

Resolução do Sistema de Equações do Leito Móbil Simulado usando aproximação polinomial em elementos finitos

Reinaldo Calderón Supelano

Prof: Argimiro Resende Secchi



Universidade Federal do Rio de Janeiro

Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia

Programa de Engenharia Química

14 de Dezembro de 2017



Contextualização

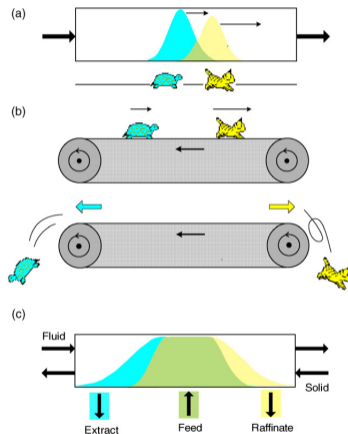


Figura 1: Analogia da cromatografia contracorrente com um separador de uma tartaruga e um gato. a) Esquema e analogia para a eluição cromatográfica. b) Analogia de cromatografia contracorrente. c) Esquema de cromatografia contracorrente

Contextualização

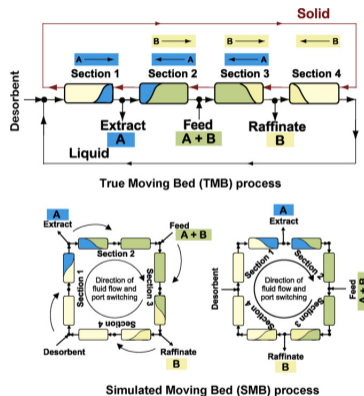


Figura 2: Esquema Leito Móbil Verdadeiro (TMB) e do Leito Móbil Simulado (LMS) separando uma mistura binária (A e B).

Objetivos

Resolver o sistema de equações do Leito Móbil Simulado (LMS), para os casos de isoterma linear e linear-Langmuir competitiva.

Resolver o sistema de equações mediante o método da colocação, aplicado a elementos finitos, e comparar com o método de diferenças finitas.

Objetivos

Resolver o sistema de equações do Leito Móbil Simulado (LMS), para os casos de isoterma linear e linear-Langmuir competitiva.

Resolver o sistema de equações mediante o método da colocação, aplicado a elementos finitos, e comparar com o método de diferenças finitas.

Modelo Matemático

O balanço de massa por componente para a fase fluida numa coluna i do LMB é dado por:

$$\frac{\partial C_{i,k}}{\partial t} = -v_{m,k} \frac{\partial C_{i,k}}{\partial z} + D_{i,k} \frac{\partial^2 C_{i,k}}{\partial z^2} - \left(\frac{1 - \varepsilon_k}{\varepsilon_k} \right) \frac{\partial q_{i,k}}{\partial t} \quad (1)$$

Condições iniciais e de contorno

$$C_{i,k}(0, z) = C_{0,i,k}(z) \quad (2)$$

$$D_{i,k} \frac{\partial C_{i,k}}{\partial z} \Big|_{z=0} = v_{m,k} [C_{i,k}(t, 0) - \bar{C}_{i,k}^j(t)] \quad (3)$$

$$\frac{\partial C_{i,k}(t, z)}{\partial z} \Big|_{z=l_k} = 0 \quad (4)$$

Modelo Matemático

O balanço de massa por componente para a fase fluida numa coluna i do LMB é dado por:

$$\frac{\partial C_{i,k}}{\partial t} = -v_{m,k} \frac{\partial C_{i,k}}{\partial z} + D_{i,k} \frac{\partial^2 C_{i,k}}{\partial z^2} - \left(\frac{1 - \varepsilon_k}{\varepsilon_k} \right) \frac{\partial q_{i,k}}{\partial t} \quad (1)$$

Condições iniciais e de contorno

$$C_{i,k}(0, z) = C_{0,i,k}(z) \quad (2)$$

$$D_{i,k} \frac{\partial C_{i,k}}{\partial z} \Big|_{z=0} = v_{m,k} \left[C_{i,k}(t, 0) - \bar{C}_{i,k}^j(t) \right] \quad (3)$$

$$\frac{\partial C_{i,k}(t, z)}{\partial z} \Big|_{z=l_k} = 0 \quad (4)$$

Modelo Matemático

Concentração de entrada da coluna $\bar{C}^j(t)$

Seção I, primeira coluna

$$\bar{C}_{i,k}^I = \frac{Q_{IV} C_{i,k-1}(t, l_{k-1})}{Q_I} \quad (5)$$

Seção III, primeira coluna

$$\bar{C}_{i,k}^{III}(t) = \frac{Q_{II} C_{i,k-1}(t, l_{k-1}) + Q_f C_{f,i}}{Q_{III}} \quad (6)$$

Qualquer outra coluna:

$$\bar{C}_{i,k}^j(t) = C_{i,k-1}(t, l_{k-1}) \quad (7)$$

Modelo Matemático

O equilíbrio entre a fase móbil e estacionária, pode ser expressado como:

Equilíbrio Local

$$\frac{\partial q_{i,k}}{\partial t} = \frac{\partial q_{e,i,k}}{\partial t} \quad (8)$$

$$q_{e,i} = H_i C_i \quad (9)$$

$$q_{e,i} = H_i C_i + \frac{q_{m,i} K_i C_i}{1 + \sum_{i=1}^M K_i C_i} \quad (10)$$

Modelo Matemático

Ao substituir a isoterma no modelo tem-se:

$$\frac{\partial C_{i,k}}{\partial t} = \frac{\frac{\partial F_{i,k}}{\partial t} (1 + R_j (1 + K_i C_{i,k}) + G_j) + \frac{\partial F_{j,k}}{\partial t} R_i K_j C_{i,k}}{De} \quad (11)$$

$$De = 1 + R_i + R_j + R_i K_j C_{i,k} + R_j K_i C_{i,k} + R_i R_j (1 + K_i C_{i,k} + K_j C_{j,k}) + G_i + G_j + G_i R_j + G_j R_i + G_i R_j K_i C_{i,k} + G_j R_i K_j C_{j,k} + G_i G_j \quad (12)$$

Modelo Matemático

$$\frac{\partial F_{i,k}}{\partial t} = -v_{m,k} \frac{\partial C_{i,k}}{\partial z} + D_{i,k} \frac{\partial^2 C_{i,k}}{\partial z^2} \quad (13)$$

$$R_i = \frac{(1 - \varepsilon_k) q_{m,i} K_i}{\varepsilon_k (1 + K_i C_{i,k} + K_j C_{j,k})^2} \quad (14)$$

$$G_i = \left(\frac{1 - \varepsilon_k}{\varepsilon_k} \right) H_i \quad (15)$$

Diferencias finitas

$$\frac{dC_{i,k}|_{\eta}}{dt} = -v_k \frac{C_{i,k}|_{\eta} - C_{i,k}|_{\eta-1}}{\Delta z} + D_{i,k} \frac{C_{i,k}|_{\eta+1} - 2C_{i,k}|_{\eta} + C_{i,k}|_{\eta-1}}{\Delta z^2} - \left(\frac{1 - \varepsilon_k}{\varepsilon_k} \right) \frac{dq_{i,k}|_{\eta}}{dt} \quad (16)$$

$$C_{i,k}|_{\eta=0} = \frac{\bar{C}_{i,k}(t) + \frac{D_{i,k}}{v_k \Delta z} C_{i,k}|_{\eta=1}}{1 + \frac{D_{i,k}}{v_k \Delta z}} \quad (17)$$

$$C_{i,k}|_{\eta=n+1} = C_{i,k}|_{\eta=n} \quad (18)$$

Aproximação polinomial

$$\frac{\partial C_{i,k}}{\partial \theta} = -\frac{v_{m,k}}{v_{max}} \sum_{q=0}^{n+1} A_{p,q} C_{i,k}(t, u_q) + \frac{D_{i,k}}{v_{max}L} \sum_{q=0}^{n+1} B_{p,q} C_{i,k}(t, u_q) - \left(\frac{1 - \varepsilon_k}{\varepsilon_k} \right) \frac{\partial q_{i,k}}{\partial \theta} \quad (19)$$

$$A_{p,q} = \frac{1}{\Delta u_m} \frac{dL_q(u)}{du} \Big|_{u_p} \quad (20)$$

$$B_{p,q} = \frac{1}{\Delta u_m} \frac{d^2 L_q(u)}{du^2} \Big|_{u_p} \quad (21)$$

Aproximação polinomial

Condições de Contorno

$$\left(\frac{D_{i,k}}{L} A_{0,0} - v_{m,k} \right) C_{i,k} \Big|_{u_0} + \frac{D_{i,k}}{L} A_{0,n+1} C_{i,k} \Big|_{u_{n+1}} = - \frac{D_{i,k}}{L} \sum_{q=1}^n A_{0,q} C_{i,k} - v_{m,k} \bar{C}_{i,k}^j \quad (22)$$

$$A_{n+1,0} C_{i,k} \Big|_{u_0} + A_{n+1,n+1} C_{i,k} \Big|_{u_{n+1}} = - \sum_{q=1}^n A_{n+1,q} C_{i,k} \quad (23)$$

Aproximação polinomial

Condições de Continuidade

$$\begin{aligned}
 A_{n+1,0} C_{i,k} \Big|_{u_0}^m + (A_{n+1,n+1} - A_{0,0}) C_{i,k} \Big|_{u_{n+1}}^m - A_{0,n+1} C_{i,k} \Big|_{u_{n+1}}^{m+1} \\
 = - \sum_{q=1}^n A_{n+1,q} C_{i,k} \Big|_{u_{n+1}}^m + \sum_{q=1}^n A_{0,q} C_{i,k} \Big|_{u_{n+1}}^{m+1} \quad (24)
 \end{aligned}$$

Resultados

Isoterma Linear

Tabela 1: Parâmetros para a separação da mistura racêmica de Uridina (A) - guanosina (B). O índice A faz referência ao enantiômero menos retido e o B ao mais retido.

Parâmetros	Valor	Parâmetros	Valor	Parâmetros	Valor
l (cm)	10			$C_{f,B}$ ($g L^{-1}$)	1
d (cm)	1	H_A ($L g^{-1}$)	1.335	θ (min)	2
ε	0.375	H_B ($L g^{-1}$)	2.299	Q_I ($cm^3 min^{-1}$)	7.5595
D_A ($cm^2 min^{-1}$)	0.84	$K_{f,A}$ (min^{-1})	15204	Q_{II} ($cm^3 min^{-1}$)	4.8474
D_B ($cm^2 min^{-1}$)	1.02	$K_{f,B}$ (min^{-1})	19128	Q_{III} ($cm^3 min^{-1}$)	6.8109
		$C_{f,A}$ ($g L^{-1}$)	1	Q_{IV} ($cm^3 min^{-1}$)	4.0497

Isoterma Linear

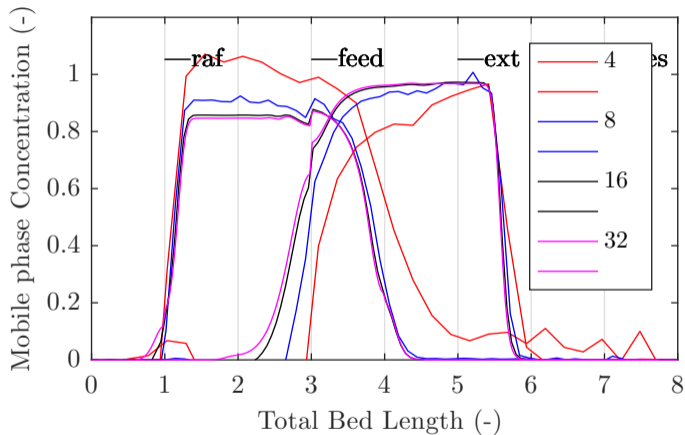


Figura 3: Perfil de separação de Uridina(A)-guanosina(B) para 4, 8, 16, e 32 pontos internos, usando aproximação polinomial global (Tol Absoluta= $1e-05$ e tol Relativa= $1e-06$).

Isoterma Linear

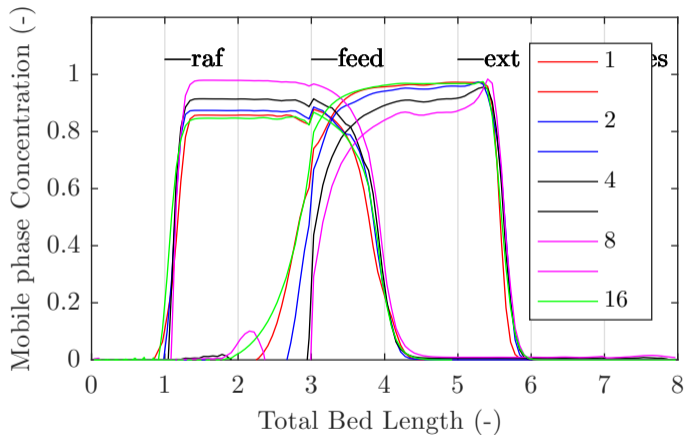


Figura 4: Perfil de separação de Uridina(A)-guanósina(B) para 1 2 4 8 16 elementos finitos internos (Tol Absoluta= $1e-05$ e tol Relativa= $1e-06$).

Isoterma Linear

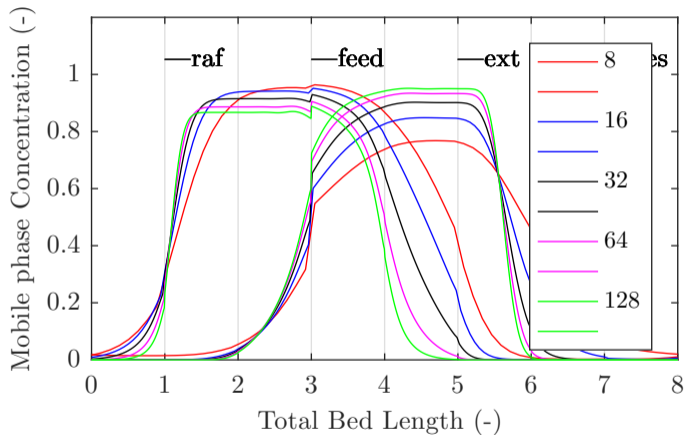


Figura 5: Perfil de separação de Uridina(A)-guanósina(B) para 8, 16, 32, 64 e 128 pontos internos, usando Diferencias finitas (Tol Absoluta= $1e-05$ e tol Relativa= $1e-06$).

Isoterma Linear

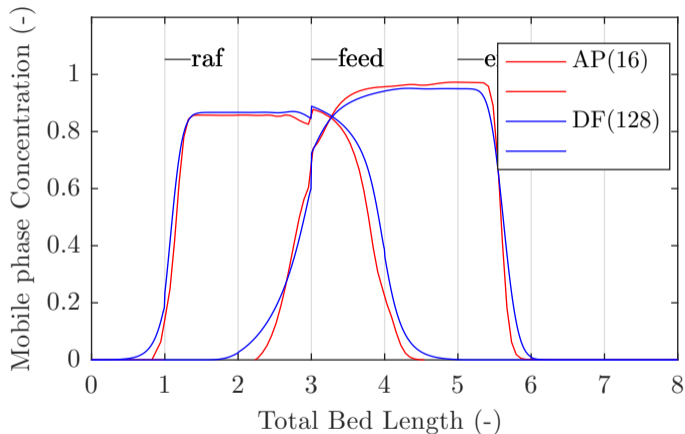


Figura 6: Perfil de separação de Uridina(A)-guanosina(B) usando diferenças finitas (128 pontos) e aproximação polinomial (16 pontos) (Tol Absoluta= $1e-05$ e tol Relativa= $1e-06$).

Isoterma Linear-Langmuir Competitiva

Tabela 2: Parâmetros para a separação da mistura racêmica de Praziquantel. O índice A faz referência ao enantiômero menos retido e o B ao mais retido.

Parâmetros	Valor	Parâmetros	Valor	Parâmetros	Valor
l (cm)	25	$q_{m,B}$ ($g L^{-1}$)	8.3861	$C_{f,B}$ ($g L^{-1}$)	1
d (cm)	0.46	K_A ($L g^{-1}$)	2.541	θ (min)	1.17
ε	0.82	K_B ($L g^{-1}$)	0.303	Q_I ($cm^3 min^{-1}$)	7.623
D_A ($cm^2 min^{-1}$)	1.1686	$K_{f,A}$ (min^{-1})	168.94	Q_{II} ($cm^3 min^{-1}$)	4.25898
D_B ($cm^2 min^{-1}$)	1.2653	$K_{f,B}$ (min^{-1})	124.16	Q_{III} ($cm^3 min^{-1}$)	4.8743
$q_{m,A}$ ($g L^{-1}$)	0.2471	$C_{f,A}$ ($g L^{-1}$)	1	Q_{IV} ($cm^3 min^{-1}$)	3.18702

Isoterma Linear-Langmuir Competitiva

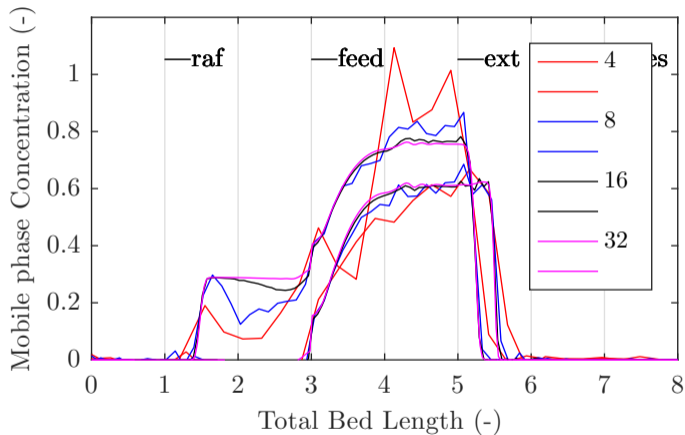


Figura 7: Perfil de separação de Praziquantel para 4, 8, 16, e 32 pontos internos, usando aproximação polinomial. global (Tol Absoluta= 1e-05 e tol Relativa=1e-06).

Isoterma Linear-Langmuir Competitiva

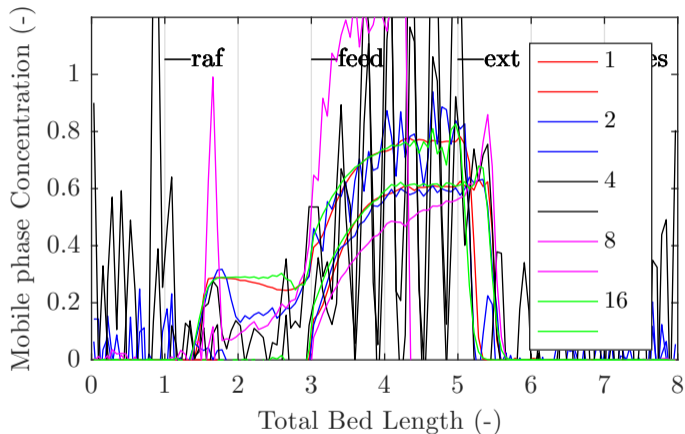


Figura 8: Perfil de separação de Praziquantel para 1, 2, 4, 8, 16 elementos finitos internos (Tol Absoluta= $1e-05$ e tol Relativa= $1e-06$).

Isoterma Linear-Langmuir Competitiva

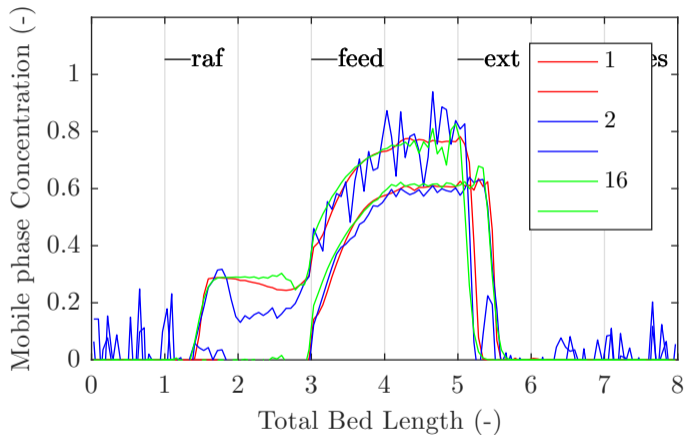


Figura 9: Perfil de separação de Praziquantel para 1, 2, 16 elementos finitos internos (Tol Absoluta= $1e-05$ e tol Relativa= $1e-06$).

Isoterma Linear-Langmuir Competitiva

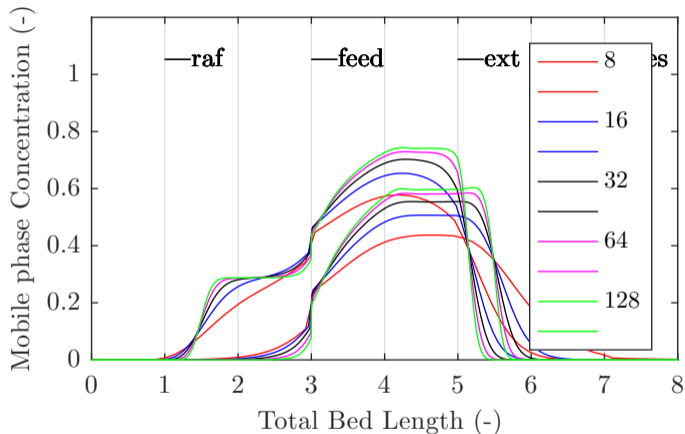


Figura 10: Perfil de separação de Praziquantel para 8, 16, 32, 64 e 128 pontos internos, usando Diferencias finitas (Tol Absoluta= 1e-05 e tol Relativa=1e-06).

Isoterma Linear

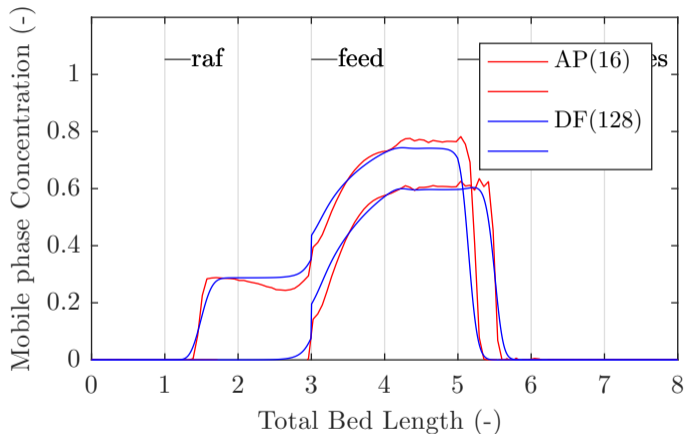


Figura 11: Perfil de separação de Praziquantel usando diferenças finitas (128 pontos) e aproximação polinomial (16 pontos) (Tol Absoluta= $1e-05$ e tol Relativa= $1e-06$).

Conclusões

- Foi implementado o método de aproximação polinomial sobre elementos finitos no SiMoBed.
- Foram considerados dois casos de estudo, com diferentes isotermas de adsorção. O que apresentava a isoterma linear teve um melhor comportamento que o outro.
- O número de pontos internos no método da aproximação polinomial é muito menor que no de diferenças finitas. O método de aproximação polinomial está em estudo para otimização e controle do LMS.

Referências

- 1** AS Andrade Neto, AR Secchi, MB Souza, and AG Barreto. Nonlinear model predictive control applied to the separation of praziquantel in simulated moving bed chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1470:42–49, 2016
- 2** Markus Juza, Marco Mazzotti, and Massimo Morbidelli. Simulated movingbed chromatography and its application to chirotechnology. *Trends in Biotechnology*, 18(3):108–118, 2000.
- 3** Roger M Nicoud. Simulated moving bed (smb): some possible applications for biotechnology. *Bioseparation and Bioprocessing: Biochromatography, Membrane Separations, Modeling, Validation*, pages 1–39, 2008.
- 4** Stefanie Abel, Marco Mazzotti, and Massimo Morbidelli. Solvent gradient operation of simulated moving beds: I. linear isotherms. *Journal of chromatography A*, 944(1):23–39, 2002.