nsec colunas horizontais.	c	pelo próximo ponto desta matriz.
c	Durante o processamento assume valores adimensionais.	c ninic	= número de integrações no tempo antes de iniciar a impressão
c ce2	= concentrações do fluido externo no tempo (t+xt), mol/l.	c	de resultados intermediários.
c	Esta variável é um vetor tridimensional de nc linhas,	c nw	= número de períodos antes da próxima impressão de resultados.
c	(n+2) colunas verticais e nsec colunas horizontais.	c pe	= número de Peclet, $Pe = x_l \cdot u / ce \cdot dl$.
c	Durante o processamento assume valores adimensionais,	c nu	= número de Nusselt, $Nu = x_{kl} \cdot x_l^{**2} / \tau_p \cdot dl$.
c	sendo colocada na forma dimensional para impressão.	c fnuz1	= fatores de correção do número de Nusselt para as
c ci1	= concentrações do fluido interno no tempo t, mol/l.	c	diferentes
c	Esta variável é um vetor tridimensional de nc linhas,	c fnuz2	vazões de zona 1, zona 2, zona 3 e zona 4,
c	(n+2) colunas verticais e nsec colunas horizontais.	c	respectivamente.
c	Durante o processamento assume valores adimensionais.	c fnuz3	
c ci2	= concentrações do fluido interno no tempo (t+xt), mol/l.	c fnuz4	
c	Esta variável é um vetor tridimensional de nc linhas,	c xkl	= coeficiente global de transferência de massa, calculado a
c	(n+2) colunas verticais e nsec colunas horizontais.	c	partir dos coeficientes externo e interno:
c	Durante o processamento assume valores adimensionais,	c	$1/x_{kl} = 1/x_{ke} + 1/(x_{ki} \cdot ci)$.
c	sendo colocada na forma dimensional para impressão.	c dl	= coeficiente de dispersão axial na vazão média das zonas,

```

c      cm2/s.
c dlint = parametro intermediario para o calculo do dl.
c a      = matriz dos coeficiente para a primeira derivada em z
c b      = matriz dos coeficiente para a segunda derivada em z
c fat1   = valores intermediarios para o calculo.
c fat2   = "      "      "      "      "
c fat3   = "      "      "      "      "
c fat4   = "      "      "      "      "
c comp   = vetor de caracteres com o nome dos componentes
c zi     = matriz dos coeficientes do sistema de equacoes para calculo
c         das concentracoes internas, com dimensao (nc, nc+1)
c c      = vetor unidimensional que contem os coeficientes das equacoes
c         de cada componente para a concentracao no interior dos
c         poros.
c         Sao os mesmos valores da matriz zi arrumados em um vetor, por
c         colunas, de acordo com os requisitos da subrotina MATIN.
c s      = termo em somatorio na eq. 17/18. s=somatorio para todos os
c         componentes de (xk(l)*cefm*ci1(l,k))
c icont  = variavel de controle do numero de passos de integracao no
c         tempo, para finalizacao do programa.
c inic   = variavel de controle do inicio de impressao de resultados
c         intermediarios.
c ipr    = variavel de controle do numero de passos de integracao no
c         tempo, antes de cada impressao de resultados.
c soma   = termo em somatorio da equacao para o calculo das
c         concentracoes
c         na fase solida. soma=somatorio para todos os componentes de
c         xk(l)*ci2(l,k)
c impi   = variaveis de controle para impressao de no maximo cinco
c         colunas de resultados por vez
c alfa   = parametros do polinomio de jacobi para uso em colocacao
c         ortogonal
c
c
c subrotina chamada:
c
c
c MATIN : solucao de sistemas de equacoes lineares
c
c
c
c dimensionamento das matrizes e vetores
c
c      Implicit Real*8 (A-H,O-Z)
c      Parameter (NNC = 8, NN = 8, NNSEC=24, NNNTD=1000, PI=3.14159265)
c      Dimension XKE(NNC), XKI(NNC), XK(NNC), TAUJ(NNC)

```

```

Dimension CFEED(NNC), CELUEN(NNC)
Dimension CRAF(NNC), CEXT(NNC), CRRAF(NNC), CEEXT(NNC)
Dimension CE1(NNC,NN+2,NNSEC), CE2(NNC,NN+2,NNSEC)
Dimension CI1(NNC,NN+2,NNSEC), CI2(NNC,NN+2,NNSEC)
Dimension CEDEAD(NNC,NNNTD)
Dimension CEPERF(NNC,NNSEC), CETOTAL(NNSEC)
Dimension A(NN+2,NN+2), B(NN+2,NN+2), Z(NN+2)
Dimension XNU(NNC), PM(NNC)
Dimension ZI(NNC,NNC+1), C(NNC*(NNC+1))
Character COMP(NNC)*20
Character TITULO*60
c
c abertura de arquivos
c
c entrada de dados gerais
c
c      Open (Unit=1,File='licosep1.dat')
c      Open (Unit=2,File='licosep2.dat')
c
c entrada dos perfis de concentracao externa e interna
c iniciais ao longo da coluna
c
c      Open (Unit=3,File='perfinic.dat')
c
c entrada das raizes e das derivadas (primeira e segunda)
c do polinomio para uso na tecnica de colocacao ortogonal.
c
c      Open (Unit=4,File='colort.dat')
c
c arquivos de saida respectivamente:
c concentracoes internas e externas para posterior leitura
c concentracoes,pureza e recuperacoes de extrato e refinado
c
c      Open (Unit=7,File='perfinat.dat')
c      Open (Unit=8,File='extraat.dat')
c      Open (Unit=10,File='rafinaat.dat')
c      Open (Unit=11,File='perfmeat.dat')
c      Open (Unit=12,File='cetotat.dat')
c
c leitura das caracteristicas fisicas, fisico-quimicas e
c numericas do sistema
c
c      Read (2, '(A60)') TITULO
c      Read (2, *) NC, NCEXT, NCRAF
c      Read (2, *) NZON1, NZON2, NZON3, NZON4
c      Read (2, *) ROL, VISC, FTREKE, CTEDL

```

```

Read (2,*) ROS, EI, RP, EE
Read (2,*) XL, DLEITO, ICZERO, VDEAD, NNTD
Do 10 I = 1, NC
  Read (2,*(A20)) COMP(I)
  Read (2,*) PM(I), XKE(I), XKI(I), XK(I), TAU(I)
10 Continue
  Read (2,*) NCICLO, NW, XT
c
c leitura dos dados de processo do sistema:
c
  Read (1,*(A60)) TITULO
  Read (1,*) FEED, ELUENT, RAFIN, ZONA1, PERIOD
  Read (1,*) IPOSE
  Do 11 I = 1, NC
    Read (1,*(A20)) COMP(I)
    Read (1,*) CFEED(I), CELUEN(I)
11 Continue
c
c calculo das vazoes das zonas por balanço volumetrico
c e do numero total de secoes
c
  ZONA4 = ZONA1 - ELUENT
  ZONA3 = ZONA4 + RAFIN
  ZONA2 = ZONA3 - FEED
  EXTRAT = ZONA1 - ZONA2
  ZONAM = (ZONA1+ZONA2+ZONA3+ZONA4)/4
  NSEC = NZON1+NZON2+NZON3+NZON4
c
c calculo do numero de divisoes da zona morta
c
  TD = VDEAD/ZONAM*60
  If (TD.ge.0.5*PERIOD) Then
    Write (*,6100)
    Write (*,6600)
    Go to 440
  End If
  NTD = INT(TD/XT)
  NRPTD = INT((NTD-1)/NNTD+1)
  NTD = INT(NTD/NRPTD+0.5)
  NTTD = NTD*NRPTD
c
c leitura das raizes e das derivadas (primeira e segunda)
c do polinomio para uso na tecnica de colocacao ortogonal.
c
  Read (4,*) N, ALFA, BETA
  Read (4,*) (Z(I),I = 1,N+2)

```

```

Do 20 I = 1, N + 2
  Read (4,*) (A(I,J),J = 1,N+2)
20 Continue
  Do 30 I = 1, N + 2
    Read (4,*) (B(I,J),J = 1,N+2)
30 Continue
c
c impressao dos dados de entrada
c
  Write (8,5900) TITULO
  Write (8,*) NC, NCEXT, NCRAF
  Write (8,*) NZON1, NZON2, NZON3, NZON4
  Write (8,*) ROL, VISC, FTREKE
  Write (8,*) ROS, EI, RP, EE
  Write (8,*) XL, DLEITO, VDEAD
  Do 65 I = 1, NC
    Write (8,*(A20)) COMP(I)
    Write (8,*) PM(I), XKE(I), XKI(I), XK(I), TAU(I)
65 Continue
  Write (8,*) NCICLO, NW, XT
  Write (8,5900) TITULO
  Write (8,*) FEED, ELUENT, RAFIN, ZONA1, PERIOD
  Write (8,*) IPOSE
  Do 66 I = 1, NC
    Write (8,*(A20)) COMP(I)
    Write (8,*) CFEED(I), CELUEN(I)
66 Continue
  Write (8,*) N, ALFA, BETA
c
  Write (10,5900) TITULO
  Write (10,*) NC, NCEXT, NCRAF
  Write (10,*) NZON1, NZON2, NZON3, NZON4
  Write (10,*) ROL, VISC, FTREKE
  Write (10,*) ROS, EI, RP, EE
  Write (10,*) XL, DLEITO, VDEAD
  Do 67 I = 1, NC
    Write (10,*(A20)) COMP(I)
    Write (10,*) PM(I), XKE(I), XKI(I), XK(I), TAU(I)
67 Continue
  Write (10,*) NCICLO, NW, XT
  Write (10,5900) TITULO
  Write (10,*) FEED, ELUENT, RAFIN, ZONA1, PERIOD
  Write (10,*) IPOSE
  Do 68 I = 1, NC
    Write (10,*(A20)) COMP(I)
    Write (10,*) CFEED(I), CELUEN(I)

```

```

68 Continue
  Write (10,*) N, ALFA, BETA
c
c calculo das vazoes de extrato e refinado na alimentacao
c para efeito de se calcular as recuperacoes
c
  FEEDR = 0
  FEEDX = 0
  Do 69 I = 1, NCEXT
    FEEDX = FEEDX + CFEED(I)
69 Continue
  Do 70 I = NCEXT+1, NCEXT+NCRAF
    FEEDR = FEEDR + CFEED(I)
70 Continue
c
c calculo das concentracoes de alimentacao e eluente em
c g/mol
c
  Do 80 I = 1, NC
    CFEED(I) = CFEED(I)*ROL*10/PM(I)
    CELUEN(I) = CELUEN(I)*ROL*10/PM(I)
80 Continue
c
c Definicao dos perfis de concentracao externa e interna
c iniciais ao longo da coluna.
c Os perfis iniciais podem ser lidos de um arquivo criado
c em rodada anterior do proprio programa (ICZERO = 1).
c Alternativamente, podem ser calculados considerando
c como perfil inicial a concentracao de dessorvente
c (ICZERO = 0).
c
  If (ICZERO.eq.1) Then
c leitura dos perfis de concentracao externa e interna
c iniciais ao longo da coluna.
c obs.: 1)concentracoes externas e internas em g/mol
c       2)as concentracoes lidas referem-se ao leito
c       simulado e nao ao real. Assim, o primeiro leito
c       deve ser o de alimentacao inicial de eluente,
c       e NAO o de descarga das bombas de circulacao.
c
  Do 83 I = 1, NC
    Do 82 M=1, NSEC
      Read (3,*) (CE1(I,J,M),J = 1,N+2)
82 Continue
83 Continue
  Do 85 I = 1, NC

```

```

  Do 84 M=1, NSEC
    Read (3,*) (CH1(I,J,M),J = 1,N+2)
84 Continue
85 Continue
  Do 86 INTD=1, NTD
    Read (3,*) (CEDEAD(I,INTD),I = 1,NC)
86 Continue
  Else
    Do 93 I = 1, NC
      Do 92 J = 1, N+2
        Do 91 M = 1, NSEC
          CE1(I,J,M) = CELUEN(I)
          CH1(I,J,M) = CELUEN(I)
91 Continue
92 Continue
93 Continue
  Endif
  Do 95 I = 1, NC
    Do 94 INTD = 1, INTD
      CEDEAD(I,INTD) = CELUEN(I)
94 Continue
95 Continue
c
c calculo do coeficiente de dispersao axial (dl),
c dos numeros adimensionais Pe e Nu e
c dos fatores de correcao do numero de Nusselt para as
c diferentes zonas
c
  U = ZONAM*4/(PI*DLEITO**2*60)
  DLINT = CTEDL+0.011*(200*RP*ROL*U/VISC/EE)**0.48
  DL = U*2*RP/DLINT
  PE = XL * DLINT / EE / (2*RP)
  Do 120 I = 1, NC
    XNU(I) = XL ** 2 / (RP*DL) / (1/XKI(I)/EI + 1/XKE(I))
120 Continue
  FNUZ1 = 1
  XKI1 = 1/XKI(I)/EI
  XKE1 = 1/XKE(I)
  XKL1 = 1/(XKI1 + XKE1)
  FNUZ2 = 1/XKL1/(XKI1+XKE1*(ZONA1/ZONA2)**FTREKE)
  FNUZ3 = 1/XKL1/(XKI1+XKE1*(ZONA1/ZONA3)**FTREKE)
  FNUZ4 = 1/XKL1/(XKI1+XKE1*(ZONA1/ZONA4)**FTREKE)
c
c inicializacao da variavel tempo (t)
c adimensionalizacao dos tempos e calculo do numero de passos
c de integracao no tempo

```

c inicializacao da variavel que controla as impressoes intermediarias
c e do tempo da primeira interacao.

c inicializacao da variavel que controla o numero de repeticoes das
c concentracoes do volume da zona morta (INRPTD).

```
c
  T3 = 0
  ICONT = 0
  NPERIO = PERIOD / XT
  XT1 = XT * DL / XL ** 2
  XT = XT1
  ITOPTELA = 19
  T = XT
  IPR = 0
  INRPTD = 0
```

c
c calculo dos indices de controle de inicio e final de cada zona

```
c
  INZON2 = NZON1+1
  NNZON2 = NZON1+NZON2
  INZON3 = NNZON2+1
  NNZON3 = NNZON2+NZON3
  INZON4 = NNZON3+1
```

c
c calculo dos valores fat1, fat2 e fat3, intermediarios
c para o calculo das concentracoes externa e interna no tempo

```
c
  FAT1 = -3 * (1-EE) / EE
  FAT2 = EI / (ROS*(1-EI))
  FAT3 = 3 / (ROS*(1-EI))
```

c
c Inicio de um ciclo : inicializacao das variaveis de inicio de ciclo

```
c
126 Continue
  Do 127 J = 1, NC
    CRRAF(J) = 0
    CEEXT(J) = 0
127 Continue
  KPER = 1
  ITDR = 0
  ITDE = 0
  ITDX = 0
  ITDF = 0
  ITD = 0
```

c
c Inicio de periodo : inicializacao das variaveis de inicio de periodo
c

```
128 Continue
  INPER = 1
  ITD = ITD + 1
  ICICLO = 0
  Do 129 J = 1, NC
    CRAF(J) = 0
    CEXT(J) = 0
```

```
129 Continue
  IPR = IPR + 1
  If (IPOSE.eq.1) then
    IPOS1 = 1
    IPOS2 = NSEC
  Else
    IPOS1 = NSEC+2-IPOSE
    IPOS2 = IPOS1-1
  End If
```

c
c loop de controle do calculo por secoes

```
c
130 Continue
  Do 315 M=1, NSEC
    If (M.eq.1) then
      MANT = NSEC
    else
      MANT = M-1
    end if
```

c
c selecao do fator para o calculo do numero de Nusselt, Peclet
c e coeficiente de dispersao axial apropriados
c para cada zona

```
c
  If (M.le.NZON1) Then
    FNUZ = FNUZ1
    FPEZ = ZONA1/ZONAM
  If (M.eq.NZON1) then
    If (((M.eq.IPOS2).or.(ITDX.ne.0)).and.(ITD.gt.1)) then
      If (INPER.lt.NTTD) Then
        FNUZ = FNUZ2
        FPEZ = ZONA2/ZONAM
      End If
    End If
  End If
  FDLZ = FPEZ*DLINT/((DLINT-CTEDL)*FPEZ**0.48+CTEDL)
  Else If (M.le.NNZON2) Then
    FNUZ = FNUZ2
    FPEZ = ZONA2/ZONAM
```

```

If (M.eq.NNZON2) then
  If (((M.eq.IPOS2).or.(ITDF.ne.0)).and.(ITD.gt.1)) then
    If (INPER.lt.NTTD) Then
      FNUZ = FNUZ3
      FPEZ = ZONA3/ZONAM
    End If
  End If
  FDLZ = FPEZ*DLINT/((DLINT-CTEDL)*FPEZ**0.48+CTEDL)
Else If (M.le.NNZON3) Then
  FNUZ = FNUZ3
  FPEZ = ZONA3/ZONAM
  If (M.eq.NNZON3) then
    If (((M.eq.IPOS2).or.(ITDR.ne.0)).and.(ITD.gt.1)) then
      If (INPER.lt.NTTD) Then
        FNUZ = FNUZ4
        FPEZ = ZONA4/ZONAM
      End If
    End If
    FDLZ = FPEZ*DLINT/((DLINT-CTEDL)*FPEZ**0.48+CTEDL)
  Else
    FNUZ = FNUZ4
    FPEZ = ZONA4/ZONAM
    If (M.eq.NSEC) then
      If (((M.eq.IPOS2).or.(ITDE.ne.0)).and.(ITD.gt.1)) then
        If (INPER.ge.NTTD) Then
          FNUZ = FNUZ1
          FPEZ = ZONA1/ZONAM
        End If
      End If
    End If
    FDLZ = FPEZ*DLINT/((DLINT-CTEDL)*FPEZ**0.48+CTEDL)
  End If
End If
c
c calculo das concentracoes externas para os pontos de colocacao
c externos.
c
Do 150 J = 1, NC
  Do 140 K = 1, N + 2
    CE2(J,K,M) = 0
    CI2(J,K,M) = 0
  140 Continue
  150 Continue
  Do 180 J = 1, NC
    Do 170 K = 2, N + 1

```

```

    Do 160 I = 1, N + 2
      CE2(J,K,M) = CE2(J,K,M) + (B(K,I)*FDLZ-PE*FPEZ*A(K,I))
      * CE1(J,I,M)
    160 Continue
    CE2(J,K,M) = (CE2(J,K,M)+FAT1*XNU(J) * FNUZ
      * (CE1(J,K,M)-CI1(J,K,M))) * XT + CE1(J,K,M)
    170 Continue
    180 Continue
  c
  c calculo das concentracoes externas para os pontos de colocacao
  c externos.
  c
  Do 200 J = 1, NC
    Do 190 I = 2, N + 1
      CE2(J,I,M) = CE2(J,I,M) + (A(1,I)-A(1,N+2)*A(N+2,I)/
        * A(N+2,N+2))*CE2(J,I,M)
      CE2(J,N+2,M) = CE2(J,N+2,M) + A(N+2,I) * CE2(J,I,M)
    190 Continue
  c
  c calculo da concentracao de entrada de qualquer secao
  c antes de ocorrer a mistura com a alimentacao ou o
  c eluente (quando for o caso).
  c
  If (M.eq.IPOS1) then
    CEF = CEDEAD(J,NTD)
    INRPTD = INRPTD+1
    If (INRPTD.eq.NRPTD) then
      INRPTD = 0
      Do 191 INTD = NTD, 2, -1
        CEDEAD(J,INTD) = CEDEAD(J,INTD-1)
      191 Continue
      CEDEAD(J,1) = CE1(J,N+2,IPOS2)
    Endif
  Else
    CEF = CE1(J,N+2,MANT)
  Endif
c
c controle da entrada de eluente
c
If (M.eq.1) then
  If (((M.eq.IPOS1).or.(ITDE.ne.0)).and.(ITD.gt.1)) then
    ITDE = 1
    If (INPER.ge.NTTD) Then
      CEF = (CEF*ZONA4+CELUEN(J)*ELUENT)/(ZONA4+ELUENT)
    End If
  Else

```

```

      CEF = (CEF*ZONA4+CELUEN(J)*ELUENT)/(ZONA4+ELUENT)
    End If
  End If
c
c controle da entrada de eluente no leito anterior (durante o
c atraso da zona morta)
c
  If (M.eq.NSEC) then
    If (((M.eq.IPOS2).or.(ITDE.ne.0)).and.(ITD.gt.1)) then
      If (INPER.lt.NTTD) Then
        CEF = (CEF*ZONA4+CELUEN(J)*ELUENT)/(ZONA4+ELUENT)
      End If
    End If
  End If
c
c controle da entrada de alimentacao
c
  If (M.eq.INZON3) then
    If (((M.eq.IPOS1).or.(ITDF.ne.0)).and.(ITD.gt.1)) then
      ITDF = 1
      If (INPER.ge.NTTD) Then
        CEF = (CEF*ZONA2+CFEED(J)*FEED)/(ZONA2+FEED)
      End If
    Else
      CEF = (CEF*ZONA2+CFEED(J)*FEED)/(ZONA2+FEED)
    End If
  End If
c
c controle da entrada de alimentacao no leito anterior (durante o
c atraso da zona morta)
c
  If (M.eq.NNZON2) then
    If (((M.eq.IPOS2).or.(ITDF.ne.0)).and.(ITD.gt.1)) then
      If (INPER.lt.NTTD) Then
        CEF = (CEF*ZONA2+CFEED(J)*FEED)/(ZONA2+FEED)
      End If
    End If
  End If
c
c calculo das concentracoes de inicio e final de cada leito
c
  PEC = PE *FPEZ/FDLZ
  FAT4 = A(N+2,N+2) / (A(N+2,N+2)*(PEC-A(1,1))+A(1,N+2)*A(N+2,1))
  CE2(J,1,M) = (CE2(J,1,M)+PEC*CEF) * FAT4
  CE2(J,N+2,M) = (-CE2(J,N+2,M)-A(N+2,1)*CE2(J,1,M)) / A(N+2,N+2)
c

```

```

c controle da retirada de refinado
c
  If (M.eq.INZON4) then
    If (((M.eq.IPOS1).or.(ITDR.ne.0)).and.(ITD.gt.1)) then
      ITDR = 1
      If (INPER.ge.NTTD) Then
        CRAF(J) = CEDEAD(J,NTD) + CRAF(J)
        CRRAF(J) = CEDEAD(J,NTD) + CRRAF(J)
      Else
        CRAF(J) = CE2(J,N+2,M-2) + CRAF(J)
        CRRAF(J) = CE2(J,N+2,M-2) + CRRAF(J)
      End If
    Else
      CRAF(J) = CE2(J,N+2,M-1) + CRAF(J)
      CRRAF(J) = CE2(J,N+2,M-1) + CRRAF(J)
    End If
  End If
c
c controle da retirada de extrato
c
  If (M.eq.INZON2) then
    If (((M.eq.IPOS1).or.(ITDX.ne.0)).and.(ITD.gt.1)) then
      ITDX = 1
      If (INPER.ge.NTTD) Then
        CEXT(J) = CEDEAD(J,NTD) + CEXT(J)
        CEEEXT(J) = CEDEAD(J,NTD) + CEEEXT(J)
      Else
        CEXT(J) = CE2(J,N+2,M-2) + CEXT(J)
        CEEEXT(J) = CE2(J,N+2,M-2) + CEEEXT(J)
      End If
    Else
      CEXT(J) = CE2(J,N+2,M-1) + CEXT(J)
      CEEEXT(J) = CE2(J,N+2,M-1) + CEEEXT(J)
    End If
  End If
  200 Continue
c
c rotina de substituicao das concentracoes negativas calculadas
c por concentracoes correspondentes do passo anterior do tempo
c de modo a se evitar os valores negativos do calculo por colocacao
c ortogonal.
c
  Do 220 J = 1, NC
    Do 210 K = 1, N + 2
      If (CE2(J,K,M).LT.0) CE2(J,K,M) = CE1(J,K,M)
    210 Continue
  End Do

```

```

220 Continue
c
c calculo das concentracoes internas
c
  Do 290 K = 1, N + 2
    S = 1
    Do 230 L = 1, NC
      S = S + XK(L) * CH(L,K,M)
230 Continue
    Do 250 J = 1, NC
      Do 240 L = 1, NC
        ZI(J,L) = -XK(J) * XK(L) * CH(J,K,M) / (S**2*XT)
        If (L.EQ.J) Then
          ZI(J,L) = ZI(J,L) + (FAT2/TAUI(J)+XK(J)/S) / XT
        End If
240 Continue
      ZI(J,NC+1) = FAT3 / TAUI(J) * XNU(J) * FNUZ
      * *(CE1(J,K,M)-CH(J,K,M))
250 Continue
      Do 270 L = 1, NC + 1
        K1 = (L-1) * NC
        Do 260 J = 1, NC
          K1 = K1 + 1
          C(K1) = ZI(J,L)
260 Continue
270 Continue
        Call MATIN(C,NC,1)
        K1 = NC * NC
        Do 280 J = 1, NC
          K1 = K1 + 1
          CI2(J,K,M) = C(K1) + CH(J,K,M)
280 Continue
290 Continue
315 Continue
c
c controle para finalizacao do programa
c
  Do 370 While (ICONT.ne.NCICLO)
c
c os blocos a seguir so serao executados se o tempo de operacao
c ou o estado estacionario NAO tiver sido alcancado. Caso contrario
c o processamento vai direto ao endereco 380 e finaliza
c o programa
c
c teste para impressao dos resultados intermediarios
c

```

```

  If ((KPER.NE.NSEC).or.(ICICLO.eq.1)) Then
    If ((IPR.eq.NW).and.(INPER.eq.NPERIO)) Then
      IPR = 0
c
c calculo das concentracoes totais de saida de cada leite
c em % massica
c
    Do 317 M=1, NSEC
      CETOTAL(M) = 0
      Do 316 I=1, NC
        CETOTAL(M) = CETOTAL(M) + CE2(I,N+2,M)*PM(I)/ROL/10
316 Continue
317 Continue
c
c calculo das concentracoes em % massa e da pureza e recuperacao
c de extrato e refinado para impressao
c
    If (KPER.ne.NSEC) Then
      Do 320 J=1, NC
        CRAF(J) = CRAF(J)/NPERIO
        CEXT(J) = CEXT(J)/NPERIO
320 Continue
      Else
        Do 321 J=1, NC
          CRAF(J) = CRAF(J)/(NPERIO+NRPTD*NTD)
          CEXT(J) = CEXT(J)/(NPERIO+NRPTD*NTD)
321 Continue
        End If
        SOMAR = 0
        SOMAX = 0
        Do 324 I = 1, NC
          CRAF(I) = CRAF(I)*PM(I)/ROL/10
          SOMAR = SOMAR + CRAF(I)
          CEXT(I) = CEXT(I)*PM(I)/ROL/10
          SOMAX = SOMAX + CEXT(I)
324 Continue
        Do 325 I = 1, NC
          CRAF(I) = CRAF(I)*100/SOMAR
          CEXT(I) = CEXT(I)*100/SOMAX
325 Continue
        SOMAR = 0
        SOMAX = 0
        SOMARX = 0
        SOMAXR = 0
        Do 326 I = 1, NCEXT
          SOMAX = SOMAX + CEXT(I)

```

```

SOMARX = SOMARX + CRAF(I)
326 Continue
If (SOMAX.EQ.0) Then
  SOMAX = 1.0 e-10
End If
RECX = SOMAX*EXTRAT/FEEDX/FEED*100
Do 327 I = NCEXT+1,NCEXT+NCRAF
  SOMAR = SOMAR + CRAF(I)
  SOMAXR = SOMAXR + CEXT(I)
327 Continue
If (SOMAR.EQ.0) Then
  SOMAR = 1.0 e-10
End If
RECR = SOMAR*RAFIN/FEEDR/FEED*100
PURX = SOMAX/(SOMAX+SOMAXR)*100
PURR = SOMAR/(SOMARX+SOMAR)*100
RECTR = SOMAR/FEEDR*100*((FEEDR*SOMAX-SOMAXR*FEEDX)
* / (SOMAR*SOMAX-SOMAXR*SOMARX))
RECTX = -SOMARX/FEEDX*100*((FEEDR*SOMAX-SOMAXR*FEEDX)
* / (SOMAR*SOMAX-SOMAXR*SOMARX)) + 100
c
c dimensionalizacao do tempo e impressao dos resultados intermediarios
c
T3 = T * XL ** 2 / DL/60
ITOPTELA = ITOPTELA + 1
If (ITOPTELA.EQ.20) Then
  ITOPTELA = 0
  Write (*,6100)
  Write (*,6200)
  Write (*,6300)
  Write (*,6350)
End If
Write (*,6400) T3, PURX, RECX, RECTX, PURR, RECR, RECTR
Write (8,6000) T3, PURX, RECX, RECTX,(CEXT(J),J = 1,NC)
Write (10,6000) T3, PURR, RECR,RECTR,(CRAF(J),J = 1,NC)
  Write (12,6000) T3,(CETOTAL(M),M = 1,NSEC)
If (KPER.eq.NSEC) Then
c
c calculo das concentracoes em % massa e da pureza e recuperacao
c de extrato e refinado medias do ciclo para impressao
c
Do 330 J=1, NC
  CRAF(J) = CRRAF(J)/(NPERIO+NRPTD*NTD)/NSEC
  CEXT(J) = CEEEXT(J)/(NPERIO+NRPTD*NTD)/NSEC
330 Continue
  SOMAR = 0

```

```

SOMAX = 0
Do 334 I = 1, NC
  CRAF(I) = CRAF(I)*PM(I)/ROL/10
  SOMAR = SOMAR + CRAF(I)
  CEXT(I) = CEXT(I)*PM(I)/ROL/10
  SOMAX = SOMAX + CEXT(I)
334 Continue
Do 335 I = 1, NC
  CRAF(I) = CRAF(I)*100/SOMAR
  CEXT(I) = CEXT(I)*100/SOMAX
335 Continue
SOMAR = 0
SOMAX = 0
SOMARX = 0
SOMAXR = 0
Do 336 I = 1, NCEXT
  SOMAX = SOMAX + CEXT(I)
  SOMARX = SOMARX + CRAF(I)
336 Continue
RECX = SOMAX*EXTRAT/FEEDX/FEED*100
Do 337 I = NCEXT+1,NCEXT+NCRAF
  SOMAR = SOMAR + CRAF(I)
  SOMAXR = SOMAXR + CEXT(I)
337 Continue
RECR = SOMAR*RAFIN/FEEDR/FEED*100
PURX = SOMAX/(SOMAX+SOMAXR)*100
PURR = SOMAR/(SOMARX+SOMAR)*100
RECTR = SOMAR/FEEDR*100*((FEEDR*SOMAX-SOMAXR*FEEDX)
* / (SOMAR*SOMAX-SOMAXR*SOMARX))
RECTX = -SOMARX/FEEDX*100*((FEEDR*SOMAX-SOMAXR*FEEDX)
* / (SOMAR*SOMAX-SOMAXR*SOMARX)) + 100
  Write (*,6450)
  Write (*,6400) T3, PURX, RECX, RECTX, PURR, RECR, RECTR
  Write (*,6500)
  Write (8,6450)
  Write (8,6000) T3, PURX, RECX, RECTX,(CEXT(J),J = 1,NC)
  Write (8,6500)
  Write (10,6450)
  Write (10,6000) T3, PURR, RECR,RECTR,(CRAF(J),J = 1,NC)
  Write (10,6500)
End If
End If
End If
c
c calculo do perfil de concentracoes no tempo de meio periodo
c

```

```

      If (INPER.eq.(NPERIO/2))Then
        Do 341 J=1, NC
          Do 340 M=1, NSEC
            CEPERF(J,M)=CE2(J,N+2,M)*PM(J)/ROL/10
          340 Continue
        341 Continue
      c
      c impressao dos resultados do perfil de concentracoes no meio periodo
      c
      Write (11,5700) (COMP(I),I=1,NC)
      Do 342 M=1,NSEC
        Write (11,5750) M,(CEPERF(I,M), I=1,NC)
      342 Continue
      End If
      c
      c atualizacao das concentracoes interna e externa no tempo
      c
      If (INPER.eq.NPERIO) then
        Do 360 J = 1, NC
          Do 359 K = 1, N + 2
            Do 358 M=1, NSEC-1
              CE1(J,K,M) = CE2(J,K,M+1)
              CI1(J,K,M) = CI2(J,K,M+1)
            358 Continue
            CE1(J,K,NSEC) = CE2(J,K,1)
            CI1(J,K,NSEC) = CI2(J,K,1)
          359 Continue
        360 Continue
      Else
        Do 363 J = 1, NC
          Do 362 K = 1, N + 2
            Do 361 M=1, NSEC
              CE1(J,K,M) = CE2(J,K,M)
              CI1(J,K,M) = CI2(J,K,M)
            361 Continue
          362 Continue
        363 Continue
      Endif
      c
      c verificacao da condicao de final de ciclo
      c
      If ((KPER.eq.NSEC).and.(INPER.eq.NPERIO)) then
        If (ICICLO.eq.0) then
          INPER = INPER - NRPTD*NTD
          ICICLO = 1
        End If

```

```

      End If
      c
      c verificacao da condicao de final de periodo
      c calculo do proximo passo no tempo
      c verificacao da condicao de final de ciclo
      c
      If (INPER.eq.NPERIO) then
        If (IPOSE.eq.NSEC) then
          IPOSE = 1
        Else
          IPOSE = IPOSE + 1
        End If
        T = T + XT
        ICONT = ICONT + 1
        If (KPER.eq.NSEC) Then
          Go To 126
        End If
        KPER = KPER + 1
        Go To 128
      End If
      c
      c calculo do proximo passo no tempo
      c
      INPER = INPER + 1
      T = T + XT
      Go To 130
    370 End Do
      c
      c alcancado o tempo final.
      c
      380 Continue
      c
      c impressao dos resultados finais de concentracoes internas e externas
      c em arquivo para posterior leitura como valores iniciais
      c
      Do 430 I = 1, NC
        Do 425 M=1,NSEC
          Write (7,5800) (CE1(I,J,M),J = 1,N+2)
        425 Continue
      430 Continue
      Do 436 I = 1, NC
        Do 435 M=1,NSEC
          Write (7,5800) (CI1(I,J,M),J = 1,N+2)
        435 Continue
      436 Continue
      Do 437 INTD=1, NTD

```

```

      Write (7,5800) (CEDEAD(I,INTD),I= 1,NC)
437 Continue
440 Continue
c
c impressao dos resultados finais do perfil de concentracoes no meio periodo
c
      Write (11,5700) (COMP(I),I= 1,NC)
      Do 441 M=1,NSEC
        Write (11,5750) M,(CEPERF(I,M), I=1,NC)
441 Continue
      Stop
c
c formatos de impressao
c
5700 Format (5X,'Leito',1X,8(A20))
5750 Format (12X,I2,8(1X,E9.4))
5800 Format (20(E11.4,1X))
5900 Format (A60)
6000 Format (E9.4,10(1X,E9.4))
6100 Format (63(' '),5X,'PROGRAMA DE SIMULACAO DE UNIDADE DE',1X,
*'ADSORCAO EM',5X,'LEITO MOVEL SIMULADO COM ZONA
*MORTA',63(' '))
6200 Format (5X,'TEMPO(min)',10X,'EXTRATO',16X,'RAFINADO')
6300 Format (20X,'PUREZA',3X,'RECUPERACAO',3X,'PUREZA',3X,
*'RECUPERACAO')
6350 Format (20X,'%MASSA',3X,'MED. TEOR.',3X,'%MASSA',3X,
*'MED. TEOR.',63(' '))
6400 Format (5X,F9.2,5X,3(1X,F6.2),2X,3(1X,F6.2))
6450 Format (25(' '),MEDIA NO CICLO,24(' '))
6500 Format (63(' '))
6600 Format (5X,'ZONA MORTA COM ATRASO MAIOR QUE 50% DO
* PERIODO',,'RECOMENDA-SE AUMENTAR A VAZAO
* DE RECIRCULACAO',,'OU DIMINUIR O VOLUME DA ZONA
*MORTA',,'E TENTAR NOVAMENTE')
End

```

**B4. SUBROTINA PARA RESOLUÇÃO DE SISTEMAS DE EQUAÇÕES
ALGÉBRICAS**

Listagens dos Programas

```

C
C*****
C*****
C
C      Subroutine MATIN(C,M,INDEX)
C*****
C*****
C
C      Subrotina para resolucao de sistemas se equacoes algebricas
C      lineares e/ou inversao de matrizes.
C
C      A subrotina utiliza o metodo de eliminacao de Guass-Jordan
C      com condensacao pivotal total.
C
C      A matriz deve ser armazenada em um vetor unidimensional
C no
C      programa principal antes da chamada a subrotina.Ex:
C
C      DO 10 J = 1,numero de colunas
C          K = (J-1)*numero de linhas
C          DO 5 I = 1,numero de linhas
C              K = K + 1
C              C(K) = matriz(I,J)
C      5  CONTINUE
C 10 CONTINUE
C
C      Adaptado de: Raman, Raghu. "Chemical Process
Computations",
C      Elsevier, New York, 1985, pg.145-146,534-536.
C
C      Descricao das variaveis:
C      -----
C      C(M) : vetor de coeficientes da matriz
C      M    : numero de linhas da matriz de coeficientes do
sistema
C      INDEX : = 0 --> retorna a inversa da matriz no vetor C
C              = 1 --> resolve o sistema de equacoes lineares e
C                      retorna a inversa da matriz de coeficientes
C                      e o vetor solucao no vetor C
C
C
C      Elaboracao : Joao Batista de Paiva Soares
C

```

```

Implicit Real*8 (A-H,O-Z)
Dimension C(2500), A(50,51), IROW(50), JCOL(50),
X(50), Y(50)
MMAX = M + 1
If (INDEX.EQ.0) MMAX = M
Do 20 J = 1, MMAX
  K = M * (J-1)
  Do 10 I = 1, M
    K = K + 1
    A(I,J) = C(K)
  10 Continue
  20 Continue
  Do 90 K = 1, M
    KM1 = K - 1
    PIVOT = 0
    Do 50 I = 1, M
      Do 40 J = 1, M
        If (K.NE.1) Then
          Do 30 IN = 1, KM1
            If (I.EQ.IROW(IN).OR.J.EQ.JCOL(IN)) Go To 40
          30 Continue
        End If
        If (ABS(PIVOT).LE.ABS(A(I,J))) Then
          PIVOT = A(I,J)
          IROW(K) = I
          JCOL(K) = J
        End If
      40 Continue
    50 Continue
    IR = IROW(K)
    JC = JCOL(K)
    Do 60 J = 1, MMAX
      A(IR,J) = A(IR,J) / PIVOT
    60 Continue
    A(IR,JC) = 1. / PIVOT
    Do 80 I = 1, M
      AIJC = A(I,JC)
      If (I.NE.IR) Then
        A(I,JC) = -AIJC / PIVOT
      Do 70 J = 1, MMAX
        If (J.NE.JC) A(I,J) = A(I,J) - AIJC * A(IR,J)
      70 Continue
    End If
  80 Continue
  90 Continue
  If (INDEX.NE.0) Then

```

```

      Do 100 I = 1, M
      IR = IROW(I)
      JC = JCOL(I)
      X(JC) = A(IR,MMAX)
100   Continue
      End If
      Do 130 J = 1, M
      Do 110 I = 1, M
      IR = IROW(I)
      JC = JCOL(I)
      Y(JC) = A(IR,J)
110   Continue
      Do 120 I = 1, M
      A(I,J) = Y(I)
120   Continue
130   Continue
      Do 160 I = 1, M
      Do 140 J = 1, M
      IR = IROW(J)
      JC = JCOL(J)
      Y(IR) = A(I,JC)
140   Continue
      Do 150 J = 1, M
      A(I,J) = Y(J)
150   Continue
160   Continue
      If (INDEX.NE.0) Then
      Do 170 I = 1, M
      A(I,MMAX) = X(I)
170   Continue
      End If
      Do 190 J = 1, MMAX
      K = M * (J-1)
      Do 180 I = 1, M
      K = K + 1
      C(K) = A(I,J)
180   Continue
190   Continue
      Return
      End

```


**B5. SUBROTINA PARA CÁLCULO DAS RAÍZES E MATRIZES
DE DISCRETIZAÇÃO A_{ij} E B_{ij} DO POLINÔMIO DE JACOBI**

Listagens dos Programas

```

Implicit Real*8 (A-H,O-Z)
Parameter (NNT = 14)
Dimension DIF1(NNT), DIF2(NNT), DIF3(NNT), ROOT(NNT)
Dimension V1(NNT), V2(NNT)
Dimension A1(NNT,NNT), B1(NNT,NNT)

c
c
c reading input data
c
  Open (Unit=2,File='abz2.dat')
  Open (Unit=3,File='abz2.res')
  Read (2,*) N, ALFA, BETA

c
c establishing the order of interpolation
c and calling the routine for determination
c of the roots of the polynomials
c
  NT = N + 2
  Call JCOBI(NT,N,1,1,ALFA,BETA,DIF1,DIF2,DIF3,ROOT)

c
c set up coeff. from the ce (concentration of solute in liquid phase)
c conservative equation in the bmat matrix
c for the n interior collocation points:
c
  Do 20 I = 1, N + 2
    Call DFOPR(NT,N,1,1,1,DIF1,DIF2,DIF3,ROOT,V1)
    Call DFOPR(NT,N,1,1,1,2,DIF1,DIF2,DIF3,ROOT,V2)
    Do 10 J = 1, NT
      A1(I,J) = V1(J)
      B1(I,J) = V2(J)
    10 Continue
  20 Continue

c
c impressao do arquivo para leitura por programa que usa a tecnica
c de colocacao ortogonal
c
  Write (3,*) N, ALFA, BETA
  Write (3,5000) (ROOT(I),I = 1,NT)
  Do 30 I = 1, NT
    Write (3,5000) (A1(I,J),J = 1,NT)
  30 Continue
  Do 40 I = 1, NT
    Write (3,5000) (B1(I,J),J = 1,NT)
  40 Continue
  Stop
5000 Format (12(E12.5,1X))

```

```

End
c
Subroutine DFOPR(ND,N,N0,N1,I,ID,DIF1,DIF2,DIF3,ROOT,VECT)
Implicit Real*8 (A-H,O-Z)
Dimension DIF1(ND), DIF2(ND), DIF3(ND), ROOT(ND), VECT(ND)

c
c subroutine evaluates discretization matrices and
c gaussian quadrature weights, normalized to sum 1
c id = 1 : discretization matrix for y(1) (x)
c id = 2 : discretization matrix for y(2) (x)
c id = 3 : gaussian quadrature weights
c
  NT = N + N0 + N1
  If (ID.NE.3) Then
    Do 10 J = 1, NT
      If (J.EQ.1) Then
        If (ID.EQ.1) Then
          VECT(I) = DIF2(I) / DIF1(I) / 2
          Go To 10
        End If
        VECT(I) = DIF3(I) / DIF1(I) / 3
      Else
        Y = ROOT(I) - ROOT(J)
        VECT(J) = DIF1(I) / DIF1(J) / Y
        If (ID.EQ.2) VECT(J) = VECT(J) * (DIF2(I)/DIF1(I)-2/Y)
      End If
    10 Continue
  Else
    Y = 0
    Do 20 J = 1, NT
      X = ROOT(J)
      AX = X * (1-X)
      If (N0.EQ.0) AX = AX / X / X
      If (N1.EQ.0) AX = AX / (1-X) / (1-X)
      VECT(J) = AX / DIF1(J) ** 2
      Y = Y + VECT(J)
    20 Continue
    Do 30 J = 1, NT
      VECT(J) = VECT(J) / Y
    30 Continue
  End If
  Return
End

c
c
c

```

```

c
c
Subroutine JCOBI(ND,N,N0,N1,AL,BE,DIF1,DIF2,DIF3,ROOT)
Implicit Real*8 (A-H,O-Z)
Dimension DIF1(ND), DIF2(ND), DIF3(ND), ROOT(ND)
c
c evaluation of roots and derivatives of jacobi polynomials
c p(n) (al,be); machine accuracy 16d;
c
c first evaluation of coefficients in recursion formulas
c recursion coefficients are stored in dif1 and dif2
c
AB = AL + BE
AD = BE - AL
AP = BE * AL
DIF1(1) = (AD/(AB+2)+1) / 2
DIF2(1) = 0.
If (N.GE.2) Then
Do 10 I = 2, N
Z1 = I - 1
Z = AB + 2 * Z1
DIF1(I) = (AB*AD/Z/(Z+2)+1) / 2
If (I.EQ.2) Then
DIF2(I) = (AB+AP+Z1) / Z / Z / (Z+1)
Else
Z = Z * Z
Y = Z1 * (AB+Z1)
Y = Y * (AP+Y)
DIF2(I) = Y / Z / (Z-1)
End If
10 Continue
End If
c
c root determination by newton method with supression
c of previously determined roots
c
X = 0.
Do 50 I = 1, N
20 XD = 0.
XN = 1.
XD1 = 0.
XN1 = 0.
Do 30 J = 1, N
XP = (DIF1(J)-X) * XN - DIF2(J) * XD
XP1 = (DIF1(J)-X) * XN1 - DIF2(J) * XD1 - XN
XD = XN
XD1 = XN1
XN = XP
XN1 = XP1
30 Continue
ZC = 1.
Z = XN / XN1
If (I.NE.1) Then
Do 40 J = 2, I
ZC = ZC - Z / (X-ROOT(J-1))
40 Continue
End If
Z = Z / ZC
X = X - Z
If (DABS(Z).GT.1.D-9) Go To 20
ROOT(I) = X
X = X + .0001
50 Continue
c
c add eventual interpolation points at x=0 or x=1
c
NT = N + N0 + N1
If (N0.NE.0) Then
Do 60 I = 1, N
J = N + 1 - I
ROOT(J+1) = ROOT(J)
60 Continue
ROOT(1) = 0
End If
If (N1.EQ.1) ROOT(NT) = 1.
c
c now evaluate derivatives of polynomial
c
Do 80 I = 1, NT
X = ROOT(I)
DIF1(I) = 1.
DIF2(I) = 0.
DIF3(I) = 0.
Do 70 J = 1, NT
If (J.NE.I) Then
Y = X - ROOT(J)
DIF3(I) = Y * DIF3(I) + 3 * DIF2(I)
DIF2(I) = Y * DIF2(I) + 2 * DIF1(I)
DIF1(I) = Y * DIF1(I)
End If
70 Continue
80 Continue

```

Return
End