

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E ENGENHARIA
DE ALIMENTOS

SEPARAÇÃO DE COMPOSTOS PETROQUÍMICOS EM
UNIDADES DE LEITO MÓVEL SIMULADO

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química do
Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina para obtenção do
grau de Mestre em Engenharia Química

EDELAR LOCATELLI CERUTTI

Florianópolis, fevereiro de 2003.

SEPARAÇÃO DE COMPOSTOS PETROQUÍMICOS EM UNIDADES DE LEITO MÓVEL SIMULADO

EDELAR LOCATELLI CERUTTI

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química

Prof. Antônio Augusto Ulson de Souza, Dr. Eng.

Orientador

Profa. Selene M. A. Guelli U. Souza, Dr. Eng.

Co-orientadora

Prof. Agenor Furigo Junior, Dr. Eng.

Coordenador do CPGENQ

Banca Examinadora:

Prof. Antônio Augusto Ulson de Souza, Dr. Eng.

Presidente

Profa. Selene M. A. Guelli Ulson de Souza, Dr. Eng.

Prof. Clovis Raimundo Maliska, Dr. Eng.

Profa. Regina de Fátima P. Muniz Moreira, Dr.

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus por me dar saúde e iluminar meu caminho e minhas idéias para que pudesse concluir este trabalho.

À minha família pelo suporte, apoio e amor dedicado durante este período e em todos os outros, e que firmam as bases para minha caminhada. Ao Fernando e a Néa em especial, por me acolherem em sua casa e me darem todo o apoio necessário. Minha lembrança também a Vó Ignês.

À minha namorada Lorena que foi uma companheira em todas as horas e com seu amor e carinho me deu forças nos momentos difíceis, dividiu os momentos alegres, contribuiu com paciência neste trabalho e me apoiou nas decisões mais importantes.

Aos meus orientadores, Professor Antônio Augusto e Professora Selene pelo incentivo, amizade, confiança, apoio e principalmente pelos conhecimentos transmitidos que foram fundamentais no desenvolvimento deste trabalho.

Aos demais professores do Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, que pelos conhecimentos transmitidos nas aulas ou outras discussões, contribuíram com este trabalho, e aos professores membros da banca examinadora pelas sugestões e apreciações.

Aos colegas dos laboratórios LABSIN e LABMASSA pela amizade, pelo apoio, pelos momentos de descontração, pelas discussões que contribuíram com este trabalho e pela presteza em ajudar nas dificuldades.

À CAPES e ao programa Mecpetro/ANP pelo suporte financeiro durante a realização deste trabalho.

Este trabalho foi realizado com o apoio financeiro da Agência Nacional do Petróleo – ANP e da Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP, através do

Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás Natural –
PRH09-ANP/MME/MCT.

A todas as pessoas que contribuíram neste trabalho ou na minha caminhada
ao longo do seu desenvolvimento, muito obrigado.

ÍNDICE

<i>Lista de Tabelas</i> _____	<i>vi</i>
<i>Lista de Figuras</i> _____	<i>viii</i>
<i>Simbologia e Nomenclatura</i> _____	<i>xi</i>
<i>Resumo</i> _____	<i>xv</i>
<i>Abstract</i> _____	<i>xvi</i>
<i>Capítulo 1 – Introdução</i> _____	<i>01</i>
<i>Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica</i> _____	<i>06</i>
<i>Capítulo 3 – Formulação Matemática e Numérica</i> _____	<i>35</i>
<i>Capítulo 4 – Resultados e Discussão</i> _____	<i>70</i>
<i>Capítulo 5 – Conclusões e Sugestões</i> _____	<i>109</i>
<i>Referências Bibliográficas</i> _____	<i>113</i>

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Critérios para escolha entre os processo: batelada e contínuo (Lucena <i>et al.</i> , 1999).....	8
Tabela 2.2 – Propriedades físicas dos isômeros aromáticos C ₈ (Ruthven, 1984).....	18
Tabela 2.3 – Número de octano de alguns componentes puros (Raghuram e Wilcher 1992).....	20
Tabela 2.4 – Variáveis de desempenho para uma mistura binária (Pais <i>et al.</i> , 1998b).....	26
Tabela 3.1 – Procedimento de solução.....	68
Tabela 4.1 – Valores dos parâmetros físico-químicos utilizados por Kaczmarski <i>et al.</i> (1997).....	70
Tabela 4.2 – Valores dos parâmetros físico-químicos utilizados por Santacesaria <i>et al.</i> (1982b).....	73
Tabela 4.3 – Condições de operação para o LMV equivalente adotadas por Pais <i>et al.</i> (1998a).....	75
Tabela 4.4 – Dados de cinética e equilíbrio de adsorção a 180°C (Neves, 1995).....	83
Tabela 4.5 – Configurações da unidade LMS em estudo.....	83
Tabela 4.6 – Parâmetros iniciais de operação da unidade LMS.....	85
Tabela 4.7 – Condições de operação adotadas nas Figuras 4.4 a 4.7.....	88
Tabela 4.8 – Efeito da variação da configuração da unidade LMS.....	98
Tabela 4.9 – Dados de cinética e equilíbrio de adsorção a 57°C (Santacesaria <i>et al.</i> , 1982a; 1982b).....	100
Tabela 4.10 – Condições de operação adotadas para os novos dados de adsorção.....	100

Tabela 4.11 – Variação da seletividade do dessorvente.....105

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Processos de separação por adsorção: (a) operação em batelada cíclica, e (b) operação contínua contra-corrente.....	7
Figura 2.2 – Esquema de uma unidade de Leito Móvel Verdadeiro de 4 seções.....	10
Figura 2.3 – Unidade de Leito Móvel Simulado. Representação do avanço dos pontos de injeção e retirada das correntes em um tempo de permutação t^*	12
Figura 2.4 – Restrições de fluxos e função de cada seção para o Leito Móvel Simulado.....	16
Figura 2.5 – Esquema de operação dos processos SORBEX (Borges da Silva, 2000).....	19
Figura 2.6 – Zona de completa separação obtida pela teoria do equilíbrio para isoterma linear.....	28
Figura 3.1 – Esquema da estrutura porosa da partícula adsorvente.....	37
Figura 3.2 – Volume de controle em uma das seções da unidade LMV.....	41
Figura 3.3 – Volume elementar unidimensional para discretização.....	57
Figura 3.4 – Volumes fictícios para aplicação das condições de contorno.....	66
Figura 4.1 – Curvas “breakthrough” em leito fixo. Comparação dos resultados com Kaczmarski <i>et al.</i> (1997).....	72
Figura 4.2 – Curvas “breakthrough” do p-xileno e m-xileno. Comparação com resultados experimentais (Santacesaria <i>et al.</i> , 1982b).....	74
Figura 4.3 – Perfil de concentração dos enantiômeros ao longo da unidade, no estado estacionário.....	76
Figura 4.4 – Perfil de concentração ao longo da unidade, no estado estacionário.....	77
Figura 4.5 – Perfil de concentração com o tempo, nos nós da unidade.....	78

Figura 4.6 – Perfil de velocidade ao longo da unidade, no estado estacionário.....	79
Figura 4.7 – Perfil de concentração na unidade considerando diferentes malhas computacionais.....	80
Figura 4.8 – Zona de completa separação obtida através da solução analítica proposta por Mazzotti <i>et al.</i> (1994).....	85
Figura 4.9 – Perfil de concentrações na unidade para o primeiro caso simulado.....	86
Figura 4.10 – Zona de completa separação determinada.....	89
Figura 4.11 – Zona de completa separação com as linhas de vazão de extrato e vazão de alimentação constantes.....	91
Figura 4.12 – Efeito da vazão de extrato sobre os critérios de desempenho da unidade LMS.....	92
Figura 4.13 – Efeito da vazão de alimentação sobre os critérios de desempenho da unidade LMS.....	93
Figura 4.14 – Efeito do tempo de permutação sobre os critérios de desempenho da unidade, mantendo as vazões constantes.....	95
Figura 4.15 – Efeito do tempo de permutação sobre os critérios de desempenho da unidade, mantendo os m_k constantes.....	96
Figura 4.16 – Perfil de concentrações na unidade para a configuração 4-2-2-4.....	99
Figura 4.17 – Perfil de concentração ao longo da unidade, no estado estacionário.....	101
Figura 4.18 – Perfil de concentração com o tempo, nos nós da unidade.....	102
Figura 4.19 – Perfil de velocidade ao longo da unidade, no estado estacionário.....	103
Figura 4.20 – Zona de completa separação para os dados da Tabela 4.9.....	104

Figura 4.21 – Efeito da seletividade do dessorvente na zona de completa separação, conforme valores da Tabela 4.11.....106

Figura 4.22 – Efeito da concentração de alimentação na zona de completa separação.....107

SIMBOLOGIA E NOMENCLATURA

a_p	Área superficial da partícula por unidade de volume [m^{-1}]
A	Área de seção transversal [m^2]
C	Concentração molar total da fase fluida [$kmol/m^3$]
C_i	Concentração do componente i na fase fluida [$kmol/m^3$]
C_p	Concentração na fase fluida, no interior das partículas [$kmol/m^3$]
d_p	Diâmetro da partícula adsorvente [m]
D_L	Coefficiente de dispersão axial [m^2/s]
D_m	Difusividade molar [m^2/s]
f_{eq}	Função que representa o equilíbrio de adsorção
K	Constante de equilíbrio de adsorção
k_L	Coefficiente global de transferência de massa [m/s]
k_f	Coefficiente de transferência de massa no filme externo à partícula [m/s]
k_p	Coefficiente de transferência de massa interno da partícula [m/s]
L_C	Comprimento de uma coluna ou de uma subseção do LMS [m]
L	Comprimento da seção do LMS [m]
m	Razão entre velocidades das fases em cada seção da unidade LMS
M_m	Massa molar média da mistura [$kg/kmol$]
n	Número de subseções em uma seção da unidade LMS Indicador do tempo de integração (Capítulo 3)
N	Fluxo molar total [$kmol/(m^2 \cdot s)$]
Pe	Número de Peclet
Pe_m	Número de Peclet da malha
q	Concentração na fase adsorvida [$kmol/kg$]
q_m	Concentração de saturação na fase adsorvida [$kmol/kg$]
q^*	Concentração na fase adsorvida em equilíbrio com a concentração na fase fluida [$kmol/kg$]
Q	Vazão volumétrica [m^3/s]
Q_s	Vazão volumétrica da fase sólida [m^3/s]

R_p	Raio externo da partícula adsorvente [m]
Re	Número de Reynolds
Sh	Número de Sherwood
Sc	Número de Schimidt
t	Tempo [s]
t^*	Tempo de permutação [s]
u_s	Velocidade intersticial do sólido [m/s]
v	Velocidade intersticial do fluido [m/s]
V_s	Volume total de sólido adsorvente no LMS [m ³]
V_C	Volume de uma coluna no LMS [m ³]
V_p	Volume da partícula esférica adsorvente [m ³]
V_{vc}	Volume total do volume de controle [m ³]
X_1, X_2	Variáveis definidas na equação 3.76
z	Coordenada espacial na direção axial da coluna [m]

Letras Gregas

α_i	Seletividade de adsorção do componente i
α	Coeficiente da função de interpolação
β	Coeficiente da função de interpolação
Δz	Comprimento de um volume elementar [m]
Δt	Intervalo de tempo de integração [s]
ε_b	Porosidade do leito
ε_p	Porosidade da partícula adsorvente
μ	Viscosidade dinâmica do fluido [kg/(m.s)]
ϕ	Propriedade escalar genérica
ρ	Massa específica do fluido [kmol/m ³]
ρ_s	Massa específica do sólido [kg/m ³]
θ	Parâmetro ponderal

- τ Tortuosidade da partícula
 ψ Fator de forma

Índices Superiores

- LMS** Refere-se à unidade de leito móvel simulado
LMV Refere-se à unidade de leito móvel verdadeiro
f Condição de alimentação
0 Condição inicial
 ‘ Indica velocidade superficial (Capítulo 2)
 Refere-se à fase sólida (Capítulo 3)

Índices Inferiores

- A** Substância mais fortemente adsorvida
B Substância menos fortemente adsorvida
FD Corrente de alimentação
DS Corrente de dessorvente, ou composto dessorvente
EX Corrente de extrato
RA Corrente de refinado
NC Número total de componentes
i, j Refere-se ao componente
ref Componente tomado como referência
k Refere-se à seção do LMS ou LMV
I, II, III, IV Indica o número da seção do LMS ou LMV
e, w Ponto de localização das propriedades nas faces do volume de controle
M, E, W Ponto de localização das propriedades no centro do volume de controle
PX para-xileno

<i>MX</i>	meta-xileno
<i>EB</i>	Etilbenzeno
<i>PDEB</i>	para-dietilbenzeno
<i>TOL</i>	Tolueno
<i>IP</i>	Isopropilbenzeno

RESUMO

O leito móvel simulado é um eficiente processo de separação de compostos por adsorção, que atua de forma contínua e contracorrente, apresentando vantagens frente aos processos convencionais. Trata-se de uma tecnologia desenvolvida visando a separação e recuperação de produtos petroquímicos, sendo aplicada para compostos que apresentam volatilidades relativas muito próximas, para os quais o processo de destilação não é viável. Sua aplicação vem crescendo consideravelmente, sendo que nos dias atuais encontra-se difundida em diversas áreas do conhecimento. O objetivo deste trabalho é estudar a separação de compostos petroquímicos em leito móvel simulado, utilizando-se a modelagem e simulação deste processo como ferramenta para identificar as principais características do mesmo, prever o comportamento de uma unidade de separação e projetar as melhores condições de operação. Utiliza-se a estratégia de modelar o processo em leito móvel simulado como um leito móvel verdadeiro equivalente. O modelo matemático desenvolvido procura representar rigorosamente todos os fenômenos envolvidos neste processo, tais como resistência à transferência de massa entre as fases, dispersão axial e isotermas de adsorção competitivas entre os componentes. As equações resultantes são resolvidas numericamente aplicando-se o Método de Volumes Finitos. O estudo é desenvolvido visando a determinação dos parâmetros ótimos de operação e configuração da unidade, para uma dada separação. A partir da determinação das vazões em cada seção da unidade pode-se chegar a uma condição de completa separação dos compostos desejados, baseando-se em critérios de eficiência de separação.

ABSTRACT

The simulated moving bed is an efficient adsorption separation process, that consists of a continuous countercurrent system, presenting advantages in comparison to conventional processes. It is a technology aiming the separation and recovery of petrochemical products, being applied for substances that present very close volatilities, for those the distillation process is not viable. Its application is growing considerably nowadays, with applications on several knowledge areas. The objective of the present work is to study the separation of petrochemicals compounds in a simulated moving bed, using the modeling and simulation of the process as a tool to identify its main characteristics, to predict the behavior of a separation unit and to design the better operational conditions. It is applied the strategy of modeling the process in a simulated moving bed as an equivalent true moving bed. The developed mathematical model takes into account all the phenomena involved in this process, such as mass transfer resistance between the phases, axial dispersion and competitive adsorption isotherms among the components. The resultant equations are numerically solved applying the Method of Finite Volumes. The study is developed aiming the determination of the optimal operational parameters and unit configuration for a given separation. From the determination of the flow rates in each unit section, a condition of complete separation of the desired components can be achieved, based on separation efficiency criteria.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A importância do petróleo e do gás natural para a sociedade moderna, como fonte não só de combustíveis, mas também de matérias primas industriais, é bastante conhecida. O caminho que estes produtos percorrem desde sua extração nas jazidas naturais até o aproveitamento na forma de derivados, pelo consumidor final, envolve processos bastante complexos, que incluem a sua localização no subsolo, a extração, o transporte e armazenamento adequados, o processamento para separação dos vários derivados e a distribuição para indústrias e locais de comércio.

Nos últimos anos a indústria brasileira do petróleo e gás vem tendo atuação destacada em todas as áreas desta complexa cadeia produtiva, aumentando sua capacidade de produção e refino a cada ano e desenvolvendo tecnologia de ponta em áreas como a extração em campos submarinos. Segundo a Agência Nacional do Petróleo – ANP, no ano de 2002 o Brasil produziu uma média de 1,51 milhões de barris de petróleo por dia e processou em suas refinarias 1,63 milhões de barris por

dia. As reservas comprovadas de petróleo no mar brasileiro, os expressivos aumentos da produção *offshore* e a perspectiva da descoberta de novos campos no subsolo oceânico indicam que o Brasil poderá alcançar a desejada auto-suficiência em petróleo ainda nesta década.

Com o aumento da utilização dos derivados de petróleo tanto como combustíveis quanto como matérias-primas em processos industriais, uma questão que se torna importante é a crescente busca pela qualidade e pureza destes derivados. A gasolina, por exemplo, precisa ter a especificação correta para que os motores dos automóveis tenham o melhor desempenho possível e não tenham seus componentes prejudicados por alguma impureza. A mesma exigência se faz presente para os produtos de alto valor agregado que são utilizados como matéria prima na indústria petroquímica. É neste contexto que os processos adsorptivos se inserem na indústria do petróleo e na petroquímica, por sua alta capacidade e também especificidade de separação de compostos, atuando onde outros métodos convencionais de separação não são eficientes.

A destilação, por sua simplicidade e aplicação abrangente, é a tecnologia de separação padrão com a qual outros processos são comparados. Com a elevação gradual dos custos da energia nas décadas de 1960-1970, a indústria petroquímica viu-se obrigada a buscar novas tecnologias de separação para compostos com volatilidades relativas muito próximas, para os quais a destilação tornou-se inviável. Para tais misturas, é geralmente possível encontrar um adsorvente para o qual o fator de separação por adsorção é muito maior do que a volatilidade relativa, então, nestes casos, um processo de separação por adsorção pode ser economicamente mais viável (Ruthven, 1984).

A aplicação de processos de adsorção, já largamente utilizados na purificação de produtos ou remoção de umidade, para a separação de misturas é uma técnica mais atual, que vem se aprimorando ao longo dos anos com a descoberta de novas aplicações na petroquímica e em outras áreas de conhecimento e que foi impulsionado pelo desenvolvimento das peneiras moleculares,

adsorventes geralmente produzidos sinteticamente, que apresentam alta capacidade de adsorção, com diâmetro de poros e estrutura cristalina bem definida, e que, conforme suas características, podem apresentar alta seletividade por determinadas substâncias.

Quanto ao modo de operação, os processos de separação por adsorção podem ser classificados como: processos em batelada cíclica e processos contínuos em contracorrente, que maximizam as taxas de transferência de massa entre as fases, mas também envolvem uma operação mais complexa. Para que um processo adsorptivo seja aplicável comercialmente geralmente é necessária a operação contínua, mas não somente este fator será importante nesta análise, outros parâmetros envolvidos devem ser bem avaliados, principalmente, as características do adsorvente, como seletividade, custo e regeneração, o equipamento a ser utilizado e o agente empregado na regeneração do adsorvente.

O processo em leito móvel simulado é um processo contínuo contracorrente que apresenta uma grande vantagem frente aos demais por não requerer o movimento da fase sólida adsorvente. Neste equipamento o movimento do sólido é simulado pela troca dos pontos de injeção e coleta das correntes fluidas ao longo da unidade, daí o nome do processo. O desenvolvimento desta tecnologia data da década de 1960 quando surgiram os processos SORBEX, uma série de processos em leito móvel simulado visando, em sua maioria, a separação e/ou recuperação de compostos petroquímicos, dos quais pode-se destacar o processo PAREX de separação de isômeros de xilenos e o processo MOLEX destinado à separação de hidrocarbonetos de cadeia linear de outros de cadeia ramificada, com aplicação no processo de octanagem da gasolina e produção de compostos intermediários usados na cadeia petroquímica (Ruthven e Ching, 1989; Raghuram e Wilcher 1992).

O desenvolvimento e aplicação dos processos de separação por adsorção em leito móvel simulado vêm crescendo nos últimos anos com a instalação de novas unidades SORBEX. O desenvolvimento de pesquisas visando novas formas

de operação envolvendo diferentes configurações dos equipamentos utilizados nestes processos têm possibilitado a abertura de novos campos de aplicação desta tecnologia, como na área de produção de fármacos, já bastante desenvolvida atualmente.

O projeto e otimização de um processo de separação em leito móvel simulado terão como parâmetros básicos a serem estudados, a especificação do adsorvente e do dessorvente adequados a cada caso, bem como a escolha correta das condições de operação. Como em qualquer outro processo adsorvente, a separação desejada é dependente da seletividade do adsorvente e da ação do dessorvente sobre o mesmo.

Quanto à determinação das condições de operação ótimas, não se trata de uma tarefa fácil e corriqueira, devido à complexidade da configuração física de um equipamento deste tipo. A determinação de tais parâmetros em laboratório torna-se laboriosa e por este motivo outras técnicas vêm sendo desenvolvidas para a determinação das condições de operação. Estas técnicas fazem uso das ferramentas de modelagem e simulação dos fenômenos e processos envolvidos, e que quando bem aplicadas são de fundamental importância pela economia de custo e tempo que possibilitam, e pelos resultados que podem ser alcançados (Borges da Silva, 2000).

O objetivo deste trabalho é estudar a separação de compostos petroquímicos em leito móvel simulado, utilizando-se a modelagem e simulação deste processo como ferramenta para identificar as principais características do mesmo, prever o comportamento de uma unidade de separação e projetar as melhores condições de operação. A aplicação estudada refere-se à separação dos compostos aromáticos com oito átomos de carbono, onde objetiva-se a separação do para-xileno, petroquímico de alto valor agregado, de uma mistura contendo o próprio composto e seus isômeros meta-xileno e etilbenzeno. O sistema em estudo foi escolhido por estar bem caracterizado na literatura, estando disponíveis estudos de cinética e equilíbrio de adsorção destes compostos em diferentes adsorventes.

Este é um caso clássico de separação na engenharia química, onde os fatores de separação por adsorção, ou seletividades, obtidos são muito maiores do que os fatores de separação por destilação, ou volatilidades relativas (Ruthven, 1984).

No desenvolvimento de um modelo matemático do processo em leito móvel simulado, utilizou-se da estratégia de modelar um leito móvel verdadeiro equivalente, uma abordagem bastante difundida e que vem apresentando bons resultados, como será melhor detalhado no capítulo seguinte. Além disto, o modelo matemático desenvolvido procura representar rigorosamente todos os fenômenos envolvidos neste processo, tais como resistência à transferência de massa entre as fases, dispersão axial e isothermas de adsorção competitivas entre os componentes. Tal modelo resulta num conjunto de equações diferenciais parciais, com suas respectivas condições iniciais e de contorno, acrescidas de equações algébricas que representam os balanços globais na unidade, e que não podem ser resolvidas analiticamente.

Desenvolveu-se um algoritmo numérico para resolução do modelo matemático proposto para o processo. Um método numérico é empregado para solução deste modelo e posterior simulação do processo. Dentre outros métodos numéricos, o Método de Volumes Finitos é escolhido por garantir a conservação das grandezas envolvidas, tanto em nível elementar como global. De posse de resultados confiáveis, utiliza-se o algoritmo desenvolvido para simulação do comportamento de uma unidade de separação de p-xileno, visando a determinação dos melhores valores para os parâmetros de operação, principalmente as vazões em cada seção da unidade, que são os parâmetros chave para a separação, como será visto, baseando-se sempre em critérios de eficiência de separação.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PROCESSOS INDUSTRIAIS DE SEPARAÇÃO POR ADSORÇÃO

Os processos adsorptivos podem distinguir-se, quanto a sua finalidade, em processos de purificação ou processos de separação, sendo que os processos de separação por adsorção em escala comercial classificam-se em dois principais grupos quanto ao modo de operação: processos cíclicos em batelada ou processos contínuos em contra-corrente.

O processo em batelada é um processo de desenvolvimento mais antigo e amplamente empregado. Neste, o adsorvente é alternadamente saturado e regenerado em colunas de leito fixo, sendo que em uma coluna ocorre a adsorção e em outra a regeneração, num processo cíclico. Exemplos de aplicação industrial deste esquema incluem a separação de parafinas lineares em fase vapor utilizando zeólita 5A, no processo IsoSiv (Raghuram e Wilcher, 1992), a separação de ar e

remoção de umidade de correntes gasosas. Um esquema deste tipo de processo é ilustrado na Figura 2.1(a). Os processos de regeneração do adsorvente podem ser: regeneração por temperatura (TSA – Temperature Swing Adsorption), por pressão (PSA – Pressure Swing Adsorption), por deslocamento químico com um dessorvente ou eluente, ou ainda, purga com um gás inerte.

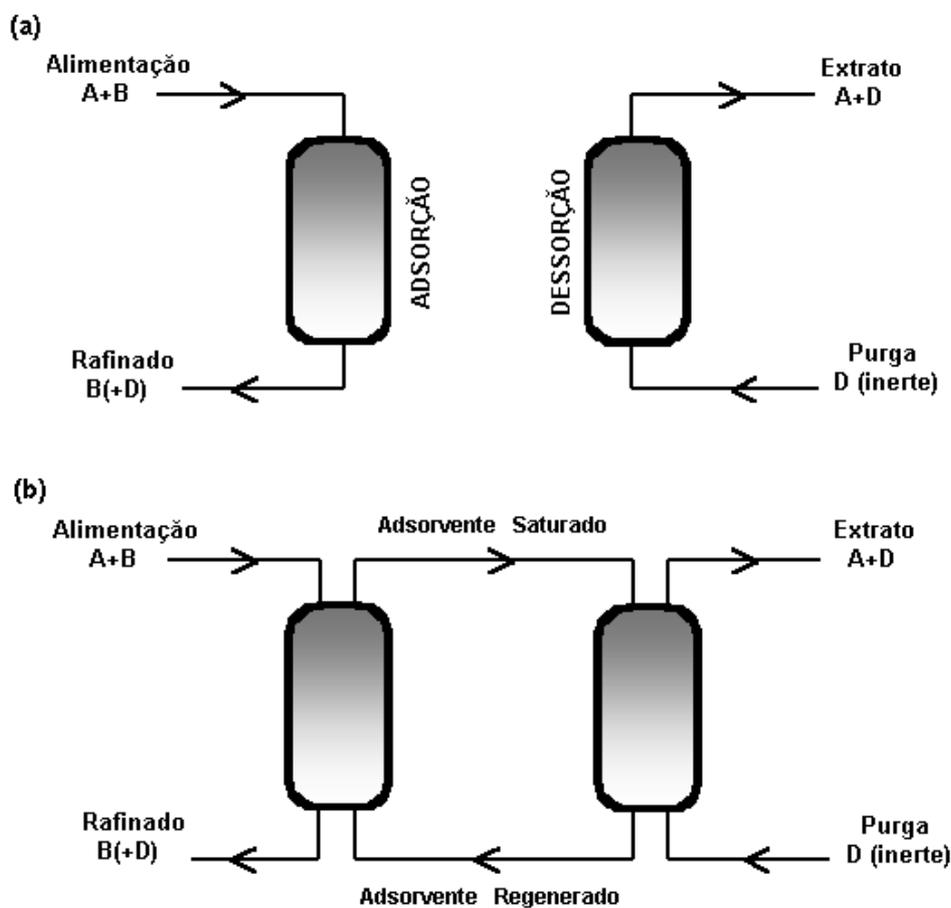


Figura 2.1 – Processos de separação por adsorção: (a) operação em batelada cíclica, e (b) operação contínua contra-corrente.

Os processos contínuos em contra-corrente surgiram para maximizar as taxas de transferência de massa e evitar os tempos de parada do processo. Este tipo de configuração apresenta uma maior eficiência em comparação ao processo em batelada, pois além de otimizar a transferência de massa possibilita uma maior utilização da capacidade adsortiva da fase sólida. Evidentemente a complexidade do

processo aumenta e sua aplicação justifica-se para sistemas com limitações na transferência de massa ou com baixos fatores de separação entre os componentes. Justifica-se ainda na separação de produtos de alto valor agregado ou onde o custo e a durabilidade do adsorvente influenciem a viabilidade econômica do processo (Borges da Silva, 2000). A Figura 2.1(b) ilustra este tipo de operação.

Então, no desenvolvimento de um processo de separação por adsorção a escolha do tipo de operação – batelada ou contínua – deve ser criteriosa. Lucena *et al.* (1999) apresentam alguns critérios para a determinação do melhor modo de operação, que são reproduzidos na Tabela 2.1.

Os processos de separação por adsorção contínuos em desenvolvimento atualmente são os processos em leito móvel verdadeiro (LMV) e leito móvel simulado (LMS), que serão abordados neste trabalho. Ambos os processos são discutidos em detalhe a seguir.

**Tabela 2.1 – Critérios para escolha entre os processos:
batelada e contínuo (Lucena et al., 1999)**

Critérios	Baixo	Alto
Fator de separação	contínuo	batelada
Escala de produção	batelada	contínuo
Custo do adsorvente	batelada	contínuo
Custo do dessorvente	batelada	contínuo
Valor do produto	contínuo	batelada
Complexidade do projeto	batelada	contínuo

2.2 LEITO MÓVEL VERDADEIRO

O princípio do processo de separação contínuo por adsorção pode ser colocado em prática por meio de um equipamento contracorrente chamado leito móvel verdadeiro (LMV). O esquema de uma unidade de leito móvel verdadeiro de quatro seções, arranjo mais comumente empregado em processos comerciais, é mostrado na Figura 2.2.

Considerando uma mistura binária (A+B) a ser separada, que constitui a corrente de alimentação da unidade, a substância mais fortemente adsorvida - A, é recuperada na corrente de extrato, e B, a substância menos adsorvida retirada na corrente de refinado. As correntes de sólido e líquido escoam em direções opostas e ambas são recirculadas. As correntes de entrada – dessorvente e alimentação – e de saída – extrato e refinado – dividem a unidade em quatro zonas, ou seções, cada qual desempenhando uma função específica, pela qual é denominada.

Na zona I – Dessorção de A – é injetado o eluente que vai promover a dessorção do composto mais fortemente adsorvido, que é retirado em parte na corrente de extrato. Conseqüentemente, nesta zona, ocorre a regeneração do adsorvente. O dessorvente deve apresentar uma afinidade para a adsorção intermediária entre os dois componentes A e B.

A zona II – Dessorção de B – situada entre os nós de extrato e alimentação, é responsável pela dessorção do composto menos retido. O sólido que entra nesta seção esteve em contato com a alimentação e contém ambas as espécies. O composto B é dessorvido em favor de A e carregado pela fase fluida em direção da zona III.

A zona III – Adsorção de A – recebe a alimentação e nela ocorre a adsorção do composto mais fortemente adsorvido e o enriquecimento da fase fluida com o componente B que é retirado em parte, no topo desta seção, como produto refinado.

Finalmente, na zona IV – Adsorção de B – entre as correntes de refinado e eluente ocorre a adsorção do composto menos retido e a regeneração do dessorvente, que vai então ser recirculado para a zona I. O sólido presente no início desta seção está praticamente isento de A e B, estando apto a adsorver o composto de menor afinidade, que não foi retirado na corrente de refinado. Conseqüentemente o fluido ao final da seção está com uma baixa concentração de A e B podendo ser utilizado como eluente na zona I.

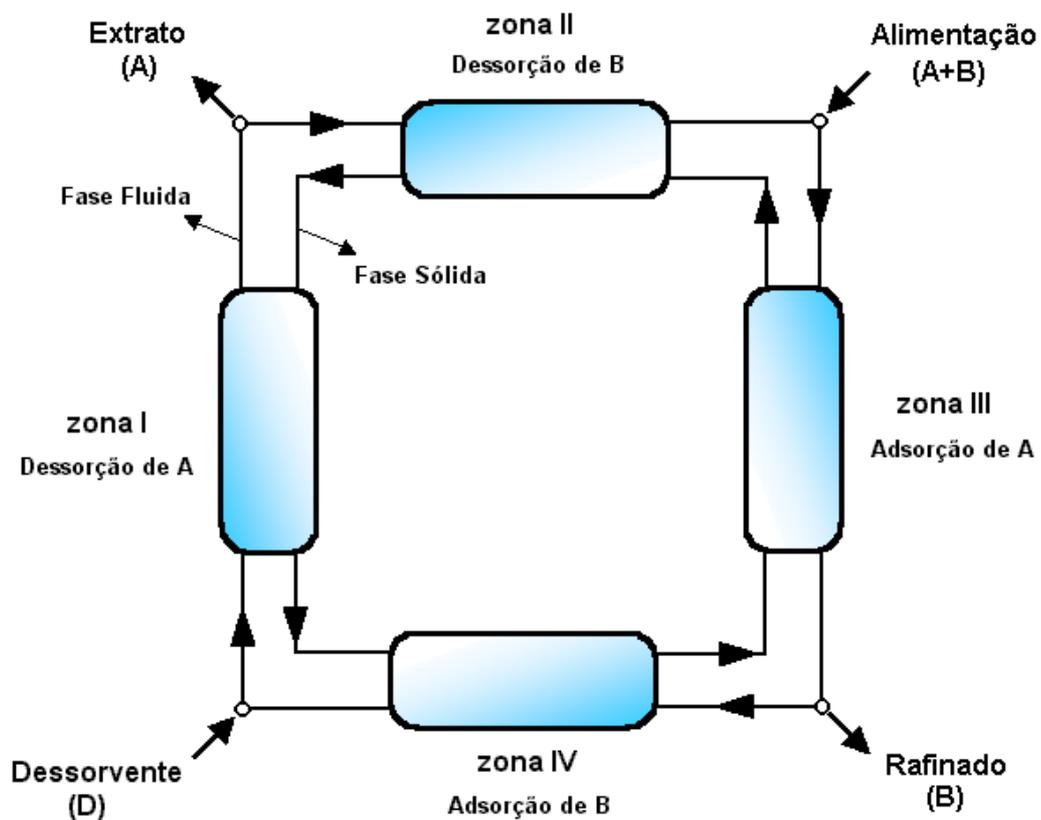


Figura 2.2 – Esquema de uma unidade de Leito Móvel Verdadeiro de 4 seções.

Para que a unidade opere corretamente, com cada seção cumprindo a função desejada, o fluxo líquido de A deve ser no sentido da fase fluida na zona I e no sentido da fase adsorvente na zona III. Já o componente B deve acompanhar o

sentido da fase fluida na zona II e o sentido da fase adsorvente na zona IV. Então, o sucesso deste processo de separação dependerá da escolha adequada das condições de operação, principalmente das vazões de fluido e sólido em cada uma das seções, que precisam obedecer a certas restrições, que serão detalhadas adiante..

O primeiro processo comercial de adsorção em leito móvel em larga escala foi o processo *Hypersorption* desenvolvido pela Union Oil Co. em 1947, para recuperação de etileno de uma corrente de gás contendo metano e hidrogênio. Este processo operava num esquema parecido com o da Figura 2.2 e representou uma grande inovação tecnológica para a época (Ruthven, 1984).

As principais desvantagens do leito móvel verdadeiro estão associadas com o movimento da fase sólida adsorvente. Entre estas desvantagens pode-se citar a complexidade mecânica do equipamento e o atrito das partículas. Visando solucionar estes problemas relacionados ao escoamento da fase sólida foram desenvolvidos outros processos de separação por adsorção, como o leito fluidizado, os leitos pulsantes e o leito móvel simulado.

2.3 LEITO MÓVEL SIMULADO

O leito móvel simulado (LMS) foi idealizado visando superar as dificuldades relativas à circulação do sólido no LMV e, quando bem projetada a unidade, pode realizar separações com a mesma eficiência que um leito contracorrente verdadeiro, sem requerer o movimento do adsorvente.

Para realizar esta função, o leito móvel simulado consiste numa seqüência de colunas de leito fixo, empacotadas com adsorvente, pelas quais circula a fase fluida. A localização dos pontos de injeção das correntes de entrada – alimentação e eluente – e retirada das correntes de saída – extrato e refinado – são trocados em certos intervalos de tempo regulares, chamado tempo de permutação (t^*),

avançando uma coluna na direção do escoamento da fase fluida. Este movimento simultâneo, das correntes de entrada e saída, simula a operação contra-corrente no equipamento, sem, no entanto, movimentar o adsorvente. Este sistema de operação está ilustrado na Figura 2.3.

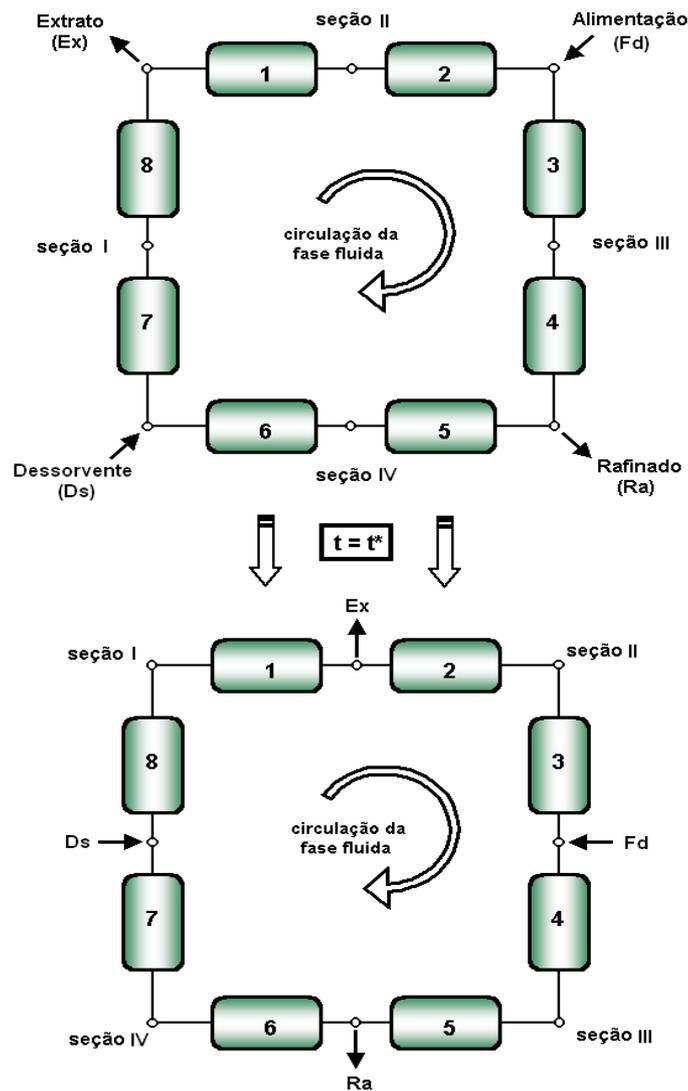


Figura 2.3 – Unidade de Leito Móvel Simulado. Representação do avanço dos pontos de injeção e retirada das correntes em um tempo de permutação t^* .

O esquema representado na Figura 2.3 diz respeito a uma unidade de LMS com oito colunas e quatro seções. Cada seção é dividida em subseções equivalentes ao número de colunas nesta seção, então esta figura representa um esquema 2-2-2-2, isto é, quatro seções contendo duas subseções cada uma (o primeiro valor refere-se à zona I, o segundo à zona II e assim respectivamente). Embora existam equipamentos com outras configurações, o LMS de quatro seções é o mais empregado industrialmente, geralmente com 12 ou 24 colunas (Ruthven e Ching, 1989; Mazzotti *et al.*, 1996b). Ressalta-se ainda, que unidades com quatro seções podem apresentar diversas outras configurações, como 5-9-7-3 (Azevedo *et al.*, 1997), 5-1-3-3 (Storti *et al.*, 1995) ou 2-1-2-1 (Furlan, 1997), seja em escala industrial ou em plantas-piloto. Estudos de aplicações com diferentes configurações, em fase líquida e vapor, serão abordados adiante.

O leito móvel simulado de quatro seções é formalmente equivalente ao sistema contra-corrente verdadeiro esquematizado na Figura 2.2, com cada seção cumprindo a mesma função descrita anteriormente. A diferença está no fato que a cada tempo de permutação as seções deslocam-se ao longo da unidade, acompanhando os nós das correntes de alimentação e coleta. Esta equivalência pode ser estabelecida também através de algumas relações de parâmetros geométricos e cinemáticos entre as unidades, que permitem encontrar uma dada condição de operação em um LMV correspondente a uma outra operação em um LMS:

$$L_k = n_k L_C \quad (2.1)$$

$$u_S = \frac{L_C}{t^*} \quad (2.2)$$

$$v_k^{LMV} + u_S = v_k^{LMS} \quad (2.3)$$

onde u_s representa a velocidade intersticial do sólido e L_k o comprimento da seção k da unidade de LMV; L_C representa o comprimento de cada coluna, e n_k o número de subseções, na seção k do LMS; e, v_k a velocidade intersticial do fluido na seção k , em cada unidade indicada.

A equação (2.1) estabelece que o comprimento de uma seção no leito móvel verdadeiro é igual a soma do comprimento das colunas em uma seção, no leito móvel simulado. A equação (2.2) mostra que a velocidade do sólido no LMV corresponde à velocidade média dada pela razão entre o comprimento de uma coluna e o tempo de permutação das correntes, no LMS. Já a equação (2.3) estabelece que a velocidade relativa entre as duas fases deve ser a mesma em ambas as configurações. Estas relações matemáticas tornam-se importantes quando se deseja modelar o LMS como um equivalente LMV, artifício que traz algumas facilidades e é bastante empregado, como será visto adiante.

Novamente, no leito móvel simulado, para alcançar uma separação adequada das duas espécies, de forma a recuperar o componente mais adsorvido (A) na corrente de extrato e o menos adsorvido (B) no refinado, o fluxo líquido de cada espécie em cada zona deve atender as mesmas restrições colocadas para o LMV. Estas restrições podem ser representadas matematicamente em termos das razões entre fluxos mássicos em cada seção da unidade – m_k definidos como a razão entre o fluxo mássico líquido do fluido e o fluxo mássico da fase sólida, em cada seção (Storti *et al.*, 1993):

$$m_k = \frac{v_k^{LMV} \rho - u_s' \varepsilon_p \rho}{u_s' \rho_s q_m (1 - \varepsilon_p)} \quad (2.4-a)$$

ou, incorporando-se na definição as constantes ρ , ρ_s e q_m como preferiu-se adotar neste trabalho, resulta numa relação entre as velocidades das fases:

$$m_k = \frac{v_k'^{LMV} - u_s' \varepsilon_p}{u_s' (1 - \varepsilon_p)} \quad (2.4-b)$$

onde ε_p representa a porosidade da partícula adsorvente, ρ a massa específica do fluido, ρ_s a massa específica do sólido adsorvente e q_m a concentração de saturação da fase sólida. As velocidades u_s' e v' levam um índice superior para caracterizar que são velocidades superficiais, diferentemente das outras velocidades referidas neste texto (velocidades intersticiais), usadas aqui para manter a definição original de m_k proposta por Storti *et al.* (1993).

Definida esta relação, tais restrições podem ser escritas na seguinte forma (Storti *et al.*, 1993; Mazzotti *et al.*, 1994):

$$m_I > \frac{\rho_s q_{A,I}}{C_{A,I}} \quad (2.5)$$

$$\frac{\rho_s q_{B,II}}{C_{B,II}} < m_{II} < \frac{\rho_s q_{A,II}}{C_{A,II}} \quad (2.6)$$

$$\frac{\rho_s q_{B,III}}{C_{B,III}} < m_{III} < \frac{\rho_s q_{A,III}}{C_{A,III}} \quad (2.7)$$

$$m_{IV} < \frac{\rho_s q_{B,IV}}{C_{B,IV}} \quad (2.8)$$

sendo m_k dado pela equação 2.4-b e onde $q_{i,k}$ e C_{ikj} representam, respectivamente, as concentrações na fase adsorvida e na fase fluida do componente i na zona k .

As equações (2.5) a (2.8) indicam, então, o sentido em que cada componente deve mover em cada uma das seções para uma boa operação do processo (Figura 2.4). A partir destas restrições, deve-se notar a importância da correta escolha das condições de operação para o sucesso deste processo de

separação, notadamente as vazões em cada seção e conseqüentemente o tempo de permutação, que está diretamente relacionado como mostra a equação (2.2).

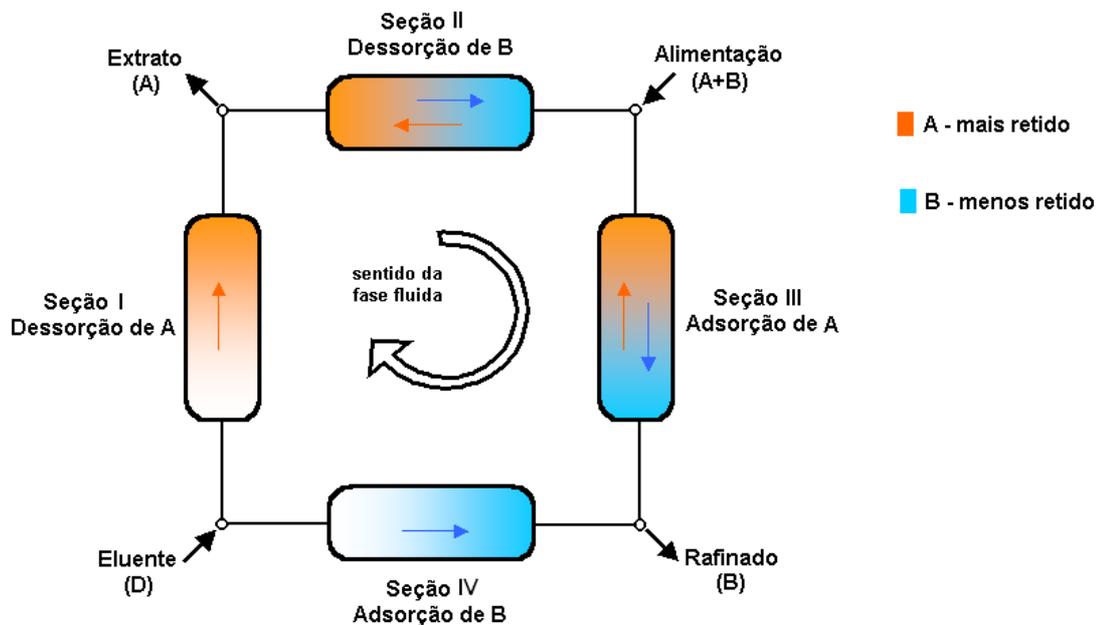


Figura 2.4 – Restrições de fluxos e função de cada seção para o Leito Móvel Simulado. As setas representam o fluxo líquido de cada espécie na respectiva seção.

2.4 OS PROCESSOS “SORBEX”

A primeira aplicação industrial de um processo de separação do tipo leito móvel simulado surgiu em 1961, quando a *Universal Oil Products (UOP)* desenvolveu a tecnologia SORBEX, uma série de processos desenvolvida para separações industrialmente importantes, principalmente de compostos petroquímicos. Esta série de processos operava de maneira semelhante ao mostrado na Figura 2.3 (esquema muitas vezes referenciado como “tipo Sorbex”) mas com uma importante diferença. Ao invés de estar empacotado em colunas discretas o adsorvente está contido em uma única coluna, a qual está dividida em várias

subseções. O avanço dos pontos de dessorvente, extrato, alimentação e refinado na coluna, a cada tempo de permutação, é feito por um complexo sistema de válvula rotatória e bombas especialmente projetado. Um esquema é mostrado na Figura 2.5.

Esta “família” de processos inclui:

- Processo PAREX: separação de para-xileno de uma mistura de isômeros aromáticos com oito átomos de carbono (C_8), utilizando zeólitas Sr-BaY ou K-BaX;
- Processo EBEX: separação de etilbenzeno de uma mistura de isômeros aromáticos com oito átomos de carbono (C_8), utilizando zeólitas NaY ou Sr-KX;
- Processo MOLEX: separação de parafinas lineares e ramificadas, utilizando zeólitas 5A;
- Processo OLEX: separação de parafinas e olefinas, utilizando zeólitas CaX ou SrX;
- Processo SAREX: separação de frutose de uma mistura de açúcares, com zeólita CaY.

Neste tipo de processo, uma separação difícil (A-B) é substituída por duas outras mais simples, A-D e B-D a serem efetuadas em colunas de destilação, conforme mostra a Figura 2.5. Portanto, não somente a escolha de um adsorvente que apresente uma seletividade apreciável pelos componentes, mas também a seleção do dessorvente, que deve ser facilmente separado das correntes de extrato e refinado, é um fator chave do processo (Ruthven e Ching, 1989). Após a destilação, os compostos A e B são recuperados e o dessorvente é reutilizado no processo. Geralmente, o dessorvente é escolhido como uma substância mais fortemente adsorvida do que o produto da corrente de refinado e menos fortemente do que o produto do extrato. Todos estes processos operam em fase líquida, mas poderiam também ser aplicados em sistemas em fase gasosa.

O processo mais amplamente estudado e talvez a principal aplicação desta tecnologia é a separação dos compostos aromáticos C_8 – isômeros de xileno e etilbenzeno, cujo produto principal é o para-xileno, petroquímico de alto valor agregado precursor do ácido tereftálico. Tais isômeros apresentam volatilidades muito similares e sua separação por processos tradicionais de destilação torna-se inviável (Tabela 2.2). O processo PAREX produz p-xileno com alta pureza a partir de uma mistura de tais compostos e tem sido a aplicação industrial de maior sucesso. Segundo Cavalcante Jr. (1998), 70 unidades encontram-se em operação em todo o mundo. Já o processo EBEX, de desenvolvimento mais recente procura recuperar o etilbenzeno e também tem se mostrado um processo muito eficiente.

*Tabela 2.2 – Propriedades físicas dos isômeros aromáticos C_8
(Ruthven, 1984).*

	Ponto de ebulição (°C)	Volatilidade relativa a 138°C
etilbenzeno	136,2	1,056
p-xileno	138,4	1,00
m-xileno	139,1	0,981
o-xileno	144,4	0,855

Os dois processos podem utilizar como adsorvente várias formas catiônicas das zeólitas X ou Y e como dessorvente podem empregar tolueno ou p-dietilbenzeno. Ruthven e Ching (1989) apresentam as várias combinações possíveis e a ordem de afinidade do adsorvente em cada caso. Os fatores de separação para estes compostos são dependentes da concentração, então, é essencial considerar o comportamento do sistema em relação tanto ao adsorvente como ao dessorvente. Por um fator econômico, algumas vezes, o dessorvente p-dietilbenzeno pode ser

preferido, uma vez que, ao contrário do tolueno, na destilação, aquele é recuperado como produto de fundo, reduzindo o gasto de energia.

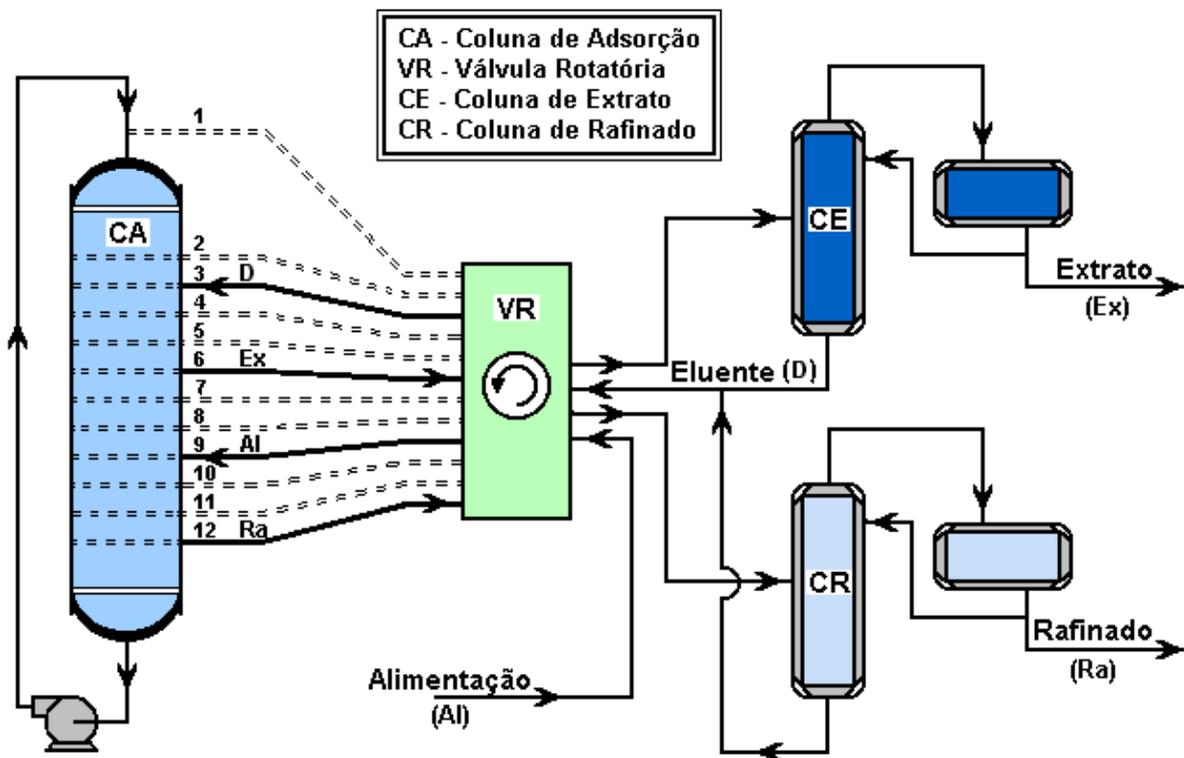


Figura 2.5 – Esquema de operação dos processos SORBEX (Borges da Silva, 2000).

Pela importância deste processo de separação de p-xileno, surgiram outros processos além do processo PAREX. O processo AROMAX foi desenvolvido no início da década de 1970 pela *Toray Industries Inc.* no Japão e consiste de uma série de câmaras independentes contendo leitos fixos de adsorção. Ao invés de uma válvula rotatória, uma seqüência de válvulas *on-off* especialmente projetadas e controladas por computador realiza o trabalho de troca dos pontos de injeção e coleta das correntes fluidas. O processo ELUXYL comercializado pela IFP desde 1994 utiliza válvulas *on-off* individuais controladas por um microprocessador para simular o movimento do adsorvente (Minceva e Rodrigues, 2002).

Tabela 2.3 – Número de octano de alguns componentes puros (Raghuram e Wilcher 1992).

	RON*	MON*
C₅:		
i-Pentano	92,3	90,3
n-Pentano	61,7	62,6
C₆:		
2,2-Dimetilbutano	91,8	93,4
2,3-Dimetilbutano	103,5	94,3
2-Metilpentano	73,4	73,5
3-Metilpentano	74,5	74,3
n-Hexano	24,8	26,0
Metilciclopentano	91,3	80,0
Cicloexano	83,0	77,2
Benzeno	120,0	115,0

*RON – Método Pesquisa; MON – Método Motor.

O processo MOLEX é aplicado na separação de hidrocarbonetos lineares de hidrocarbonetos cíclicos/ramificados. O fracionamento da nafta leve, que consiste de uma mistura de pentanos e hexanos, além de pequenas frações de butanos, heptanos e aromáticos, é uma das etapas do processo de enriquecimento da gasolina (aumento da octanagem). A alimentação da unidade de separação provém do reator de isomerização catalítica, onde a fração de compostos não lineares chega a 70%. O objetivo do processo é obter uma corrente rica em compostos não lineares, enquanto as parafinas lineares, de baixa octanagem (Tabela 2.3), são recicladas. Tal objetivo é alcançado através da adsorção utilizando zeólita 5A como adsorvente – as parafinas lineares são adsorvidas, porém as ramificadas ou cíclicas não são. Este comportamento do adsorvente confere ao processo MOLEX algumas particularidades em relação àqueles processos envolvendo xilenos, onde todos os componentes da alimentação eram adsorvidos com

capacidades de saturação muito próximas, porém com seletividades diferentes (Mazzotti, 1996b).

Raghuram e Wilcher (1992) descrevem também a aplicação do processo MOLEX na separação de n-parafinas dos hidrocarbonetos na faixa do querosene ($C_{10} - C_{14}$) para aplicação como intermediários de detergentes, sendo que a primeira planta comercial deste processos teve esta destinação e começou a operar em 1990 nos Países Baixos. Este processo utiliza n-pentano e iso-octano como dessorvente e geralmente é posto em operação utilizando-se 24 colunas distribuídas em duas câmaras de adsorção como a esquematizada na Figura 2.5, enquanto o processo MOLEX para a nafta leve geralmente emprega 8 colunas.

O processo SAREX é o de mais recente desenvolvimento, com aplicação na indústria de alimentos, trazendo alguma inovações como a utilização da água como solvente e uma concepção física mais próxima daquela da Figura 2.3, com várias colunas em série. Objetiva a separação de frutose, produzida na corrente de extrato, da glucose, que juntamente com alguns outros polissacarídeos presentes na alimentação e que não são adsorvidos, são retirados no refinado. Como adsorvente utiliza-se zeólitas X ou Y na forma catiônica Ca^{2+} . Tal processo vem recebendo atenção de muitos autores que estudam a otimização das separações em LMS, principalmente em virtude da facilidade que este sistema apresenta na compreensão e análise de fenômenos associados com o LMS. Esta facilidade está relacionada com o fato de os compostos envolvidos apresentarem isoterms de equilíbrio essencialmente lineares sobre uma ampla faixa de concentração, simplificando consideravelmente certas análises teóricas da separação em LMS (Borges da Silva, 2000).

Como foi visto, os processos SORBEX introduziram a aplicação da tecnologia do leito móvel simulado em escala comercial, focando principalmente a indústria petroquímica. No entanto, estudos recentes têm descoberto diversas outras áreas de aplicação desta tecnologia, principalmente tratando da separação de produtos de alto valor agregado, onde a complexidade do projeto o torna

competitivo comercialmente. A separação por cromatografia em LMS aparece como uma técnica promissora na separação de compostos quirais (misturas racêmicas) recuperando produtos com elevada pureza, com aplicações na bioquímica, indústria farmacêutica, cosméticos e química fina. A separação de enantiômeros aparece como uma das principais aplicações recentes, na indústria de fármacos. Tais isômeros podem apresentar propriedades terapêuticas adversas, então a pureza óptica dos compostos é muito importante e várias técnicas de separação vêm sendo estudadas (Pais *et al.*, 1998b). O LMS já está sendo aplicado com sucesso nesta área como mostra Pais *et al.* (1998a) que cita mais de dez aplicações com diferentes compostos. Ressalta-se que nestas aplicações não se encontram grandes instalações industriais como nos processos SORBEX, mas sim plantas de pequeno porte com configurações mais parecidas com a mostrada na Figura 2.3.

2.5 ESTRATÉGIAS DE MODELAGEM DO PROCESSO LMS

O leito móvel simulado é um eficiente processo contínuo de separação por adsorção, e diversas novas aplicações foram estudadas e difundidas. É importante salientar que trata-se de um processo complexo, e a construção e operação de uma unidade sempre devem ser precedidas de um criterioso estudo das condições de operação, das quais dependerá o sucesso da separação. A seleção de tais parâmetros de operação não é uma tarefa simples e direta, mas depende de cada processo de separação em particular, sendo função do equilíbrio e cinética de adsorção envolvidos, da configuração do equipamento, das vazões em cada seção e assim por diante. Portanto, a modelagem e simulação de tais processos é de grande interesse, sendo uma ferramenta muito útil no projeto e na determinação das melhores condições de operação do leito móvel simulado.

Através da modelagem do processo pode-se prever o comportamento e o desempenho das unidades de separação baseando-se em dados cinéticos e de equilíbrio facilmente mensuráveis. A modelagem do LMS é um tema bastante estudado recentemente e diferentes abordagens vêm surgindo, sendo inclusive as diferentes estratégias de modelagem assunto de pesquisas apresentadas na literatura.

Como uma primeira classificação pode-se dividir as estratégias de modelagem em dois tipos: a modelagem direta do processo LMS, considerando o verdadeiro comportamento da unidade com a troca dos pontos de alimentação e coleta a cada intervalo de permutação, ou, a modelagem de um leito móvel verdadeiro equivalente, fazendo-se uso das relações de equivalência entre o LMS e o LMV. A principal diferença entre estas duas estratégias está no estado estacionário alcançado. No modelo do LMV equivalente atinge-se um estado estacionário no qual todas as variáveis do processo em um dado ponto da unidade não variam com o tempo. Já na modelagem do LMS verdadeiro a dependência com o tempo das condições de entrada e saída de cada subseção leva a um estado estacionário cíclico que varia de acordo com o tempo de permutação. Isto significa que, depois de atingido o estado estacionário, em cada ciclo definido pelo tempo de permutação o perfil de concentração interno varia, mas é idêntico no mesmo tempo para dois ciclos sucessivos.

A consequência direta deste comportamento na simulação de tais unidades é que o modelo do LMV equivalente, por não ser dependente do tempo, gera um modelo mais simples, mais fácil de ser resolvido numericamente e que exige um menor esforço computacional, e por esse motivo vem sendo preferido por muitos autores. Entretanto é necessário avaliar qual o desvio das previsões calculadas com um modelo deste tipo em relação ao real LMS. Como uma regra geral pode-se dizer que o modelo do LMV equivalente descreve exatamente o comportamento de um LMS com um número infinito de colunas, e com tempo de permutação e comprimento das colunas infinitesimais (Storti *et al.*, 1988).

Alguns autores vêm estudando justamente este problema da estratégia de modelagem para analisar quando um modelo LMV equivalente se aplica com boa precisão. Pais *et al.* (1998a) desenvolveram ambas as modelagens e compararam os resultados obtidos para a separação de enantiômeros em uma unidade LMS de quatro seções. Concluíram que o modelo de um LMV equivalente pode ser utilizado na predição do comportamento do LMS reportando apenas pequenas diferenças entre os resultados preditos pelas duas diferentes estratégias de modelagem e ressaltando que o modelo de um equivalente LMV não caracteriza o estado estacionário cíclico de um LMS.

Kloppenburg e Gilles (1999) e Minceva e Rodrigues (2002) também fizeram uma análise desta questão. De uma maneira geral estes trabalhos concluem que para fins de simulação, projeto e otimização, o modelo do LMV equivalente resulta numa aproximação muito boa do comportamento do LMS, sendo que em ambos os trabalhos o modelo de um LMV equivalente foi preferido, por sua menor complexidade.

Alguns trabalhos de modelagem e simulação do processo em leito móvel simulado encontrados na literatura, que tratam do problema utilizando um modelo de leito móvel verdadeiro equivalente são os trabalhos de Pais *et al.* (1998b), Azevedo e Rodrigues (1999b), Kloppenburg e Gilles (1999) e Minceva e Rodrigues (2002). Muitos outros trabalhos utilizam os modelos de leito móvel simulado em sua verdadeira concepção, entre os quais pode-se citar Azevedo *et al.* (1997), Zhong e Guiochon, 1997, Strube e Schmidt-Traub (1998) e Borges da Silva (2000).

Outro aspecto importante tratando da modelagem matemática de unidades de leito móvel simulado e leito móvel verdadeiro são os modelos de equilíbrio (Storti *et al.*, 1989, 1993; Mazzotti *et al.*, 1994, 1996a). Tratam-se de modelos mais simples que desprezam efeitos de dispersão axial e de transferência de massa, assumindo condições de equilíbrio termodinâmico em toda posição ao longo da unidade em qualquer tempo. Esse modelo constitui uma ferramenta muito útil para a simulação qualitativa da unidade de separação e para uma avaliação inicial das

condições de operação, requerendo apenas informações a respeito do equilíbrio de adsorção e concentrações de alimentação. Maiores detalhes sobre esta abordagem serão apresentados adiante.

Strube e Schimidt-Traub (1998), bem como Dunnebier *et al.* (1998) analisaram os diferentes modelos matemáticos, que podem ser utilizados na simulação do processo LMS e apresentam uma análise de suas diferenças. Geralmente, os trabalhos encontrados na literatura utilizam um modelo de fluxo pistonado com dispersão axial e a resistência à transferência de massa é descrita por um mecanismo de força motriz linear – LDF. Recentemente Azevedo e Rodrigues (1999a) descreveram um mecanismo de força motriz bi-linear (bi-LDF) que leva em conta as resistências nos macroporos e nos microporos da partícula adsorvente.

2.6 PROJETO E OTIMIZAÇÃO DO LEITO MÓVEL SIMULADO

Como foi abordado anteriormente, pela complexidade do projeto, as ferramentas de modelagem e simulação são de fundamental importância no desenvolvimento de um processo de separação em leito móvel simulado e a construção de uma unidade deve ser precedida de um estudo detalhado. O processo de otimização de uma unidade está diretamente relacionado com o projeto da mesma, e os procedimentos de busca das melhores condições de operação sempre fazem uso de tais ferramentas, uma vez que procedimentos de tentativa e erro não são aplicáveis em um processo deste porte.

Otimizar a operação de um LMS consiste em prever as condições de operação tais como vazões em cada seção, tempo de permutação, que produzam, dada uma configuração física da unidade, uma ótima separação a um custo mínimo (Azevedo e Rodrigues, 1999b). Portanto, o objetivo é obter-se os produtos desejados nas correntes de extrato e refinado, com a maior pureza possível,

fazendo uso efetivo da total capacidade adsorviva do sólido adsorvente e minimizando o consumo de eluente. Dependendo do caso, o procedimento de otimização pode pretender minimizar e/ou maximizar um ou mais critérios de desempenho, que irão variar de acordo com cada processo em particular, dependendo principalmente de fatores econômicos.

Em geral, os trabalhos de projeto e otimização de unidades de separação por leito móvel simulado encontrados na literatura definem algumas variáveis de desempenho a serem otimizadas. Os mesmos parâmetros de desempenho vêm sendo usados por vários autores e baseiam-se na pureza da corrente de extrato, pureza da corrente de refinado, recuperação da espécie mais adsorvida no extrato, recuperação da espécie menos adsorvida no refinado, no consumo de solvente (eluente) por massa de substância separada e a produtividade do adsorvente para cada produto. Pureza de uma corrente é definida como a fração do componente desejado naquela corrente em relação aos demais; já recuperação diz respeito à fração do componente desejado naquela corrente em relação à quantidade alimentada. A forma de cálculo de tais parâmetros está resumida na Tabela 2.4.

Tabela 2.4 – Variáveis de desempenho para uma mistura binária (Pais et al., 1998b).

Corrente	Pureza (%)	Recuperação (%)	Cons. Solvente (m ³ /kg)	Produtividade (kg/m ³ .h)
Rafinado	$\frac{C_B}{C_A + C_B} \cdot 100$	$\frac{C_B \cdot Q_{RA}}{C_B^f \cdot Q_{FD}} \cdot 100$	$\frac{(Q_{DS} + Q_{FD})}{C_B \cdot Q_{RA}}$	$\frac{C_B \cdot Q_{RA}}{V_S}$
Extrato	$\frac{C_A}{C_A + C_B} \cdot 100$	$\frac{C_A \cdot Q_{EX}}{C_A^f \cdot Q_{FD}} \cdot 100$	$\frac{(Q_{DS} + Q_{FD})}{C_A \cdot Q_{EX}}$	$\frac{C_A \cdot Q_{EX}}{V_S}$

Os primeiros esforços de busca das melhores condições de separação em unidades de leito móvel simulado foram apresentados por Storti *et al.* (1989, 1993) utilizando modelos simplificados baseados na teoria do equilíbrio que, como

referido anteriormente, desprezam efeitos de resistência à transferência de massa, efeitos de dispersão axial e assumem condições de equilíbrio termodinâmico na unidade. Seguiram-se a estes os trabalhos de Storti *et al.* (1995) e Mazzotti *et al.* (1994, 1996a, 1996c). Estes autores desenvolveram um procedimento para o projeto da unidade baseado na relação entre os fluxos mássicos em cada seção da unidade (m_p , conforme equação 2.4), que são os parâmetros chave de operação.

Por este procedimento é possível obter-se uma série de relações entre os fluxos mássicos em cada seção da unidade que proporcionarão a completa separação dos compostos desejados. Tais relações baseiam-se apenas em informações sobre a isoterma de adsorção dos compostos e concentração de alimentação. Destas relações entre os fluxos mássicos pode-se obter as vazões, ou as velocidades em cada seção. Por esta abordagem, Storti *et al.* (1993) e Mazzotti *et al.* (1994) mostraram que as condições de operação nas seções I e IV, onde o adsorvente e o eluente são regenerados, são relativamente simples. Entretanto, nas seções II e III, que são as seções chave para a separação, o procedimento torna-se trabalhoso e uma dada separação deve ser analisada no plano compreendido pelas variáveis m_{II} e m_{III} , onde pode-se projetar uma região de completa separação, ou seja, valores de m_{II} e m_{III} que, juntos, proporcionarão a recuperação do composto mais fortemente adsorvido puro na corrente de extrato e o componente de menor afinidade adsortiva também puro na corrente de refinado. Exemplificando para o caso de separação de uma mistura binária com isoterma de adsorção linear, as restrições de fluxo escritas previamente (equações 2.5 – 2.8) reduzem-se a:

$$m_I > \rho_s K_A \quad (2.9)$$

$$\rho_s K_B < m_{II} < \rho_s K_A \quad (2.10)$$

$$\rho_s K_B < m_{III} < \rho_s K_A \quad (2.11)$$

$$m_{IV} < \rho_s K_B \quad (2.12)$$

onde $m_{III} > m_{II}$ para que a vazão de alimentação seja positiva e K_A e K_B são as constantes da isoterma linear de adsorção.

Estas restrições definem a separação em um LMS para este caso. Nota-se que para as zonas I e IV são duas restrições simples, enquanto que para as zonas II e III as desigualdades formam uma região correspondente a um triângulo no plano m_{II} versus m_{III} , ilustrado na Figura 2.6, em que no seu interior, respeitando as restrições para m_I e m_{IV} , qualquer par (m_{II}, m_{III}) garante a separação completa. O procedimento acima estende-se para modelos não lineares, para os quais, entretanto, tais restrições não são obtidas tão explicitamente.

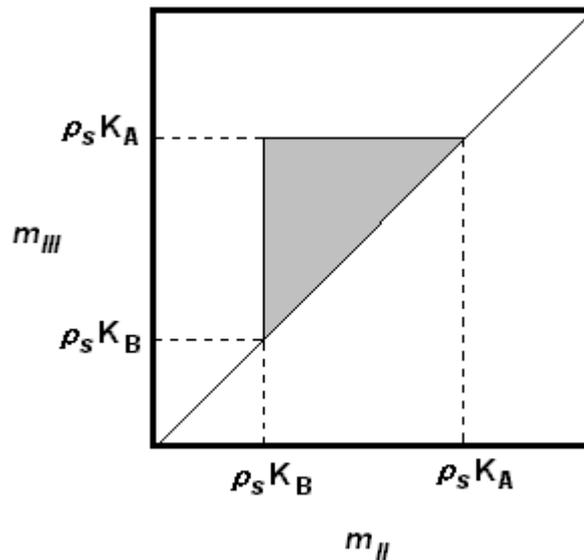


Figura 2.6 – Zona de completa separação obtida pela teoria do equilíbrio para isoterma linear.

Mazzotti *et al.* (1994) obtiveram uma solução analítica para a zona de completa separação, para o caso de mistura binária e isoterma de adsorção descrita pelo modelo de Langmuir estequiométrico (equação 2.13) e mostraram ainda um

procedimento para, a partir de um sistema com mais de dois componentes, obter um sistema binário equivalente e aplicar tal solução analítica. Mazzotti *et al.* (1996c) fizeram o mesmo estudo, para o caso da isoterma de adsorção descrita pelo modelo de Langmuir multicomponente completo (equação 2.14), mostrando que, neste caso, não é possível chegar a uma solução analítica para as relações entre fluxos mássicos em cada seção e um procedimento numérico precisa ser adotado para a determinação da zona de completa separação.

$$q_i^* = \frac{q_m \alpha_i C_i}{\sum_{j=1}^{NC} \alpha_j C_j} \quad (2.13)$$

$$q_i^* = \frac{q_{m,i} K_i C_i}{1 + \sum_{j=1}^{NC} K_j C_j} \quad (2.14)$$

Segundo Storti *et al.* (1995), a teoria do equilíbrio é uma ferramenta prática para uma avaliação inicial das condições de operação em uma unidade, requerendo apenas informações a respeito do equilíbrio de adsorção. Entretanto esta abordagem não fornece informações essenciais como valores absolutos de velocidades, diâmetros de partículas ou tempo de permutação, e por isso o completo projeto de uma unidade deve ser sucedido de uma análise através de um modelo detalhado.

Contraopondo-se à abordagem descrita acima, Azevedo e Rodrigues (1999b) realizaram estudos de projeto de um leito móvel simulado considerando efeitos da resistência à transferência de massa. Neste trabalho ressaltam que embora os modelos de equilíbrio resultem em ferramentas poderosas de projeto, num processo real os efeitos de dispersão axial e transferência de massa geralmente estão presentes e as condições de separação calculadas por estes modelos podem não se aplicar. Azevedo e Rodrigues (1999b) mostram que as restrições de fluxos em cada

seção não dependem somente do equilíbrio de adsorção, mas também da velocidade do sólido, comprimento da seção e dos coeficientes de transferência de massa e apontam que na presença de resistência ao transporte de massa, as melhores condições de fluxo em cada seção podem ser obtidas por simulação utilizando um modelo detalhado. Os resultados deste trabalho revelaram ainda que na presença de resistência à transferência de massa, a zona de completa separação obtida é menor do que aquela prevista por um modelo de equilíbrio, e que, a região de completa separação em termos de m_{II} e m_{III} é dependente dos valores dos fluxos mássicos nas outras duas seções da unidade.

Charton e Nicoud (1995) publicaram um trabalho com todos os procedimentos para projetar uma unidade de LMS para separações não lineares. O projeto proposto permite calcular, para uma dada vazão de alimentação: a concentração de alimentação, o número de colunas por seção, o comprimento e diâmetro das colunas, o tamanho das partículas adsorventes e as vazões de reciclo e de correntes externas da unidade.

Proll e Kusters (1998) apresentam uma estratégia de otimização para sistemas com isotermas de equilíbrio de adsorção não lineares ou acopladas, que se aplica em duas etapas, primeiro a determinação das vazões ótimas em cada seção por meio de um algoritmo de busca utilizando um modelo de equilíbrio, e segundo, a simulação dos perfis de concentração na unidade.

A seguir, apresenta-se uma síntese dos trabalhos encontrados na literatura que tratam da adsorção dos isômeros xilenos e da separação destes e de outros compostos petroquímicos utilizando a tecnologia do leito móvel simulado. Muitos autores vêm estudando a separação de hidrocarbonetos em leito móvel simulado. Alguns buscam a modelagem, simulação e otimização dos processos SORBEX apresentados acima e, outros, estudam novas alternativas de separação, como operação em fase vapor ou diferentes configurações do equipamento.

Santacesaria *et al.* (1982a, 1982b) e Carrà *et al.* (1982) em uma série de trabalhos estudaram a adsorção dos compostos aromáticos da fração C8 em zeólitas Y em fase líquida. Determinaram experimentalmente o equilíbrio de adsorção em várias temperaturas, correlacionando com as isotermas de Langmuir e Fowler. Determinaram a cinética de adsorção destes compostos e mostraram que, para este caso, a difusão nos macroporos da partícula adsorvente é a etapa controladora do processo. Realizaram ainda corridas experimentais de adsorção em leito fixo e modelaram e simularam este processo, comparando os resultados experimentais e numéricos, obtendo boa concordância. Santacesaria *et al.* (1985), Morbidelli *et al.* (1985) e Storti *et al.* (1985) em outra série de trabalhos ampliaram estes estudos para a operação em fase vapor, novamente obtendo dados de equilíbrio e cinética de adsorção e realizando corridas em leito fixo.

Storti *et al.* (1988) estudaram a separação de isômeros de xilenos em fase vapor com zeólita Y e isopropilbenzeno como dessorvente, comparando a operação contracorrente verdadeira e a operação em LMS por meio de modelagem matemática. Com o objetivo de avaliar o número mínimo de colunas discretas em um LMS capaz de reproduzir os resultados de um LMV, realizaram diferentes simulações variando-se o número de colunas, comprimento das colunas, número de subseções em cada zona e o tempo de permutação. Observaram boa concordância entre os modelo para um número de colunas igual a nove, e que, com a configuração utilizada, a zona III torna-se limitante do processo, ocasionando sensibilidade na pureza do produto do refinado (m-xileno) com a variação no número de subseções.

Storti *et al.* (1989) desenvolveram um modelo simplificado baseado na teoria do equilíbrio, para a predição das melhores condições operacionais na separação dos compostos aromáticos C₈ utilizando zeólita Y. Este modelo foi testado comparando-se os resultados com um modelo detalhado, e aplicado na otimização do processo tanto em fase líquida como em fase vapor. Concluíram que tal modelo simplificado apresenta bons resultados e é especialmente útil na

determinação inicial do comprimento de cada seção, gerando valores que podem ser utilizados em um modelo detalhado do processo para avaliar sua performance. Concluíram ainda que a operação em fase vapor produz economia no consumo de adsorvente comparando-se com a operação análoga em fase líquida; segundo os autores a maioria dos processos em escala industrial trabalha na fase líquida. Storti *et al.* (1989) realizaram ainda estudos esclarecedores quanto à seleção do dessorvente em tal processo, mostrando que quando se deseja separar um componente em particular de uma mistura binária, a adsorvidade do dessorvente deve ser escolhida tão próxima quanto possível a daquele componente, para acarretar um máximo enriquecimento da corrente de tal componente e minimizar as quantidades de adsorvente e dessorvente envolvidas.

Storti *et al.* (1992) e Furlan *et al.* (1997) estudaram a separação dos isômeros de xilenos e etilbenzeno em uma unidade piloto de LMS com seis colunas numa configuração 2-1-2-1, sem recirculação do dessorvente, e operando em fase vapor. Utilizaram zeólita KY como adsorvente e isopropilbenzeno como dessorvente. Storti *et al.* (1992) analisaram o comportamento dinâmico da unidade e reportaram uma operação mais rápida em fase vapor do que em fase líquida. Nos dois trabalhos utilizou-se a teoria de equilíbrio para prever a relação de fluxos mássicos em cada seção da unidade que proporcionam a completa separação dos compostos em estudo. Os resultados foram verificados experimentalmente e concluiu-se que a teoria do equilíbrio é uma ferramenta útil para selecionar as condições de operação da unidade e que separações com altas purezas podem ser alcançadas com um pequeno número de colunas operando em fase vapor, desde que os comprimentos das colunas e as vazões sejam muito bem projetados. Segundo os autores a maioria das aplicações industriais opera em fase líquida utilizando 24 colunas.

Storti *et al.* (1993, 1995) e Mazzotti *et al.* (1994) ampliaram os estudos baseados na teoria do equilíbrio para o completo projeto da unidade de LMS sempre aplicando ou comparando os resultados à separação dos compostos aromáticos xilenos e etilbenzeno.

Neves (1995) publicou um trabalho bastante completo sobre a adsorção dos isômeros xilenos em zeólitas Y, em fase líquida. Determinou isotermas de adsorção mono e multicomponente em várias temperaturas, estudou a cinética de adsorção em banho finito considerando a difusão nos macroporos como etapa controladora do processo. Neves (1995) realizou ainda corridas experimentais de adsorção em leito fixo e desenvolveu a modelagem e simulação do processo em leito fixo, comparando dados experimentais e simulados, reportando bons resultados.

Outra separação de hidrocarbonetos foi investigada recentemente por Mazzotti *et al.* (1996b), que realizaram a separação de parafinas lineares e não lineares com cinco (C_5) ou seis (C_6) carbonos em uma planta piloto de leito móvel simulado. O esquema experimental utilizado foi uma unidade de LMS de três seções com ciclo aberto e apenas seis colunas, com uma configuração 2-2-2. Esta unidade operava em fase vapor utilizando zeólita 5A como adsorvente e n-pentano como eluente. Foram alcançados bons resultados, segundo o autor, em termos de pureza e recuperação dos compostos separados e quantidades de adsorvente e eluente requeridas. Mazzotti *et al.* (1996b) salientaram ainda as vantagens da operação de tal separação em fase vapor no processo industrial de aumento da octanagem da gasolina.

Azevedo *et al.* (1997) realizaram a simulação numérica da separação de compostos aromáticos C_8 em leito móvel simulado utilizando zeólitas Y, em fase líquida, para a recuperação de p-xileno. Utilizando um modelo do tipo “lumped pore diffusion” considerando a difusão nos macroporos e resolvendo as equações por colocação ortogonal seguido do método de diferenças finitas. Avaliaram o desempenho da unidade quando da variação do tempo de permutação e vazão de reciclo de eluente, verificando que existem certas condições de tais parâmetros que maximizam a pureza e recuperação do produto desejado.

Com o objetivo de desenvolver o controle automático de uma unidade de leito móvel simulado de separação de compostos aromáticos C_8 , Kloppenburg e

Gilles (1999) modelaram e simularam o comportamento de uma unidade com 24 colunas operando em fase líquida com zeólitas Y e considerando um modelo LDF para a transferência de massa. Os autores desenvolveram a modelagem tanto do LMS como do LMV equivalente, comparando seus comportamentos, para a posterior escolha do modelo a ser aplicado no desenvolvimento do controle automático da unidade. Concluíram que o modelo LMV equivalente é suficiente e também mais adequado para fins do desenvolvimento do controle da unidade, por não ser tempo-dependente.

Minceva e Rodrigues (2002) modelaram e simularam a separação de p-xileno em leito móvel simulado utilizando zeólita KY em fase líquida. Em seu estudo analisaram a influência do tempo de permutação, da desativação do adsorvente e do coeficiente de transferência de massa sobre o desempenho da unidade, bem como a zona de completa separação e melhores condições de operação para este composto, mostrando que a resistência à transferência de massa afeta significativamente a região de completa separação. Neste trabalho os autores consideraram um modelo LDF para a transferência de massa.

No próximo capítulo será apresentada a formulação matemática e numérica adotada no desenvolvimento deste trabalho.

CAPÍTULO 3

FORMULAÇÃO MATEMÁTICA E NUMÉRICA

Neste capítulo será desenvolvida a modelagem matemática para o processo de adsorção multicomponente e separação de compostos em uma unidade de leito móvel verdadeiro, que servirá de base para o estudo da unidade de leito móvel simulado por meio da analogia existente entre as duas unidades, discutida no capítulo anterior. Serão apresentadas e discutidas as equações que governam o processo de transferência de massa entre as fases e o fluxo dos compostos na unidade.

Ainda neste capítulo será apresentada a formulação numérica empregada para a solução do conjunto de equações diferenciais parciais resultantes da modelagem do problema em estudo. Foi escolhido o Método de Volumes Finitos para a discretização das equações e o esquema de interpolação WUDS (Raithby, 1976) para a aproximação do valor das variáveis nas interfaces dos volumes de

controle. Desta forma, utilizando-se a simulação numérica, serão obtidas informações importantes referentes ao projeto e as condições de operação da unidade.

3.1 MODELO AGRUPADO DE DIFUSÃO NOS POROS

Inicia-se a formulação matemática com uma breve apresentação do modelo utilizado para a transferência de massa entre o fluido e as partículas sólidas adsorventes, uma parte fundamental da modelagem matemática do problema que é apresentado neste momento para proporcionar um melhor entendimento das etapas subseqüentes.

Utiliza-se neste trabalho um modelo agrupado de difusão nos poros, ou “lumped pore diffusion model” apresentado por Morbidelli *et al.* (1982) e também por Santacesaria *et al.* (1982b). Santacesaria *et al.* (1982a, 1982b), em seus estudos da adsorção dos isômeros xilenos em zeólita Y, demonstraram que a etapa controladora da transferência de massa neste processo é a difusão nos macroporos das partículas adsorventes, e utilizando um modelo deste tipo reportaram bons resultados na previsão do comportamento da adsorção destes compostos em uma coluna de leito fixo. Posteriormente Neves (1995) também estudou a adsorção destes isômeros em leito fixo utilizando um modelo deste tipo para a transferência de massa entre as fases e obteve bons resultados. Morbidelli *et al.* (1984) utilizaram esta metodologia para a adsorção de isômeros do clorotolueno em zeólita X, processo também controlado pela etapa de difusão nos macroporos.

Para o entendimento deste modelo de parâmetros agrupados, primeiramente será apresentado um modelo convencional de difusão e adsorção em banho finito como geralmente encontrado na literatura (Ruthven, 1984). Considerando uma partícula esférica do adsorvente em um banho finito contendo

um componente a ser adsorvido, conforme esquematizada na Figura 3.1, e chamando de C a concentração molar do componente no banho externo à partícula, C_p a concentração molar do componente na fase fluida que preenche os poros do adsorvente, e q a concentração adsorvida por massa de adsorvente, pode-se representar a transferência de massa do banho para a partícula por um balanço de massa no banho e na partícula:

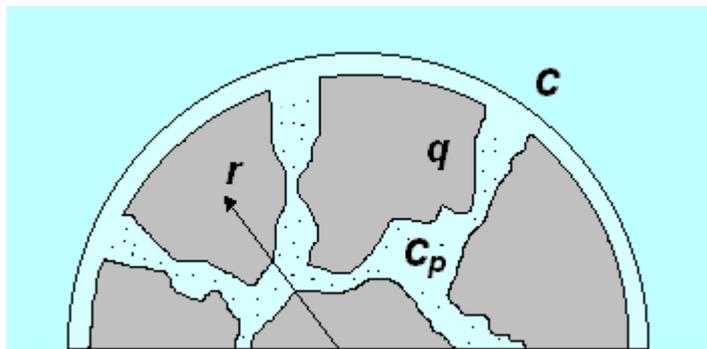


Figura 3.1 – Esquema da estrutura porosa da partícula adsorvente.

- Banho – a variação da concentração no banho é igual à transferência de massa para o interior da partícula pelo filme externo:

$$\varepsilon_b \frac{\partial C}{\partial t} = -(1 - \varepsilon_b) a_p k_f [C - C_p(R_p, t)] \quad (3.1)$$

onde ε_b representa a porosidade do banho, a_p a área superficial da partícula por unidade de volume da partícula, k_f o coeficiente de transferência de massa no filme e R_p o raio externo da partícula. Para partículas esféricas, $a_p = 3/R_p$.

- Partícula – a variação da concentração nos poros do adsorvente é devida à difusão molecular no interior da partícula e também à variação da concentração adsorvida na superfície da partícula:

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_p}{\partial t} = \varepsilon_p \frac{D_m}{\tau} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_p}{\partial r} \right) - (1 - \varepsilon_p) \rho_s \frac{\partial q}{\partial t} \quad (3.2)$$

com as seguintes condições de contorno:

$$r = R_p, (t > 0) \quad \varepsilon_p \frac{D_m}{\tau} \frac{\partial C_p}{\partial r} \Big|_{r=R_p} = k_f [C - C_p(R_p, t)] \quad (3.3)$$

$$r = 0, (t > 0) \quad \frac{\partial C_p}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0 \quad (3.4)$$

e ainda as devidas condições iniciais, que não são importantes neste momento. Nas equações 3.2 a 3.4 ε_p representa a porosidade da partícula, D_m a difusividade molecular do soluto, τ a tortuosidade da partícula e ρ_s a massa específica do sólido.

- Sólido – a concentração adsorvida no sólido é admitida entrar em equilíbrio instantâneo com a concentração nos poros e pode ser representada por uma isoterma de equilíbrio de adsorção (f_{eq}):

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{\partial f_{eq}(C_p)}{\partial C_p} \frac{\partial C_p}{\partial t} \quad (3.5)$$

O modelo definido pelas equações 3.1 a 3.5 representa fielmente os fenômenos de difusão e adsorção envolvidos no processo e é mais preciso do que os modelos que utilizam a aproximação por força motriz linear; entretanto sua solução é mais complexa e requer um maior esforço computacional (Morbidelli *et al.*, 1982). Desta forma, pode ser aplicado um processo de agrupamento de parâmetros com o objetivo de simplificar estas equações, e que consiste na integração das equações da partícula no volume da mesma, levando-se a definir uma concentração média do interior da partícula, conforme:

$$\bar{C}_p(t) = \frac{1}{V_p} \int_{V_p} C_p(r,t) dV_p \quad (3.6)$$

onde V_p representa o volume da partícula esférica.

Por este processo as equações anteriormente definidas tornam-se:

$$\varepsilon_b \frac{\partial C}{\partial t} = -(1 - \varepsilon_b) a_p k_L (C - \bar{C}_p) \quad (3.7)$$

$$\varepsilon_p \frac{\partial \bar{C}_p}{\partial t} = a_p k_L (C - \bar{C}_p) - (1 - \varepsilon_p) \rho_s \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} \quad (3.8)$$

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = \frac{\partial f_{eq}(\bar{C}_p)}{\partial \bar{C}_p} \frac{\partial \bar{C}_p}{\partial t} \quad (3.9)$$

onde o traço sobre as concentrações indica que estas são concentrações médias na partícula e k_L é o coeficiente global de transferência de massa, definido como a soma das resistências internas e externas:

$$\frac{1}{k_L} = \frac{1}{k_f} + \frac{1}{\varepsilon_p k_p} \quad (3.10)$$

e k_p é o coeficiente de transferência de massa interno da partícula e está relacionado com as difusividades internas.

Morbidelli *et al.* (1982) apresentam este processo de agrupamento de parâmetros do modelo mais detalhadamente e discutem as simplificações nele envolvidas. Os autores apresentam ainda a comparação entre a solução do modelo completo e do modelo de parâmetros agrupados com dados experimentais de banho finito, mostrando que o segundo representa uma aproximação bastante satisfatória do modelo completo e também do processo real.

3.2 MODELAGEM MATEMÁTICA DE UM LEITO MÓVEL VERDADEIRO

O desenvolvimento da modelagem matemática do processo em Leito Móvel Verdadeiro parte de balanços diferenciais de massa na fase fluida e na fase sólida, em um volume elementar da unidade. A partir deste modelo, acrescido de suas condições de contorno aplicadas em cada seção e demais balanços globais de massa nos nós da unidade, e que serão apresentados na seqüência, pode-se descrever o comportamento dinâmico do processo.

As hipóteses assumidas no desenvolvimento do modelo matemático são as seguintes:

- Coordenadas cilíndricas e fluxo unidimensional;
- Operação isotérmica;
- Fluxo pistonado axialmente disperso no leito;
- Mistura perfeita na direção radial;
- Partículas esféricas;
- Porosidade do leito constante;
- Perda de carga desprezível;
- Vazão de sólido constante.

Considerando um volume de controle arbitrário de comprimento dz em uma coluna de área de seção transversal A , do LMV, conforme esquematizado na Figura 3.2, a qual representa uma seção qualquer da unidade LMV, na qual o fluido escoar no sentido positivo do eixo z e o sólido no sentido oposto, os balanços diferenciais de massa em ambas as fases, para um componente qualquer i , na seção k da unidade, serão desenvolvidos a seguir.

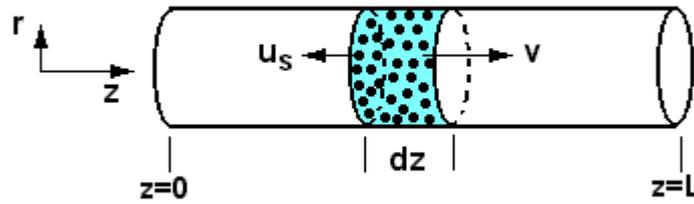


Figura 3.2 – Volume de controle em uma das seções da unidade LMV.

3.2.1 Balanço de Massa na Fase Fluida

O balanço genérico de massa para a espécie química i na fase fluida do volume de controle pode ser dado pela seguinte equação:

$$\left\{ \begin{matrix} \text{massa} \\ \text{acumulada} \end{matrix} \right\} = \left\{ \begin{matrix} \text{massa} \\ \text{entrando} \end{matrix} \right\} - \left\{ \begin{matrix} \text{massa} \\ \text{saindo} \end{matrix} \right\} + \left\{ \begin{matrix} \text{massa} \\ \text{gerada} \end{matrix} \right\} \quad (3.11)$$

- O acúmulo da espécie i na fase fluida do volume de controle é dado por:

$$\frac{\partial m_{ik}}{\partial t} = \frac{\partial(\varepsilon_b V_{vc} C_{ik})}{\partial t} = \varepsilon_b V_{vc} \frac{\partial C_{ik}}{\partial t} = \varepsilon_b A dz \frac{\partial C_{ik}}{\partial t}$$

onde ε_b representa a porosidade do leito e V_{vc} o volume total do volume de controle.

- A taxa total de massa da espécie i na fase fluida entrando no volume de controle, na direção z , é:

$$\varepsilon_b A N_{ik} \Big|_z$$

onde N_{ik} representa o fluxo molar total do componente.

▪ A taxa total de massa da espécie i na fase fluida saindo do volume de controle:

$$\varepsilon_b AN_{ik} \Big|_{z+\Delta z}$$

▪ A parcela de geração ou consumo da espécie i na fase fluida do volume de controle será dada pelo termo do lado direito da equação 3.7, já utilizando o modelo de transferência de massa entre as fases discutido previamente, multiplicado pelo volume do volume de controle:

$$- Adz(1-\varepsilon_b)a_p k_{L,ik} (C_{ik} - \bar{C}_{P,ik})$$

onde agora a porosidade ε_b representa a porosidade do leito. Por motivo de simplicidade os traços sobre as concentrações, indicando concentrações médias na partícula, serão negligenciados a partir deste ponto, uma vez que as concentrações pontuais na partícula não aparecerão nos balanços.

Substituindo os termos acima deduzidos na equação 3.11, resulta:

$$\varepsilon_b Adz \frac{\partial C_{ik}}{\partial t} = \varepsilon_b AN_{ik} \Big|_z - \varepsilon_b AN_{ik} \Big|_{z+\Delta z} - Adz(1-\varepsilon_b)a_p k_{L,ik} (C_{ik} - C_{P,ik}) \quad (3.12)$$

Dividindo toda a equação 3.12 pelo volume da fase fluida no volume de controle considerado, aplicando o limite para o volume do volume de controle tendendo a zero e rearranjando a equação, obtém-se:

$$\frac{\partial C_{ik}}{\partial t} + \frac{\partial N_{ik}}{\partial z} = -\frac{(1-\varepsilon_b)}{\varepsilon_b} a_p k_{L,ik} (C_{ik} - C_{P,ik}) \quad (3.13)$$

O fluxo molar total da espécie química i na direção z é dado pelas contribuições dos fluxos difusivo e convectivo da espécie nesta direção, podendo ser representado da seguinte forma:

$$N_{ik} = v_k C_{ik} - D_{L,k} \frac{\partial C_{ik}}{\partial z} \quad (3.14)$$

onde v_k representa a velocidade intersticial do fluido e $D_{L,k}$ o coeficiente de dispersão axial no leito, na zona k .

Substituindo a equação 3.14 na equação 3.13, resulta:

$$\frac{\partial C_{ik}}{\partial t} + \frac{\partial (v_k C_{ik})}{\partial z} - D_{L,k} \frac{\partial^2 C_{ik}}{\partial z^2} = -\frac{(1-\varepsilon_b)}{\varepsilon_b} a_p k_{L,ik} (C_{ik} - C_{P,ik}) \quad (3.15)$$

A equação 3.15 é a equação diferencial final para balanço de massa da espécie química i , na fase fluida, na seção k da unidade LMV, sendo válida para todos os componentes em qualquer seção da unidade. Esta equação requer informações sobre a concentração do componente i no interior da fase sólida ($C_{P,ik}$) e portanto precisa ser resolvida simultaneamente com uma equação que descreva o comportamento da fase sólida na unidade.

Para a solução da equação 3.15 é preciso ainda especificar as condições iniciais e de contorno. A condição inicial é dada por:

$$t = 0, (0 < z < L) \quad C_{ik} = C_{ik}^0 \quad (3.16)$$

Quanto às condições de contorno, para a direção z , aplica-se as condições de contorno de “Danckwerts”. São elas:

$$z = 0, (t > 0) \quad v_k^f C_{ik}^f = v_k C_{ik} \Big|_{z=0} - D_{L,k} \frac{\partial C_{ik}}{\partial z} \Big|_{z=0} \quad (3.17)$$

$$z = L, (t > 0) \quad \frac{\partial C_{ik}}{\partial z} \Big|_{z=L} = 0 \quad (3.18)$$

na qual o sub-índice f indica a condição de alimentação. A concentração de alimentação C_{ik}^f , para cada zona da unidade, será dada pelo balanço de massa nos nós da unidade, conforme será discutido adiante.

As condições de Danckwerts assumem que , na entrada da seção, o fluxo total da espécie i imediatamente antes da entrada é igual ao fluxo total da espécie imediatamente após a sua entrada, que é composto por um termo convectivo e um termo difusivo. Na saída da seção o gradiente de concentração da espécie i na fase fluida é nulo, ou seja, sua concentração é constante.

3.2.2 Balanço de Massa na Fase Sólida

Novamente, para a fase sólida, o balanço de massa para a espécie química i no volume de controle pode ser representado genericamente pela equação 3.11, reescrita baixo:

$$\left\{ \begin{matrix} \text{massa} \\ \text{acumulada} \end{matrix} \right\} = \left\{ \begin{matrix} \text{massa} \\ \text{entrando} \end{matrix} \right\} - \left\{ \begin{matrix} \text{massa} \\ \text{saindo} \end{matrix} \right\} + \left\{ \begin{matrix} \text{massa} \\ \text{gerada} \end{matrix} \right\} \quad (3.11)$$

- O acúmulo da espécie i na porção sólida do volume de controle é dado por:

$$\frac{\partial m'_{ik}}{\partial t} = (1 - \varepsilon_b) V_{vc} \frac{\partial [\varepsilon_p C_{P,ik} + (1 - \varepsilon_p) \rho_s q_{ik}]}{\partial t} = (1 - \varepsilon_b) A dz \left[\varepsilon_p \frac{\partial C_{P,ik}}{\partial t} + (1 - \varepsilon_p) \rho_s \frac{\partial q_{ik}}{\partial t} \right]$$

onde considera-se a estrutura porosa da partícula conforme esquematizado na Figura 3.1, e o sub-índice ' diz respeito à fase sólida.

- A taxa total de massa da espécie i na fase sólida entrando no volume de controle, na direção z , é:

$$(1 - \varepsilon_b)AN'_{ik}\Big|_{z+\Delta z}$$

- A taxa total de massa da espécie i na fase sólida saindo do volume de controle:

$$(1 - \varepsilon_b)AN'_{ik}\Big|_z$$

O fluxo molar da espécie química i na fase sólida é devida unicamente ao movimento do sólido adsorvente que escoar no interior do leito com velocidade u_s na direção contrária ao eixo z , sendo dado por um termo convectivo:

$$N'_{ik} = u_s [\varepsilon_p C_{p,ik} + (1 - \varepsilon_p) \rho_s q_{ik}] \quad (3.19)$$

- O termo de geração da espécie i na fase sólida do volume de controle será idêntica ao da fase fluida, apenas com o sinal trocado uma vez que a massa que deixa uma fase ingressa na outra:

$$Adz(1 - \varepsilon_b)a_p k_{L,ik} (C_{ij} - C_{p,ik})$$

Substituindo na equação 3.11 todos os termos de entrada, saída, geração e acúmulo de massa do componente i na fase sólida, e, dividindo toda a equação pelo volume da fase sólida no volume de controle e tomando o limite para o volume tendendo a zero, resulta:

$$\varepsilon_p \left[\frac{\partial C_{P,ik}}{\partial t} - u_s \frac{\partial C_{P,ik}}{\partial z} \right] + \rho_s (1 - \varepsilon_p) \left[\frac{\partial q_{ik}}{\partial t} - u_s \frac{\partial q_{ik}}{\partial z} \right] = a_p k_{L,ik} (C_{ik} - C_{P,ik}) \quad (3.20)$$

A equação 3.20 é a equação diferencial do balanço de massa da espécie química i para a fase sólida no volume de controle, ou seja, no interior da partícula adsorvente. Esta equação além de ter que ser resolvida simultaneamente com a equação da fase fluida, requer informações sobre a concentração adsorvida na superfície do sólido (q_{ik}) que é considerada estar em equilíbrio com a fase fluida no interior dos poros e será dada por uma isoterma de equilíbrio de adsorção, que será discutida a seguir.

Nota-se que, caso o sólido adsorvente estivesse estagnado no interior do leito, ou seja, fazendo-se a velocidade do sólido igual a zero na equação 3.20, esta reduziria-se à equação 3.8 obtida quando apresentou-se o modelo de transferência de massa entre as fases.

Novamente, para a solução da equação 3.20 é preciso definir as condições iniciais e de contorno, agora para a concentração nos poros da partícula adsorvente. A condição inicial é definida como:

$$t = 0, (0 < z < L) \quad C_{P,ik} = C_{P,ik}^0 = C_{ik}^0 \quad (3.21)$$

A condição de contorno para esta variável diz, simplesmente, que a concentração na fase porosa da partícula que ingressa no final de uma seção é igual a concentração na fase porosa da partícula que deixa a seção imediatamente subsequente:

$$z = L, (t > 0) \quad C_{P,ik} \Big|_{z=L} = C_{P,ik+1} \Big|_{z=0} \quad (3.22)$$

3.2.3 Isoterma de Equilíbrio de Adsorção

Para relacionar a massa do componente i que adsorve na superfície do sólido, com a concentração deste componente nos poros da partícula é necessária uma relação de equilíbrio entre as fases, ou seja, uma isoterma de adsorção. A isoterma de adsorção utilizada neste trabalho será a isoterma de Langmuir multicomponente:

$$q_i^* = \frac{q_m K_i C_{P,i}}{1 + \sum_{j=1}^{NC} K_j C_{P,j}} \quad (3.23-a)$$

onde q_i^* representa a concentração de equilíbrio do componente i , q_m a concentração de saturação na fase sólida, K_j a constante de equilíbrio de adsorção e NC o número de componentes.

Em alguns resultados apresentados no capítulo subsequente, aparecerá ainda a isoterma de adsorção do modelo de Langmuir estequiométrico, por motivos que serão discutidos oportunamente:

$$q_i^* = \frac{q_m \alpha_i C_{P,i}}{\sum_{j=1}^{NC} \alpha_j C_{P,j}} \quad (3.23-b)$$

onde α_j representa a seletividade do componente i (k_i/k_{ref}).

Neves (1995) estudou a adsorção multicomponente dos isômeros xilenos em zeólita Y e obteve um bom ajuste dos dados experimentais pela isoterma de Langmuir, reportando valores das constantes de adsorção dos compostos em diversas temperaturas, os quais serão utilizadas neste trabalho.

Como pode ser notado na equação 3.23-a, a relação de equilíbrio de adsorção para um componente i depende das concentrações de todos os outros

componentes envolvidos no processo. Desta forma, as derivadas $\partial q/\partial t$ e $\partial q/\partial z$ que aparecem na equação 3.20 são dadas por:

$$\frac{\partial q_{ik}}{\partial t} = \sum_{j=1}^{NC} \frac{\partial q_{ik}^*}{\partial C_{P,jk}} \frac{\partial C_{P,jk}}{\partial t} \quad (3.24)$$

$$\frac{\partial q_{ik}}{\partial z} = \sum_{j=1}^{NC} \frac{\partial q_{ik}^*}{\partial C_{P,jk}} \frac{\partial C_{P,jk}}{\partial z} \quad (3.25)$$

onde a derivada $\partial q_i^*/\partial C_{P,j}$ é calculada analiticamente a partir da expressão 3.23-a.

3.2.4 Variação da Velocidade ao longo da Seção

Definidas as equações para a fase fluida, fase sólida e isoterma de adsorção, a única incógnita que resta no modelo é a velocidade da fase fluida ao longo da seção da unidade LMV, ou seja, v_k na equação 3.15. Para o fechamento da modelagem matemática do processo é necessária uma equação que represente esta velocidade. Tal equação será resultante de um balanço global de massa na fase fluida, na seção, que indicará como a vazão ao longo da coluna varia devido à transferência de massa entre a fase fluida e a fase sólida.

Geralmente, na modelagem de processos de adsorção em leito fixo ou mesmo leito móvel simulado, a variação da vazão ao longo da coluna pode ser considerada desprezível quando se trata da eliminação ou separação de um composto presente em baixas concentrações em uma solução. Entretanto, no presente estudo, que trata da separação de uma mistura líquida em que todos os componentes adsorvem, com maior ou menor afinidade pelo adsorvente, este efeito é importante e deve ser considerado.

O referido balanço global de massa na fase fluida pode ser obtido pela soma da equação 3.15 para todos os componentes envolvidos no processo, ou seja, para $i = 1, 2, \dots, NC$. Desta forma, definindo:

$$C_k = \sum_{i=1}^{NC} C_{ik} = \rho_m / M_m \quad (3.26)$$

como a concentração molar total da mistura na zona k da unidade, onde ρ_m representa a massa específica da mistura e M_m a massa molar média da mistura. Assumindo que este valor é essencialmente constante ao longo da seção, a soma da equação 3.15 para todos os componentes resulta:

$$C_k \frac{\partial v_k}{\partial z} = -\frac{(1 - \varepsilon_b)}{\varepsilon_b} \sum_{i=1}^{NC} a_p k_{L,ik} (C_{ik} - C_{P,ik}) \quad (3.27)$$

A equação 3.27 é a equação diferencial para a variação da velocidade intersticial da fase fluida ao longa da seção k da unidade LMV. Esta equação mostra que a velocidade do fluido tende a diminuir quando existe um fluxo de massa do componente i da fase fluida para a fase sólida, ou seja, quando $C_{ik} > C_{P,ik}$ e que a velocidade tende a aumentar quando ocorre o processo inverso.

Esta equação necessita da especificação de uma condição de contorno na entrada da seção, que é dada por:

$$z = 0, (t > 0) \quad v_k \Big|_{z=0} = v_k^f \quad (3.28)$$

na qual v_k^f indica a velocidade de entrada do fluido em cada seção da unidade, que vai ser dada pelo balanço de massa nos nós da unidade, que será apresentado a seguir.

3.2.5 Balanço de Massa nos Nós da Unidade

Entre cada uma das quatro zonas da unidade LMV existe um ponto de retirada ou injeção de uma corrente fluida, como indicado na Figura 2.2. Estes pontos são chamados nós da unidade e neles ocorrerá uma mudança na vazão da fase fluida e ainda, nos pontos de injeção de carga haverá também uma mudança da concentração dos compostos presentes na fase fluida. Estas variações de vazão, que implica em variação da velocidade do fluido, e de concentração precisam ser levadas em conta na modelagem do processo, de tal forma que se faz necessário um balanço de massa em cada um destes nós.

É denominado nó do dessorvente o ponto de injeção de dessorvente, entre as zonas IV e I; nó do extrato o ponto de retirada da corrente de extrato, entre as zonas I e II; nó de alimentação o ponto de carga da alimentação da unidade, entre as zonas II e III; e ainda, nó do refinado o nó localizado entre as zonas III e IV, por onde se retira a corrente de refinado. As equações que representam o balanço de massa para cada um dos nós são apresentadas a seguir:

- Nó do dessorvente:

$$Q_I = Q_{IV} + Q_{DS} \quad (3.29)$$

$$Q_I C_{i,I} = Q_{IV} C_{i,IV} + Q_{DS} C_{i,DS} \quad (3.30)$$

onde Q representa vazão volumétrica do fluido.

Obviamente, nestas equações e também nas subseqüentes, o termo do lado esquerdo da igualdade está indicando vazões e concentrações na entrada da respectiva seção e o termo do lado direito está referenciado na saída da seção indicada.

- Nó do extrato:

$$Q_{II} = Q_I - Q_{EX} \quad (3.31)$$

$$C_{i,II} = C_{i,I} \quad (3.32)$$

- Nó de alimentação:

$$Q_{III} = Q_{II} + Q_{FD} \quad (3.33)$$

$$Q_{III} C_{i,III} = Q_{II} C_{i,II} + Q_{FD} C_{i,FD} \quad (3.34)$$

- Nó do refinado:

$$Q_{IV} = Q_{III} - Q_{RA} \quad (3.35)$$

$$C_{i,IV} = C_{i,III} \quad (3.36)$$

3.3 MODELAGEM MATEMÁTICA DE UMA COLUNA DE LEITO FIXO

Como será visto no capítulo subsequente, alguns resultados apresentados neste trabalho tratam da adsorção em uma coluna de leito fixo, para fins de comparação e verificação do modelo matemático.

A modelagem matemática para o mesmo caso de adsorção multicomponente, em uma coluna de leito fixo, será brevemente apresentada aqui. Tal modelo pode ser obtido das equações apresentadas anteriormente para o leito móvel verdadeiro, simplesmente igualando a zero a velocidade da fase sólida ($u_s = 0$) e considerando agora uma única coluna de adsorção.

Assim, as equações para o balanço de massa na fase fluida (3.15), na fase sólida (3.20) e variação da velocidade no leito (3.27), com suas respectivas condições de contorno, podem ser reescritas da seguinte forma, para um leito fixo:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{\partial(vC_i)}{\partial z} - D_L \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} = -\frac{(1-\varepsilon_b)}{\varepsilon_b} a_p k_{L,i} (C_i - C_{P,i}) \quad (3.37)$$

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_{P,i}}{\partial t} + \rho_s (1-\varepsilon_p) \frac{\partial q_i}{\partial t} = a_p k_{L,i} (C_i - C_{P,i}) \quad (3.38)$$

$$C \frac{\partial v}{\partial z} = -\frac{(1-\varepsilon_b)}{\varepsilon_b} \sum_{i=1}^{NC} a_p k_{L,i} (C_i - C_{P,i}) \quad (3.39)$$

$$t = 0, (0 < z < L) \quad \begin{aligned} C_i &= C_i^0 \\ C_{P,i} &= C_{P,i}^0 = C_i^0 \end{aligned} \quad (3.40)$$

$$z = 0, (t > 0) \quad \begin{aligned} v^f C_i^f &= vC_i \Big|_{z=0} - D_L \frac{\partial C_i}{\partial z} \Big|_{z=0} \\ v \Big|_{z=0} &= v^f \end{aligned} \quad (3.41)$$

$$z = L, (t > 0) \quad \frac{\partial C_i}{\partial z} \Big|_{z=L} = 0 \quad (3.42)$$

Ainda, a concentração adsorvida é descrita pela mesma isoterma de adsorção apresentada anteriormente, utilizando-se as equações 3.23-a e 3.24.

3.4 RELAÇÕES DE EQUIVALÊNCIA

No presente estudo, utiliza-se a técnica de modelar uma unidade de leito móvel simulado através do modelo de um leito móvel verdadeiro equivalente. Desta forma as relações de equivalência entre as unidades, já apresentadas no Capítulo 2, são utilizadas para a conversão dos parâmetros de operação da unidade. Por sua importância neste estudo, estas relações serão novamente descritas neste capítulo.

- O comprimento de uma seção no leito móvel verdadeiro é igual a soma do comprimento das colunas em uma seção, no leito móvel simulado:

$$L_k = n_k L_C \quad (3.43)$$

- A velocidade do sólido no LMV corresponde à velocidade média dada pela razão entre o comprimento de uma coluna e o tempo de permutação das correntes, no LMS:

$$u_s = \frac{L_C}{t^*} \quad (3.44)$$

- A velocidade relativa entre as fases fluida e sólida é a mesma nas duas unidades:

$$v_k^{LMV} + u_s = v_k^{LMS} \quad (3.45)$$

As relações de equivalência 3.44 e 3.45 também podem ser definidas em termos das vazões volumétricas nas unidades, da seguinte maneira:

$$Q_s = (1 - \varepsilon_b) \frac{V_C}{t^*} \quad (3.46)$$

$$Q_k^{LMV} + \left(\frac{\varepsilon_b}{1 - \varepsilon_b} \right) Q_S = Q_k^{LMS} \quad (3.47)$$

onde Q_S representa a vazão volumétrica da fase sólida e V_C o volume total de uma coluna.

3.5 CÁLCULO DOS PARÂMETROS DE TRANSPORTE

Para a solução do modelo matemático proposto, os parâmetros de transporte que nele aparecem precisam ser conhecidos. Estes parâmetros são os coeficientes de transferência de massa de cada componente entre as fases, e o coeficiente de dispersão axial no leito.

Tais parâmetros podem ser calculados através de correlações empíricas encontradas na literatura e largamente utilizadas. As correlações escolhidas foram as mesmas utilizadas por Neves (1995) e Santacesaria *et al.* (1982,b) em estudos de adsorção dos isômeros xilenos, com as quais estes autores obtiveram bons ajustes de seus dados experimentais.

- O **coeficiente de dispersão axial (D_L)** pode ser estimado por correlação com o número de Peclet. Utiliza-se a correlação de Butt, válida para líquidos escoando em meios porosos (Neves, 1995):

$$\varepsilon_b Pe = 0,2 + 0,011 Re^{0,48} \quad (3.48)$$

onde os números de Peclet e Reynolds são definidos como:

$$Pe = \frac{vd_p}{\varepsilon_b D_L} \quad (3.49)$$

$$\text{Re} = \frac{\rho v d_p}{\mu \varepsilon_b} \quad (3.50)$$

e d_p representa o diâmetro da partícula adsorvente, μ a viscosidade do fluido e ρ a massa específica do fluido.

▪ O coeficiente de transferência de massa interno da partícula (k_p) é calculado através da correlação de Glueckauf (Morbidelli *et al.*, 1982):

$$k_p = \frac{5D_m/\tau}{R_p} \quad (3.51)$$

▪ O coeficiente de transferência de massa externo (k_f) é obtido por correlações com o número de Sherwood. Neste estudo utiliza-se a seguinte correlação apresentada por Santacesaria *et al.* (1982,b), que faz uso de um fator de forma e de um número de Reynolds modificado:

$$Sh = 0,91 \text{Re}^{0,49} Sc^{1/3} \psi, \quad \text{Re} < 50 \quad (3.52)$$

onde os números de Sherwood, Reynolds e Schmidt são definidos como:

$$Sh = \frac{k_f d_p}{D_m} \quad (3.53)$$

$$\text{Re} = \frac{\rho v d_p}{[6\mu(1 - \varepsilon_b)\psi]} \quad (3.54)$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D_m} \quad (3.55)$$

e ψ representa o fator de forma ou esfericidade. Segundo Neves (1995), este fator depende da geometria do leito e uniformidade do empacotamento e pode ser considerado um fator de ajuste. Como considera-se partículas esféricas, este fator é igual a unidade.

De posse dos coeficientes de transferência de massa interno e externo o coeficiente global é calculado através da equação 3.10:

$$\frac{1}{k_L} = \frac{1}{k_f} + \frac{1}{\varepsilon_p k_p} \quad (3.10)$$

3.6 DISCRETIZAÇÃO DAS EQUAÇÕES DO MODELO

As equações diferenciais governantes do processo em estudo serão resolvidas utilizando o método numérico de volumes finitos. Neste ponto será apresentada a discretização, por este método, das equações obtidas na modelagem.

A tarefa do método numérico é resolver as equações diferenciais, substituindo as derivadas existentes na equação por expressões algébricas que envolvem a função incógnita. A aproximação numérica da equação diferencial se dá para um número discreto de pontos. Quanto maior for este número de pontos, mais próxima da solução exata será a solução numérica. As derivadas da função existentes na equação diferencial devem ser substituídas pelos valores discretos da função. A maneira de obter essas equações algébricas é que caracteriza o tipo do método numérico (Maliska, 1995).

Pelo Método de Volumes Finitos a discretização das equações se dá pela integração das equações diferenciais no tempo e no espaço sobre um volume elementar no domínio do problema, conforme esquematizado na Figura 3.3. Indica-se nesta, a utilização do arranjo co-localizado das variáveis na malha

computacional, sendo necessária uma função de interpolação para a avaliação das variáveis e suas derivadas nas interfaces do volume de controle.

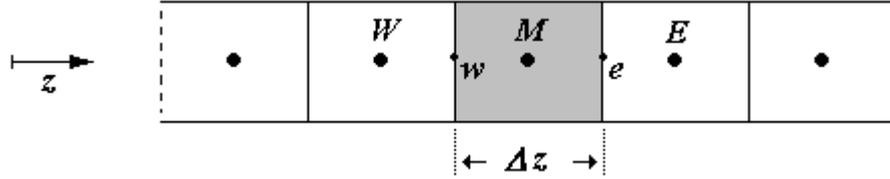


Figura 3.3 – Volume elementar unidimensional para discretização.

A primeira equação a ser discretizada é a equação 3.15, do balanço de massa na fase fluida. A integração desta equação sobre o volume centrado em **M**, no espaço e no tempo, é realizada da seguinte maneira:

$$\int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \frac{\partial C_{ik}}{\partial t} dz dt + \int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \frac{\partial (v_k C_{ik})}{\partial z} dz dt - \int_t^{t+\Delta t} \int_w^e D_{L,k} \frac{\partial^2 C_{ik}}{\partial z^2} dz dt =$$

termo I
termo II
termo III

(3.56)

$$- \int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \frac{(1-\varepsilon_b)}{\varepsilon_b} a_p k_{L,ik} (C_{ik} - C_{P,ik}) dz dt$$

termo IV

A partir deste ponto desenvolve-se cada termo independentemente. Por simplicidade, o sub-índice **k** que representa a seção da unidade LMV será negligenciado.

- **Termo I** – a integração do termo I no tempo é obtida diretamente:

$$\int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \frac{\partial C_i}{\partial t} dz dt = \int_w^e (C_i|^{t+\Delta t} - C_i|^t) dz$$

(3.57)

fazendo uma aproximação da integral no volume, resulta:

$$\int_w^e (C_i|^{t+\Delta t} - C_i|^t) dz = (C_i|_M^{t+\Delta t} - C_i|_M^t) \Delta z \quad (3.58)$$

e utilizando uma nomenclatura simplificada para o tempo:

$$(C_i|_M^{t+\Delta t} - C_i|_M^t) \Delta z = (C_i|_M^{n+1} - C_i|_M^n) \Delta z \quad (3.59)$$

▪ **Termo II** – a integração deste termo na direção z é feita considerando as variáveis constantes ao longo das faces do volume de controle:

$$\int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \frac{\partial(vC_i)}{\partial z} dz dt = \int_t^{t+\Delta t} [(vC_i)|_e - (vC_i)|_w] dt \quad (3.60)$$

Para efetuar a integração no tempo, das variáveis nas faces do volume de controle, seria necessário conhecer a variação desta propriedade no intervalo de tempo, ou utilizar um valor adequado que o represente. Adotando uma variação linear da propriedade e simbolizando-a genericamente por ϕ , pode-se escrever:

$$\phi|_e^{n+\theta} = \theta \phi|_e^{n+1} + (1-\theta) \phi|_e^n \quad (3.61)$$

e igualmente para a face w , onde θ pode variar entre 0 a 1, sendo o seu valor definido pelo tipo de formulação empregada para a solução das equações no tempo, como será discutido adiante.

Utilizando a relação 3.61 pode-se terminar a integração do termo II:

$$\int_t^{t+\Delta t} \left[(vC_i)|_e - (vC_i)|_w \right] dt = \left[(vC_i)|_e^{n+\theta} - (vC_i)|_w^{n+\theta} \right] \Delta t \quad (3.62)$$

▪ **Termo III** – adotando-se as mesmas hipóteses do termo II para o termo III, pode-se integrar este termo:

$$\begin{aligned} \int_t^{t+\Delta t} \int_w^e D_L \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} dz dt &= \int_t^{t+\Delta t} \int_w^e D_L \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial C_i}{\partial z} \right) dz dt = \int_t^{t+\Delta t} D_L \left(\frac{\partial C_i}{\partial z} \Big|_e - \frac{\partial C_i}{\partial z} \Big|_w \right) dt = \\ &D_L \left(\frac{\partial C_i}{\partial z} \Big|_e^{n+\theta} - \frac{\partial C_i}{\partial z} \Big|_w^{n+\theta} \right) \Delta t \end{aligned} \quad (3.63)$$

▪ **Termo IV** – da mesma forma que os anteriores, a integração do termo IV é aproximada no tempo e no espaço, por:

$$\int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \frac{(1-\varepsilon_b)}{\varepsilon_b} a_p k_{L,i} (C_i - C_{P,i}) dz dt = \frac{(1-\varepsilon_b)}{\varepsilon_b} a_p k_{L,i} \left(C_i|_M^{n+\theta} - C_{P,i}|_M^{n+\theta} \right) \Delta z \Delta t \quad (3.64)$$

Reconstituindo a equação 3.56 com seus quatro termos e dividindo toda a expressão por $\Delta t \Delta z$, resulta:

$$\begin{aligned} \frac{(C_i|_M^{n+1} - C_i|_M^n)}{\Delta t} + \frac{\left[(vC_i)|_e^{n+\theta} - (vC_i)|_w^{n+\theta} \right]}{\Delta z} - \frac{D_L}{\Delta z} \left(\frac{\partial C_i}{\partial z} \Big|_e^{n+\theta} - \frac{\partial C_i}{\partial z} \Big|_w^{n+\theta} \right) = \\ - \frac{(1-\varepsilon_b)}{\varepsilon_b} a_p k_{L,i} \left(C_i|_M^{n+\theta} - C_{P,i}|_M^{n+\theta} \right) \end{aligned} \quad (3.65)$$

3.6.1 Funções de Interpolação

Neste momento faz-se necessário interromper a discretização para discutir as funções de interpolação que serão utilizadas. Nota-se que nas expressões resultantes para os termos II e III, é necessário o conhecimento de certas variáveis, ou derivadas das variáveis, nas interfaces do volume de controle – indicadas pelos pontos \mathbf{e} e \mathbf{w} . Entretanto, pela discretização proposta as variáveis somente são conhecidas no centro do volume de controle – indicados pelos pontos \mathbf{E} , \mathbf{W} e \mathbf{M} , necessitando-se então de uma função de interpolação para a avaliação destas propriedades nas interfaces. Da mesma forma, na interpolação linear adotada para a integração no tempo – equação 3.61, é necessário definir o valor da variável θ , que indicará o instante no tempo em que as variáveis estão sendo avaliadas.

Para a interpolação temporal, como foi dito, a variável θ pode assumir valores entre 0 e 1. Quando esta variável assume o valor um, todas as variáveis na equação estão sendo avaliadas no mesmo instante de tempo, o que caracteriza a formulação totalmente implícita. No outro extremo, se este valor é igualado a zero, um novo valor da variável da equação é calculado a partir das outras variáveis no instante de tempo imediatamente anterior, caracterizando a formulação explícita. Para qualquer outro valor a formulação é dita implícita.

Neste trabalho utiliza a formulação explícita para a solução das equações discretizadas, ou seja $\theta = 0$.

A função de interpolação espacial utilizada será o esquema *WUDS* (“*Weight Upstream Differencing Scheme*”), largamente empregado na solução de problemas envolvendo escoamento de fluidos (Maliska, 1995). Por este esquema, o valor da variável genérica ϕ nas faces do volume de controle é aproximado da seguinte forma:

$$\phi|_e = \left(\frac{1}{2} + \alpha\right)\phi|_M + \left(\frac{1}{2} - \alpha\right)\phi|_E \quad (3.66)$$

$$\phi|_w = \left(\frac{1}{2} + \alpha\right)\phi|_W + \left(\frac{1}{2} - \alpha\right)\phi|_M \quad (3.67)$$

Quanto aos gradientes de ϕ nas interfaces, são dados por:

$$\left.\frac{\partial(\phi)}{\partial z}\right|_e = \beta \frac{(\phi_E - \phi_M)}{\Delta z} \quad (3.68)$$

$$\left.\frac{\partial(\phi)}{\partial z}\right|_w = \beta \frac{(\phi_M - \phi_W)}{\Delta z} \quad (3.69)$$

Os coeficientes α e β são especificados de tal maneira a levar em conta a importância que deve ser dada aos efeitos convectivos e difusivos dentro do problema físico em questão, através das seguintes expressões:

$$\alpha = \frac{Pe_m^2}{10 + 2Pe_m^2} \quad (3.70)$$

$$\beta = \frac{1 + 0,005Pe_m^2}{1 + 0,05Pe_m^2} \quad (3.71)$$

onde Pe_m é o número de Peclet da malha, definido como:

$$Pe_m = \frac{v\Delta z}{D_L} \quad (3.72)$$

Apresentadas as funções de interpolação pode-se retomar a discretização da equação 3.15, a qual havia resultado na equação 3.65. Substituindo-se as expressões 3.66 a 3.69 nesta equação e ainda fazendo $\theta = 0$, resulta:

$$\begin{aligned}
 & \frac{(C_i|_M^{n+1} - C_i|_M^n)}{\Delta t} + \frac{[2\alpha(vC_i)|_M^n + (\frac{1}{2} - \alpha)(vC_i)|_E^n - (\frac{1}{2} + \alpha)(vC_i)|_W^n]}{\Delta z} \\
 & - \frac{D_L}{\Delta z^2} (\beta C_i|_E^n + \beta C_i|_W^n - 2\beta C_i|_M^n) = -\frac{(1 - \varepsilon_b)}{\varepsilon_b} a_p k_{L,i} (C_i|_M^n - C_{P,i}|_M^n)
 \end{aligned} \tag{3.73}$$

A equação 3.73 é a forma final discretizada da equação de conservação da espécie i na fase fluida.

A próxima equação a ser discretizada é a do balanço de massa na fase sólida, equação 3.20, para a qual procede-se da mesma maneira que a anterior. Antes, porém, de iniciar o processo de discretização é necessário fazer um rearranjo da equação, de forma a substituir os gradientes da concentração adsorvida na fase sólida pelas expressões 3.24 e 3.25, que também precisam ser discretizadas. Reescreve-se, inicialmente, a equação 3.20 na seguinte forma (negligenciando-se o sub-índice k):

$$\frac{\partial C_{P,i}}{\partial t} - u_s \frac{\partial C_{P,i}}{\partial z} + \rho_s \frac{(1 - \varepsilon_p)}{\varepsilon_p} \left[\frac{\partial q_i}{\partial t} - u_s \frac{\partial q_i}{\partial z} \right] = \frac{a_p k_{L,i}}{\varepsilon_p} (C_i - C_{P,i}) \tag{3.74}$$

Introduzindo as definições 3.24 e 3.25 nesta equação e juntando os termos similares, resulta:

$$\begin{aligned}
 & \frac{\partial C_{P,i}}{\partial t} \left[1 + \rho_s \frac{(1 - \varepsilon_p)}{\varepsilon_p} \frac{\partial q_i^*}{\partial C_{P,i}} \right] - u_s \frac{\partial C_{P,i}}{\partial z} \left[1 + \rho_s \frac{(1 - \varepsilon_p)}{\varepsilon_p} \frac{\partial q_i^*}{\partial C_{P,i}} \right] + \\
 & \rho_s \frac{(1 - \varepsilon_p)}{\varepsilon_p} \sum_{j=1, j \neq i}^{NC} \left[\frac{\partial q_i^*}{\partial C_{P,j}} \left(\frac{\partial C_{P,j}}{\partial t} - u_s \frac{\partial C_{P,j}}{\partial z} \right) \right] = \frac{a_p k_{L,i}}{\varepsilon_p} (C_i - C_{P,i})
 \end{aligned} \tag{3.75}$$

Uma vez que a derivada $\partial q^*/\partial C_p$ é calculada analiticamente a partir da isoterma de adsorção, esta não necessita ser discretizada e pode-se novamente reescrever a equação na forma:

$$\frac{\partial C_{P,i}}{\partial t} - u_s \frac{\partial C_{P,i}}{\partial z} + \frac{X_1}{X_2} \sum_{j=1; j \neq i}^{NC} \left[\frac{\partial q_i^*}{\partial C_{P,j}} \left(\frac{\partial C_{P,j}}{\partial t} - u_s \frac{\partial C_{P,j}}{\partial z} \right) \right] = \frac{a_p k_{L,i} / \varepsilon_p}{X_2} (C_i - C_{P,i}) \quad (3.76)$$

na qual, para um melhor arranjo, foram definidas as variáveis:

$$X_1 = \rho_s \frac{(1 - \varepsilon_p)}{\varepsilon_p} \quad \text{e} \quad X_2 = \left[1 + X_1 \frac{\partial q_i^*}{\partial C_{P,i}} \right]$$

A equação na forma 3.76 está pronta para ser discretizada. Os termos transientes que aparecem na equação são discretizados de forma idêntica ao termo I do caso anterior:

$$\int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \frac{\partial C_{P,i}}{\partial t} dz dt = (C_{P,i}|_M^{n+1} - C_{P,i}|_M^n) \Delta z \quad (3.77)$$

$$\int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \frac{\partial C_{P,j}}{\partial t} dz dt = (C_{P,j}|_M^{n+1} - C_{P,j}|_M^n) \Delta z \quad (3.78)$$

Da mesma forma, os termos em derivadas espaciais são obtidos por analogia com o termo II do caso anterior:

$$\int_t^{t+\Delta t} \int_w^e u_s \frac{\partial C_{P,i}}{\partial z} dz dt = u_s (C_{P,i}|_e^{n+\theta} - C_{P,i}|_w^{n+\theta}) \Delta t \quad (3.79)$$

$$\int_t^{t+\Delta t} \int_w^e u_s \frac{\partial C_{P,j}}{\partial z} dz dt = u_s \left(C_{P,j}|_e^{n+\theta} - C_{P,j}|_w^{n+\theta} \right) \Delta t \quad (3.80)$$

Finalmente, discretizando o termo do lado direito da equação 3.76, obtém-se:

$$\int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \frac{a_p k_{L,i} / \varepsilon_p}{X_2} (C_i - C_{P,i}) dz dt = \frac{a_p k_{L,i} / \varepsilon_p}{X_2} \left(C_i|_M^{n+\theta} - C_{P,i}|_M^{n+\theta} \right) \Delta z \Delta t \quad (3.81)$$

Reconstituindo a equação 3.76 com os termos discretizados e já dividindo por $\Delta t \Delta z$, resulta:

$$\begin{aligned} & \frac{\left(C_{P,i}|_M^{n+1} - C_{P,i}|_M^n \right)}{\Delta t} - \frac{u_s \left(C_{P,i}|_e^{n+\theta} - C_{P,i}|_w^{n+\theta} \right)}{\Delta z} + \\ & \frac{X_1}{X_2} \sum_{j=1; j \neq i}^{NC} \left[\frac{\partial q_i^*}{\partial C_{P,j}} \left(\frac{\left(C_{P,j}|_M^{n+1} - C_{P,j}|_M^n \right)}{\Delta t} - \frac{u_s \left(C_{P,j}|_e^{n+\theta} - C_{P,j}|_w^{n+\theta} \right)}{\Delta z} \right) \right] = \\ & \frac{a_p k_{L,i} / \varepsilon_p}{X_2} \left(C_i|_M^{n+\theta} - C_{P,i}|_M^{n+\theta} \right) \end{aligned} \quad (3.82)$$

Para a fase sólida a função de interpolação espacial toma uma forma mais simples uma vez que nesta fase somente existe o fluxo convectivo do sólido que move-se na direção contrária ao eixo z com velocidade constante u_s . Desta forma, as propriedades nas interfaces do volume de controle podem ser aproximadas por um esquema do tipo *upwind*, da seguinte forma:

$$\phi|_e = \phi|_E \quad ; \quad \phi|_w = \phi|_M$$

o que seria equivalente a tomar $\alpha = -1/2$ na expressão da função de interpolação $WUDS$.

Introduzindo a função de interpolação e considerando novamente a formulação explícita para a integração no tempo, obtém-se a forma final discretizada da equação de conservação da espécie i na fase sólida – equação 3.83:

$$\begin{aligned} & \frac{(C_{P,i}|_M^{n+1} - C_{P,i}|_M^n)}{\Delta t} - \frac{u_S(C_{P,i}|_E^n - C_{P,i}|_M^n)}{\Delta z} + \\ & \frac{X_1}{X_2} \sum_{j=1; j \neq i}^{NC} \left[\frac{\partial q_i^*}{\partial C_{P,j}} \left(\frac{(C_{P,j}|_M^{n+1} - C_{P,j}|_M^n)}{\Delta t} - \frac{u_S(C_{P,j}|_E^n - C_{P,j}|_M^n)}{\Delta z} \right) \right] = \quad (3.83) \\ & \frac{a_p k_{L,i} / \varepsilon_p}{X_2} (C_i|_M^n - C_{P,i}|_M^n) \end{aligned}$$

A última equação a ser discretizada é a equação da variação da velocidade da fase fluida no leito, equação 3.27. Adotando o mesmo procedimento descrito para a discretização das equações anteriores, e utilizando uma função de interpolação *upwind* com $\alpha = 1/2$, uma vez que o fluxo da fase fluida se dá na direção do eixo coordenado z , resulta na forma discretizada desta equação:

$$\frac{(v|_M^n - v|_W^n)}{\Delta z} = - \frac{(1 - \varepsilon_b)}{\varepsilon_b} \frac{1}{C} \sum_{i=1}^{NC} a_p k_{L,i} (C_i|_M^n - C_{P,i}|_M^n) \quad (3.84)$$

3.6.2 Discretização das Condições de Contorno

Um ponto muito importante a ser considerado na solução numérica é a discretização e aplicação das condições de contorno das equações governantes do

processo. A aplicação das condições de contorno no método de volumes finitos pode ser feita por diferentes abordagens numéricas, conforme descrito por Maliska (1995).

Neste trabalho optou-se pela aplicação das condições de contorno através do uso de volumes fictícios, conforme demonstrado na Figura 3.4. Por esta abordagem, um volume fictício é adicionado ao domínio do problema no início e no final de cada seção da unidade, para a aplicação das condições de contorno. Para cada um destes volumes fictícios uma equação discretizada é obtida, respeitando a condição de contorno para aquele ponto da malha.

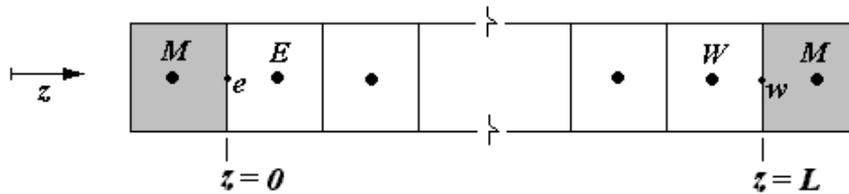


Figura 3.4 – Volumes fictícios para aplicação das condições de contorno.

A primeira condição de contorno a ser discretizada é a condição expressa pela equação 3.17, que pode ser reescrita utilizando a nomenclatura da Figura 3.4, da seguinte forma:

$$z = 0, (t > 0) \quad v^f C_i^f = (vC_i)|_e - D_L \frac{\partial C_i}{\partial z} \Big|_e \quad (3.85)$$

Introduzindo nesta, a condição 3.28, além das expressões 3.66 e 3.68, obtém-se:

$$v^f C_i^f = v^f \left[\left(\frac{1}{2} + \alpha \right) C_i|_M + \left(\frac{1}{2} - \alpha \right) C_i|_E \right] - D_L \beta \frac{(C_i|_E - C_i|_M)}{\Delta z} \quad (3.86)$$

Isolando-se a variável no ponto M , chega-se na forma discretizada da condição 3.17 para o volume fictício na entrada da seção:

$$C_i|_M = \frac{C_i^f + \left[\frac{D_L \beta}{v^f \Delta z} - \left(\frac{1}{2} - \alpha \right) C_i|_E \right]}{\left(\frac{1}{2} + \alpha \right) + \frac{D_L \beta}{v^f \Delta z}} \quad (3.87)$$

A segunda condição de contorno é aquela expressa pela equação 3.18, que também pode ser reescrita com a nomenclatura da Figura 3.4 como:

$$z = L, (t > 0) \quad \left. \frac{\partial C_i}{\partial z} \right|_w = 0 \quad (3.88)$$

Com o uso da função de interpolação 3.69, chega-se facilmente à expressão para esta condição de contorno na saída da seção:

$$\beta \frac{(C_i|_M - C_i|_W)}{\Delta z} = 0 \quad ; \quad \therefore \quad C_i|_M = C_i|_W \quad (3.89)$$

As demais condições de contorno presentes na modelagem matemática, equações 3.22 e 3.28 são aplicadas na forma como aparecem, uma vez que expressam uma igualdade simples entre variáveis.

3.7 PROCEDIMENTO DE SOLUÇÃO

Apresenta-se neste momento o procedimento adotado para a solução das equações do modelo quando da elaboração do algoritmo numérico para solução. A aplicação da formulação explícita para a discretização das equações no tempo tem

como resultado um conjunto de equações algébricas a serem resolvidas. A seqüência de solução das equações e os critérios adotados são apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Procedimento de Solução

1. ENTRADA DOS PARÂMETROS DO MODELO
2. ENTRADA DOS PARÂMETROS DO ALGORITMO
3. CÁLCULO DOS COEFICIENTES DA FUNÇÃO DE INTERPOLAÇÃO
4. ENTRADA DAS CONDIÇÕES INICIAIS
5. INCREMENTO NO TEMPO
6. SOLUÇÃO DA ZONA I
 - 6.1 BAL. MASSA NÓ DESSORVENTE – EQ 3.29
 - 6.2 CÁLCULO DA VELOCIDADE – EQ 3.84 E EQ 3.28
 - 6.3 BAL. MASSA NÓ DESSORVENTE – EQ 3.30
 - 6.4 CÁLCULO DA CONCENTRAÇÃO FASE FLUIDA – EQ 3.73
 - 6.5 CÁLCULO DA CONCENTRAÇÃO FASE SÓLIDA – EQ 3.83
 - 6.6 CÁLCULO DAS CONDIÇÕES DE CONTORNO – EQ 3.87, EQ. 3.89 E EQ 3.22
7. SOLUÇÃO DA ZONA II
 - 7.1 BAL. MASSA NÓ EXTRATO – EQ 3.31 E EQ 3.32
 - 7.2 CÁLCULO DA VELOCIDADE – EQ 3.84 E EQ 3.28
 - 7.3 – 7.5 IDEM A 6.4 – 6.6
8. SOLUÇÃO DA ZONA III
 - 8.1 BAL. MASSA NÓ ALIMENTAÇÃO – EQ 3.33
 - 8.2 CÁLCULO DA VELOCIDADE – EQ 3.84 E EQ 3.28
 - 8.3 BAL. MASSA NÓ ALIMENTAÇÃO – EQ 3.34
 - 8.4 – 8.6 IDEM A 6.4 – 6.6
9. SOLUÇÃO DA ZONA IV
 - 9.1 BAL. MASSA NÓ RAFINADO – EQ 3.35 E EQ 3.36
 - 9.2 CÁLCULO DA VELOCIDADE – EQ 3.84 E EQ 3.28
 - 9.3 – 9.5 IDEM A 6.4 – 6.6
10. CÁLCULO DAS DERIVADAS ANALÍTICAS
11. CÁLCULO DO ERRO NO BALANÇO MASSA
12. ATUALIZAÇÃO DAS VARIÁVEIS

13. SE TEMPO < TEMPO FINAL, RETORNA A 5

14. ESCRIBE RESULTADOS NOS ARQUIVOS DE SAÍDA

OBSERVAÇÕES:

COMPONENTES A: M-XILENO B: P-XILENO C: ETILBENZENO D: DESSORVENTE

ORDEM DE SOLUÇÃO POR COMPONENTE: A, B, C, D

ERRO NO BALANÇO DE MASSA É AVALIADO APÓS A OBTENÇÃO DOS RESULTADOS

Com a descrição do procedimento de solução finaliza-se a apresentação da formulação matemática e numérica utilizada neste estudo. No capítulo seguinte serão apresentados e discutidos os resultados obtidos com esta formulação.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo apresentam-se e são discutidos os resultados obtidos neste trabalho, através do desenvolvimento matemático e numérico apresentado, para a simulação do processo de separação de hidrocarbonetos em leito móvel simulado. Através da simulação do processo, podem ser preditas informações importantes como campos de concentração dos compostos na unidade e estudadas as melhores condições de operação.

Inicialmente são apresentados alguns testes realizados para validação da modelagem matemática aplicada e do algoritmo numérico desenvolvido, através da comparação de resultados com alguns trabalhos encontrados na literatura. Posteriormente é desenvolvido um estudo da separação dos isômeros xilenos em uma dada unidade, onde objetiva-se determinar, por simulação com o algoritmo desenvolvido, as melhores condições de operação para a completa separação do p-xileno.

4.1 VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA MATEMÁTICA E NUMÉRICA

Os resultados obtidos através do algoritmo numérico desenvolvido, para a solução da modelagem matemática proposta para o processo em estudo, foram validados através da comparação com alguns casos teste escolhidos da literatura.

No primeiro caso, comparam-se os resultados obtidos com os resultados apresentados por Kaczmarski *et al.* (1997) na simulação de colunas de adsorção em leito fixo. Estes autores modelaram e simularam a adsorção dos isômeros xilenos sobre zeólita Y em coluna de leito fixo utilizando um modelo matemático semelhante ao apresentado no Capítulo 3, sendo a isoterma de adsorção dada pela equação 3.23-b, e resolveram as equações por um método de colocação ortogonal baseado em elementos finitos. A comparação com uma das corridas realizadas por Kaczmarski *et al.* (1997), obtendo curvas “breakthrough” do p-xileno, m-xileno, etilbenzeno e o dessorvente isopropilbenzeno, em fase líquida, é apresentada na Figura 4.1. Os parâmetros de entrada do modelo utilizados nesta corrida são apresentados na Tabela 4.1.

Uma vez que os resultados apresentados pelo referido autor são provenientes de simulação numérica utilizando um outro método numérico de solução das equações, esta comparação serve de parâmetro de verificação do procedimento numérico adotado neste trabalho, bem como do algoritmo desenvolvido para solução das equações resultantes.

Uma análise da Figura 4.1 evidencia uma excelente concordância entre os resultados obtidos por Kaczmarski *et al.* (1997) e os obtidos neste trabalho, para a simulação de uma coluna de leito fixo. Este resultado indica a validade do método numérico empregado e que o algoritmo desenvolvido está resolvendo com exatidão as equações do modelo.

Tabela 4.1 – Valores dos parâmetros físico-químicos utilizados por Kaczmarski et al. (1997).

α_{MX}	1,00	D_L	$8,6 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$
α_{EB}	1,34	C	$6,0 \text{ kmol}/\text{m}^3$
α_{IP}	1,50	C_{MX}^0	$0,0 \text{ kmol}/\text{m}^3$
α_{PX}	2,20	C_{EB}^0	$0,0 \text{ kmol}/\text{m}^3$
q_m	$1,5 \cdot 10^{-3} \text{ kmol}/\text{kg}$	C_{IP}^0	$1,0 \cdot C$
ε_b	0,42	C_{PX}^0	$0,0 \text{ kmol}/\text{m}^3$
ε_p	0,21	C_{MX}^f	$0,50 \cdot C$
ρ_s	$1490 \text{ kg}/\text{m}^3$	C_{EB}^f	$0,25 \cdot C$
L	1,0 m	C_{IP}^f	$0,0 \text{ kmol}/\text{m}^3$
v^f	$1,67 \cdot 10^{-3} \text{ m}/\text{s}$	C_{PX}^f	$0,25 \cdot C$
$a_p \cdot k_L$	$0,045 \text{ s}^{-1}$		

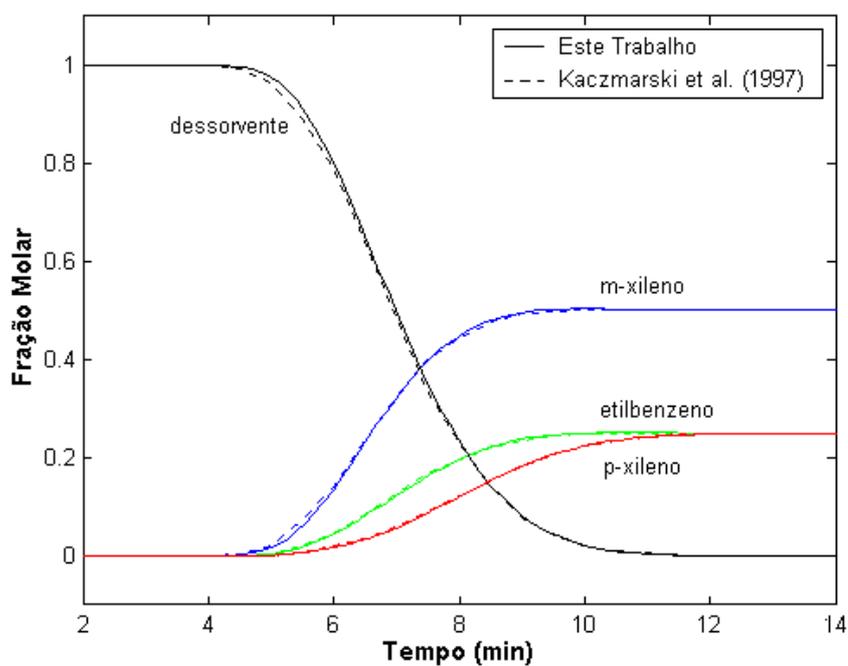


Figura 4.1 – Curvas “breakthrough” em leito fixo. Comparação dos resultados com Kaczmarski et al. (1997).

O segundo caso teste diz respeito à comparação com dados experimentais obtidos por Santacesaria *et al.* (1982b) para a adsorção do p-xileno e do m-xileno em uma coluna de leito fixo em fase líquida. As mesmas condições operacionais do experimento foram utilizadas para a simulação do processo através do algoritmo desenvolvido e os resultados obtidos por simulação foram comparados com os dados experimentais obtidos pelos autores.

Estes dados representam curvas “breakthrough” do p-xileno e do m-xileno obtidas em uma coluna de leito fixo alimentada com uma mistura composta de 90% n-octano (inerte), 5% m-xileno e 5% p-xileno. Os parâmetros físico-químicos da corrida são apresentados na Tabela 4.2. O melhor ajuste dos dados experimentais foi obtido para o valor de $\psi = 0,45$.

Tabela 4.2 – Valores dos parâmetros físico-químicos utilizados por Santacesaria *et al.* (1982b).

L	0,39 m	ρ_s	1400 kg/m ³
v^f	1,989.10 ⁻⁴ m/s	D_m	3,16.10 ⁻⁹ m ² /s
D_L	1,29.10 ⁻⁶ m ² /s	τ	2,15
C	6,4 kmol/m ³	ρ	719 kg/m ³
q_m	1,75.10 ⁻³ kmol/kg	μ	3,9.10 ⁻⁴ kg/(m.s)
K_{MX}	4,2 m ³ /kmol	C_{MX}^0	0,0 kmol/m ³
K_{PX}	24 m ³ /kmol	C_{PX}^0	0,0 kmol/m ³
ε_b	0,42	C_{MX}^f	0,41 kmol/m ³
ε_p	0,20	C_{PX}^f	0,41 kmol/m ³
d_p	1,3.10 ⁻³ m		

O resultado é apresentado na Figura 4.2 e demonstra uma boa concordância entre dados experimentais e o calculado pelo algoritmo. Este teste de

comparação entre dados experimentais e os resultados obtidos através da modelagem matemática desenvolvida corrobora o modelo matemático, mostrando que este representa com boa precisão o processo real de adsorção destes compostos.

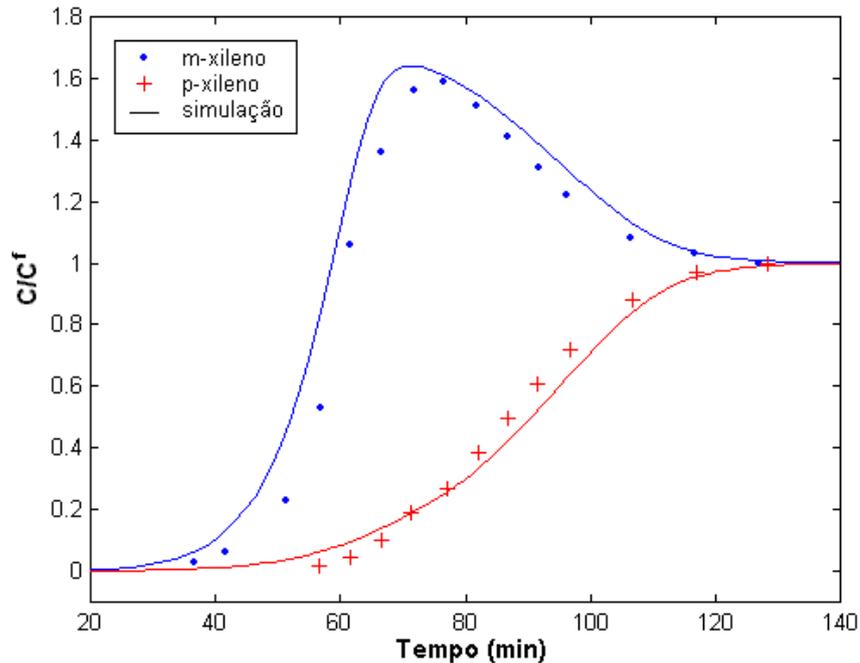


Figura 4.2 – Curvas “breakthrough” do p-xileno e m-xileno. Comparação com resultados experimentais (Santacesaria et al., 1982b).

O terceiro e último teste para validação do procedimento matemático e numérico trata de uma comparação com um processo em leito móvel simulado. Pais *et al.* (1998a) estudaram as estratégias de modelagem do processo LMS aplicadas à separação de enantiômeros, ou seja, modelaram e simularam o processo utilizando modelos de real LMS e equivalente LMV. Como no presente trabalho utiliza-se um modelo de LMV equivalente, comparou-se os resultados obtidos pelos autores para este caso, com os resultados obtidos através da metodologia adotada no presente trabalho, para as mesmas condições operacionais.

As condições de operação e parâmetros físico-químicos adotados por Pais *et al.* (1998a) são apresentadas na Tabela 4.3. Ressalta-se que o modelo matemático utilizado por estes autores para modelar tal processo não é idêntico ao desenvolvido no Capítulo 3, podendo citar como diferenças o fato de adotarem velocidade constante ao longo dos leitos, isotermas de adsorção do tipo bi-Langmuir e transferência de massa entre as fases descrita por um modelo LDF simples.

Logo, estas modificações tiveram que ser implementadas para poder reproduzir o trabalho dos autores; no entanto, não comprometem o objetivo deste teste que é verificar os resultados obtidos com o algoritmo desenvolvido para simular a operação de um LMS como um todo, ou seja, a divisão do leito em quatro zonas de separação, o balanço de massa nos nós da unidade e a precisão do método numérico empregado. O método numérico empregado por Pais *et al.* (1998a) não foi citado no trabalho.

Tabela 4.3 – Condições de operação para o LMV equivalente adotadas por Pais et al. (1998a).

L	21,0 cm	Q_S	11,15 mL/min
D_c	2,6 cm	Q_{FD}	3,64 mL/min
Pe	2000	Q_{EX}	17,98 mL/min
ε_b	0,40	Q_{RA}	7,11 mL/min
$a_p \cdot k_L$	6,0 min ⁻¹	Q_{DS}	21,45 mL/min
C_A^0	0,0 g/L	Q_{IV}	27,95 mL/min
C_B^0	0,0 g/L		
C_A^f	2,9 g/L		
C_B^f	2,9 g/L		

A comparação entre os resultados é apresentada na Figura 4.3, onde a cor vermelha representa o enantiômero mais fortemente adsorvido e a cor azul o menos adsorvido. Novamente verifica-se uma excelente concordância entre os resultados obtidos pelos autores e os resultados obtidos através da metodologia desenvolvida no presente trabalho, validando, desta forma, o procedimento adotado e os resultados obtidos através do algoritmo numérico desenvolvido.

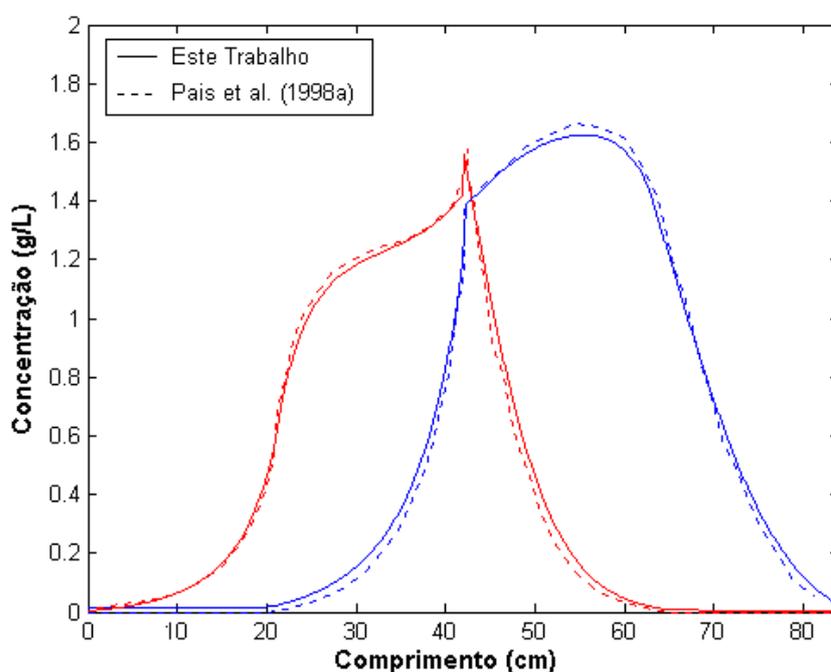


Figura 4.3 – Perfil de concentração dos enantiômeros ao longo da unidade, no estado estacionário.

4.2 TESTE DE MALHA COMPUTACIONAL E PASSO DE TEMPO

Foi desenvolvido neste trabalho um algoritmo numérico capaz de simular a operação de uma unidade de leito móvel simulado, para separação dos isômeros aromáticos com oito átomos de carbono, sendo estudada especificamente a separação do para-xileno de seus isômeros meta-xileno e etilbenzeno. Tal simulação

da unidade se dá através da solução numérica das equações do modelo desenvolvido no Capítulo 3, pelo método de volumes finitos.

Apresenta-se neste momento uma visão geral dos resultados que podem ser obtidos pelo algoritmo desenvolvido. Através dele pode-se determinar perfis de concentração de todos os compostos envolvidos no processo para qualquer intervalo de tempo, seja no estado transiente ou após atingido o estado estacionário, bem como para qualquer posição ao longo dos leitos da unidade. O algoritmo permite ainda determinar a variação da velocidade ao longo dos leitos.

Nas Figuras 4.4 a 4.6 são apresentadas, como exemplo, as saídas programadas para visualização dos resultados obtidos com o algoritmo, para um caso específico cujas condições operacionais serão detalhas adiante.

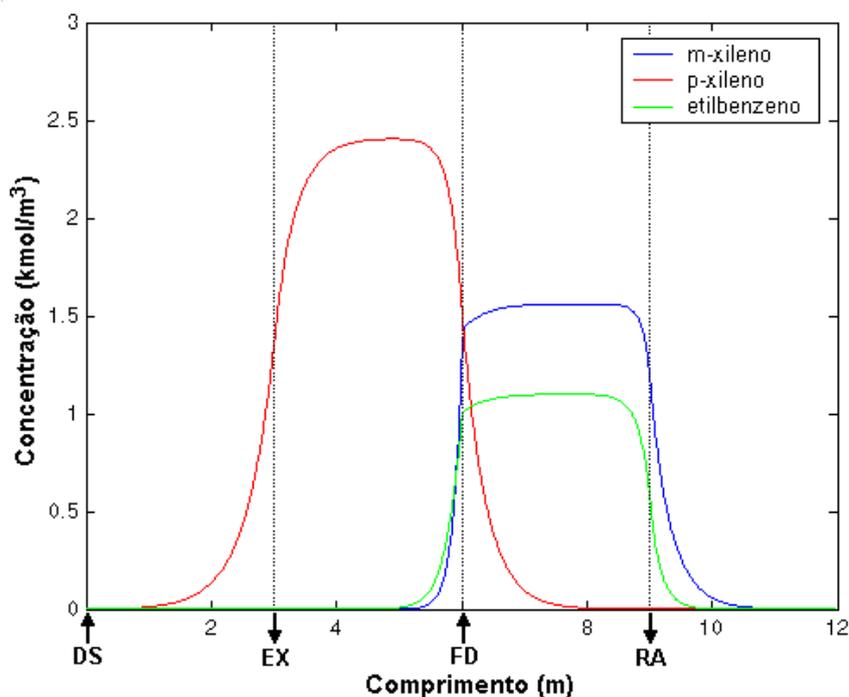


Figura 4.4 – Perfil de concentração ao longo da unidade, no estado estacionário.

Na Figura 4.4 é apresentado o perfil de concentração dos componentes ao longo de todas as seções da unidade, após atingido o estado estacionário. No eixo das abscissas, além do comprimento das seções da unidade, são indicados através das setas os pontos de retirada e injeção das correntes, e, as linhas pontilhadas dividem cada uma das quatro seções da unidade. Neste caso, o *p*-xileno está sendo retirado na corrente de extrato e os demais componentes na corrente de refinado. A unidade é composta por 12 colunas de 1 metro de comprimento cada uma, dispostas numa configuração 3-3-3-3.

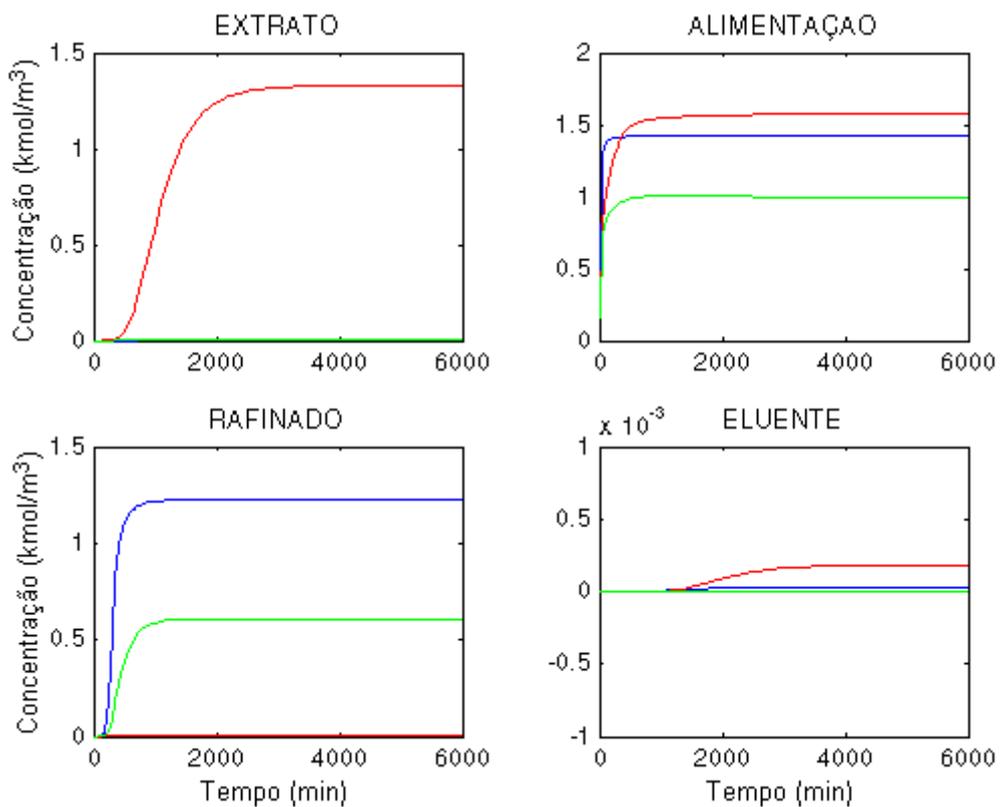


Figura 4.5 – Perfil de concentração com o tempo, nos nós da unidade.

(— *p*-xileno, — *m*-xileno, — etilbenzeno)

A variação da concentração dos compostos com o tempo nos quatro nós da unidade é apresentada na Figura 4.5, podendo ser acompanhada a concentração das correntes de extrato e de refinado que estão sendo retiradas, bem como nos pontos logo após a mistura das correntes de alimentação e de dessorvente. Observa-se que, para este caso, a concentração das correntes não mais variam após decorrido um tempo de, aproximadamente, 4000 minutos, dando uma boa indicação de que foi atingido o estado estacionário. Entretanto este pode ser determinado mais precisamente fazendo-se um balanço de massa na unidade e adotando um critério de erro menor do que 1% no balanço para que se considere atingido o estado estacionário (Minceva e Rodrigues, 2002).

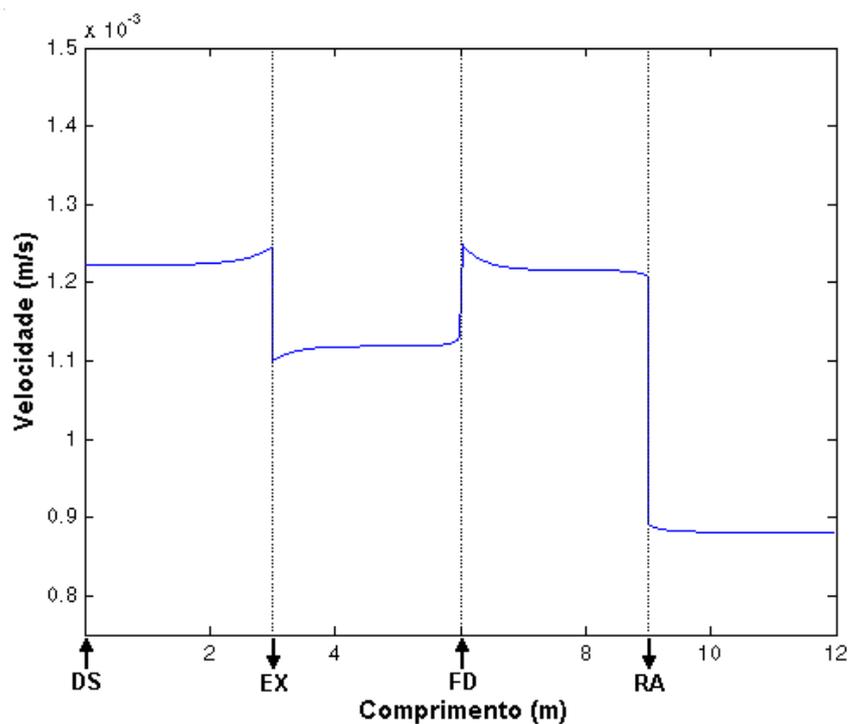


Figura 4.6 – Perfil de velocidade ao longo da unidade, no estado estacionário.

O perfil de velocidade da fase fluida ao longo da unidade é a outra possibilidade de visualização de resultados, que é apresentada na Figura 4.6. Percebe-se claramente que, para este caso, a velocidade não é constante ao longo de cada seção da unidade.

Foram realizados testes para verificar a influência da malha computacional adotada e do passo de tempo empregado para a solução numérica, nos resultados fornecidos. Numa solução numérica deseja-se que os resultados obtidos sejam independentes do número de subdivisões feitas no domínio do problema para a discretização das equações, ou seja, a malha empregada. Igualmente deseja-se que o resultado seja independente do passo de tempo empregado para o avanço da solução ao longo do tempo, também representado por Δt .

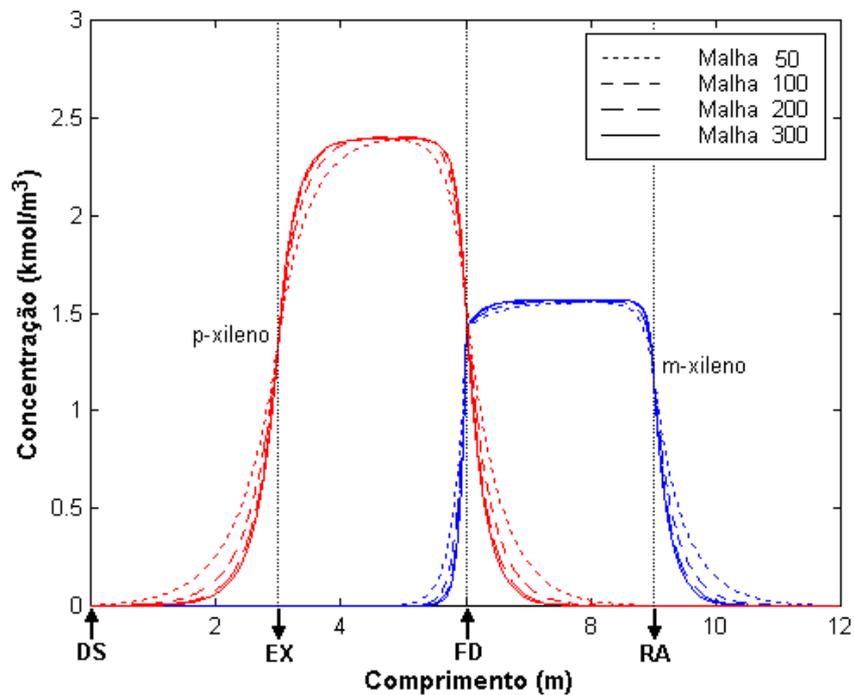


Figura 4.7 – Perfil de concentração na unidade considerando diferentes malhas computacionais.

Para a malha, foi realizado um teste considerando primeiramente 50 divisões em cada seção da unidade, depois 100, 200 e 300 divisões, sendo a primeira denominada Malha 50 e as outras Malha 100, Malha 200 e Malha 300, respectivamente. O resultado é apresentado na Figura 4.7, onde a curva para o etilbenzeno foi omitida para permitir uma melhor visualização.

Este teste revelou grande influência do número de subdivisões da malha computacional sobre os resultados obtidos, sendo que as Malhas 50 e 100 apresentaram discrepâncias em relação às malhas mais refinadas. Acima de 200 subdivisões por seção os resultados mostraram-se aproximadamente constantes, sendo então adotado neste trabalho a Malha 200, por apresentar praticamente o mesmo resultado do que a malha mais refinada, exigindo um menor esforço computacional e conseqüentemente menor tempo para obtenção dos resultados.

O teste realizado para verificação do melhor passo de tempo a ser empregado revelou que este parâmetro não tem influência significativa nos resultados, sendo apenas limitado pela convergência da solução numérica. Pode-se então, adotar o maior passo de tempo dentro dos valores que possibilitem a convergência da solução. Quando utiliza-se a formulação explícita para a solução das equações no tempo, existe uma limitação no valor do Δt , acima da qual os coeficientes das equações discretizadas começam a tomar valores negativos, o que não é desejado num processo numérico pois pode levar à instabilidade da solução (Maliska, 1995). Para o caso em estudo este valor foi determinado em 3,0 segundos, sendo escolhido o valor do passo de tempo igual a 2,0 segundos para o desenvolvimento do trabalho.

4.3 ESTUDO DE UMA UNIDADE LMS PARA SEPARAÇÃO DE P-XILENO

Com o algoritmo desenvolvido fornecendo resultados confiáveis pode-se utilizá-lo para estudos importantes de um processo real de separação de hidrocarbonetos. A simulação do processo é uma ferramenta útil para obter-se desde valores iniciais de vazões em cada seção da unidade que proporcionarão a separação desejada, até determinar as melhores condições de operação para uma dada unidade, avaliando os diversos critérios de desempenho, como será demonstrado aqui.

A partir deste ponto, inicia-se o estudo do processo de separação de p-xileno em uma unidade de leito móvel simulado através da determinação das vazões em cada seção da unidade, que precisam atender a certas restrições para que se atinja a separação desejada, como foi visto, e que não é uma tarefa simples. Em seguida serão feitos estudos para a determinação das melhores condições de operação da unidade baseando-se nos critérios de desempenho.

Para isto, serão utilizados os dados de cinética e equilíbrio de adsorção dos isômeros xilenos em zeólitas Y determinados por Neves (1995), em fase líquida, na temperatura de 180°C. Estas são as condições utilizadas no processo comercial de separação de p-xileno. Estes dados são apresentados na Tabela 4.4. O dessorvente considerado é o para-dietilbenzeno (PDEB).

Os parâmetros da configuração inicial da unidade são apresentados na Tabela 4.5, sendo que os parâmetros geométricos foram baseados na planta piloto utilizada por Storti *et al.* (1992) para separação de xilenos. O número de colunas está de acordo com o processo comercial, que segundo a literatura utiliza 12 ou 24 colunas. A configuração inicial é de 3 colunas por seção, sendo que será estudada a variação desta configuração no desenvolvimento do trabalho. A corrente de alimentação da unidade é composta por 50% m-xileno, 25% p-xileno e 25%

etilbenzeno e considera-se ainda que no instante inicial as colunas estão preenchidas com o dessorvente.

Tabela 4.4 – Dados de cinética e equilíbrio de adsorção a 180°C (Neves, 1995).

$q_m (C_s)$	$1,2277 \cdot 10^{-3}$ kmol/kg	d_p	$5,5 \cdot 10^{-4}$ m
K_{MX}	24,41 m ³ /kmol	ρ_s	1390 kg/m ³
K_{PX}	113,15 m ³ /kmol	$D_m (C_s)$	$9,098 \cdot 10^{-9}$ m ² /s
K_{EB}	43,77 m ³ /kmol	$D_m (PDEB)$	$7,643 \cdot 10^{-9}$ m ² /s
$q_m (PDEB)$	$0,8001 \cdot 10^{-3}$ kmol/kg	τ	9,0
K_{PDEB}	173,62 m ³ /kmol	ρ	800 kg/m ³
ε_p	0,35	μ	$2,0 \cdot 10^{-4}$ kg/(m.s)

Tabela 4.5 – Configurações da unidade LMS em estudo.

N° colunas	12
Configuração	3-3-3-3
L_c	1,0 m
D_c	$1,5 \cdot 10^{-2}$ m
ε_b	0,40

Definidos todos estes parâmetros, o primeiro passo é obter uma estimativa inicial para as vazões em cada seção da unidade. Isto pode ser feito através de modelos de equilíbrio, como foi visto no Capítulo 2, ou através de tentativas e erro.

Uma vez que Mazzotti *et al.* (1994) obtiveram uma solução analítica para a zona de completa separação para um processo multicomponente e isoterma de adsorção descrita pelo modelo de Langmuir estequiométrico, esta solução foi utilizada aqui como uma estimativa inicial, por sua simplicidade, embora a isoterma

de adsorção em estudo não seja a mesma, porém bastante parecida (equações 3.23-a e 3.23-b).

Para a aplicação de tal solução necessita-se apenas das composições de alimentação e dos parâmetros de equilíbrio de adsorção. A concentração de saturação da fase sólida (q_m) teve que ser tomada como uma média dos componentes, uma vez que no modelo de Langmuir estequiométrico esta deve ser constante para todos os componentes envolvidos. Desta forma, obteve-se como resultado, através da metodologia desenvolvida por Mazzotti *et al.* (1994), as seguintes relações para as velocidades nas zonas I e IV:

$$m_I > 0,246$$

$$m_{IV} < 0,053$$

E, a zona de completa separação em termos de m_{II} e m_{III} obtida é mostrada na Figura 4.8. O procedimento para chegar a tais resultados é descrito no trabalho de Mazzotti *et al.* (1994). Pelo modelo de equilíbrio, todos os pontos encontrados no interior do triângulo formado no gráfico resultam numa completa separação dos compostos desejados, desde que respeitadas as restrições para m_I e m_{IV} .

A partir destes resultados foram selecionados os valores de m_k para uma análise inicial da unidade, apresentados na Tabela 4.6. O último parâmetro a ser fixado é o tempo de permutação, que é escolhido de forma a resultar em valores de velocidades, da fase sólida e líquida, compatíveis com as dimensões das colunas. O tempo de permutação escolhido foi de 600 segundos. Todas as demais condições de operação da unidade são função dos valores de m_k e do tempo de permutação e são também apresentados na Tabela 4.6.

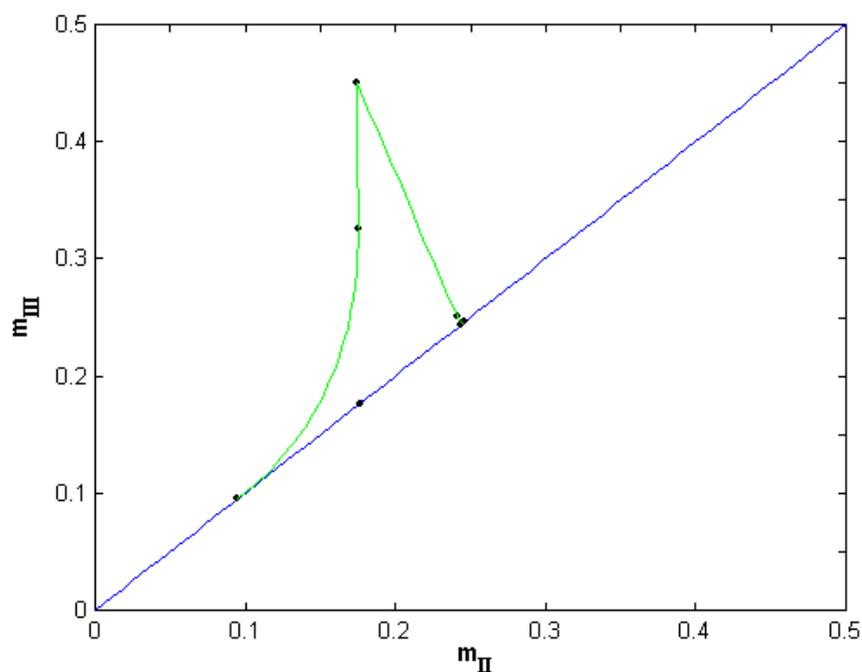


Figura 4.8 – Zona de completa separação obtida através da solução analítica proposta por Mazzotti et al. (1994).

Tabela 4.6 – Parâmetros iniciais de operação da unidade LMS.

m_I	0,26	u_s	$1,667 \cdot 10^{-3}$ m/s
m_{II}	0,20	Q_{FD}	$5,74 \cdot 10^{-9}$ m ³ /s
m_{III}	0,25	Q_{EX}	$6,89 \cdot 10^{-9}$ m ³ /s
m_{IV}	0,03	Q_{RA}	$2,53 \cdot 10^{-9}$ m ³ /s
t^*	600 s	Q_{DS}	$2,64 \cdot 10^{-8}$ m ³ /s

Utilizando-se todos os parâmetros de entrada discutidos até o momento para a simulação do processo obteve-se o resultado apresentado na Figura 4.9, que mostra que as vazões ainda não estão corretas, visto que o p-xileno está presente tanto no ponto de retirada de extrato como de refinado, misturado aos outros

componentes. Também, nestas condições, a zona I entre o dessorvente e o extrato, não está cumprindo função alguma.

Este resultado indica que a determinação da zona de completa separação pelo procedimento aplicado, baseando-se numa solução analítica a partir da teoria do equilíbrio, não se mostrou satisfatória. Isto pode ocorrer primeiramente devido ao fato de a teoria do equilíbrio representar uma aproximação dos fenômenos reais envolvidos no processo, podendo apresentar desvios em relação aos valores exatos. Em segundo lugar, a solução analítica proposta por Mazzotti *et al.* (1994) foi obtida para uma isoterma de adsorção diferente da que se está empregando e ainda, foi obtida considerando que o dessorvente apresenta seletividade de adsorção intermediária entre os compostos que são retirados nas correntes de extrato e de refinado, o que também não é verdade para os dados determinados por Neves (1995), onde o dessorvente apresenta seletividade idêntica ao p-xileno.

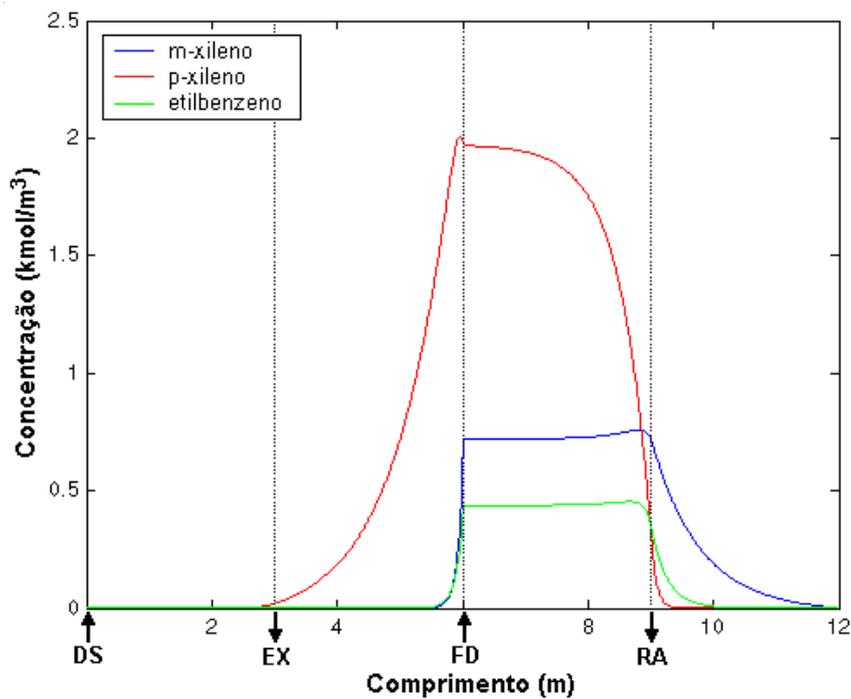


Figura 4.9 – Perfil de concentrações na unidade para o primeiro caso simulado.

No entanto, os resultados do modelo de equilíbrio podem ser utilizados como um passo inicial na determinação das melhores condições de operação da unidade. A partir deste resultado, os melhores valores para as variáveis m_I e m_{IV} podem ser facilmente encontrados por simulação, através de um método de tentativa e erro. Para se obter uma completa separação dos compostos, o valor de m_I deve ser o menor possível desde que o sólido que passa à zona IV esteja totalmente isento do composto mais fortemente adsorvido, neste caso, o p-xileno. Assim, a zona I cumpre sua função e ao mesmo tempo minimiza-se o consumo de dessorvente.

Já m_{IV} , pelo mesmo motivo, deve apresentar o maior valor possível desde que o fluido que passa à zona I esteja livre do componente menos adsorvido, ou seja, o m-xileno. Assim, determinou-se que os melhores valores para estas variáveis são:

$$m_I = 0,22$$

$$m_{IV} = 0,01$$

A princípio, valores das variáveis m_{II} e m_{III} que proporcionem uma completa separação dos compostos também podem ser determinadas por tentativa e erro, mas este procedimento seria bem mais trabalhoso. Um outro procedimento, que proporciona a determinação de toda a zona de completa separação através da simulação do processo será adotado e detalhado a seguir. Um par de valores m_{II} e m_{III} , encontrado por tentativa e erro, é o mostrado na Tabela 4.7, juntamente com as demais condições de operação resultantes, para os quais foram obtidas as Figuras 4.4 a 4.7 apresentadas anteriormente como exemplo e como teste da malha computacional.

Tabela 4.7 – Condições de operação adotadas nas Figuras 4.4 a 4.7.

m_I	0,22	u_s	$1,667 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$
m_{II}	0,130	Q_{FD}	$8,61 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3/\text{s}$
m_{III}	0,205	Q_{EX}	$1,03 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$
m_{IV}	0,01	Q_{RA}	$2,24 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$
t^*	600 s	Q_{DS}	$2,41 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$

4.3.1 Determinação da Zona de Completa Separação

Considerando que já foram obtidos os melhores valores de m_I e m_{IV} , ou seja, a relação entre velocidades da fase fluida e da fase sólida nas zona I e IV da unidade, que proporcionam a completa separação nestas seções minimizando o consumo de dessorvente, o objetivo agora é a determinação dos melhores valores de m_{II} e m_{III} . Para estas variáveis é possível determinar uma zona de completa separação, que compreende um conjunto de pontos no plano formado pelas variáveis, da mesma forma como foi mostrado na Figura 4.8, o que será feito através da simulação do processo.

Para isto, adota-se um procedimento numérico baseado no trabalho de Minceva e Rodrigues (2002), conforme descrito abaixo. É importante salientar que através deste procedimento determina-se a região de completa separação utilizando um modelo completo dos fenômenos envolvidos no processo, conforme apresentado no Capítulo 3. Os resultados assim obtidos devem ser muito mais precisos do que aqueles previstos através da teoria do equilíbrio, que utiliza-se de inúmeras simplificações. O procedimento consiste em:

- Fixar os valores de m_I e m_{IV} e do tempo de permutação, que foi mantido em 600 s;
- Fixar uma vazão de alimentação, iniciando pelo valor mais baixo possível;

- Tomar um valor de m_{II} iniciando pelo menor possível, e calcular m_{III} através da vazão de alimentação;
- Simular o processo para estes valores até que se atinja o estado estacionário. Caso a pureza das correntes de extrato e refinado alcancem, ambas, 99% ou mais, este par de valores é selecionado, caso contrário é descartado;
- Incrementa-se o valor de m_{II} e repete-se o procedimento anterior, até que se atinja um valor desta variável para o qual a completa separação não é mais possível;
- Incrementa-se o valor da vazão de alimentação e repete-se todo o procedimento, até alcançar uma vazão de alimentação para a qual a completa separação não é mais possível.

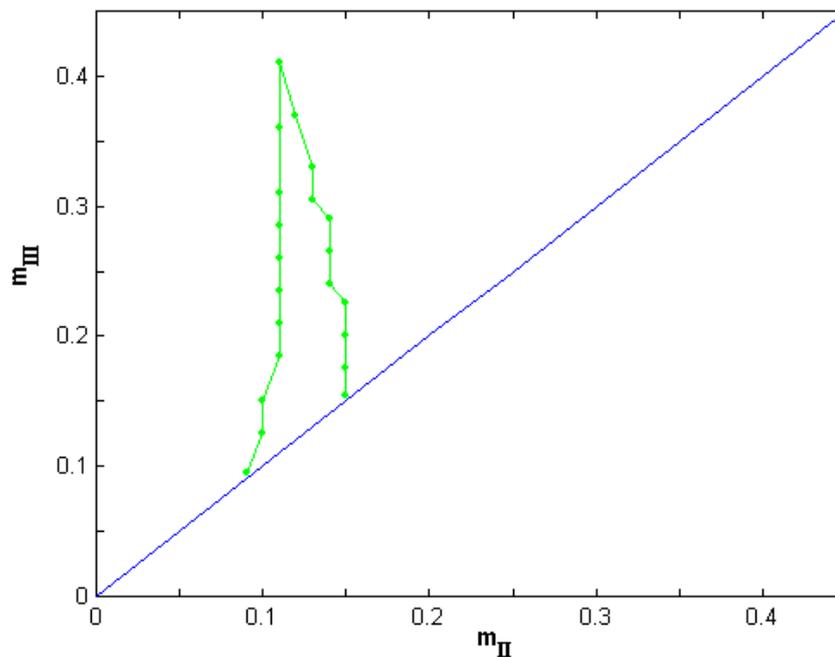


Figura 4.10 – Zona de completa separação determinada.

Como resultado deste procedimento foi obtida a zona de completa separação para o caso estudado, a qual é apresentada na Figura 4.10. Uma

comparação com aquela calculada pelo modelo de equilíbrio (Figura 4.8) revela grandes diferenças de valores, sendo que as causas para isto já foram discutidas. O resultado mostra que os valores de m_{II} compreendidos dentro da zona de completa separação variam entre 0,090 até 0,150, enquanto os valores de m_{III} apresentam uma faixa maior de variação, indo de 0,095 até 0,410.

A seleção do melhor ponto entre os possíveis valores de m_{II} e m_{III} é o próximo passo a ser estudado, baseando-se em critérios de desempenho da unidade, já partindo então para um processo de busca das condições mais vantajosas de operação, uma vez que a completa separação dos compostos desejados já é atendida para qualquer ponto dentro do triângulo formado na Figura 4.10, para o caso em estudo.

Uma característica importante do gráfico que representa o plano m_{II} versus m_{III} pode ser notada observando a Figura 4.11, na qual foram definidos quatro pontos, chamados de ponto A, B, C e D. A linha que une os pontos A e B é paralela à linha $m_{II} = m_{III}$ e portanto é uma linha de vazão de alimentação constante. Uma vez que os valores de m_I e m_{IV} são fixos, a vazão de dessorvente também é fixa e ao mover-se do ponto A ao ponto B sobre a linha que os une, está se variando as vazões das correntes de extrato e refinado, mais precisamente, está se aumentando a vazão de extrato e diminuindo proporcionalmente a vazão de refinado.

Por outro lado, a linha que une os pontos C e D é uma linha de m_{II} constante e, pelo fato de m_I também ser constante, representa uma linha de vazão de extrato constante. Ao mover-se do ponto C até o ponto D está se aumentando a vazão de alimentação e também, proporcionalmente, a vazão de refinado.

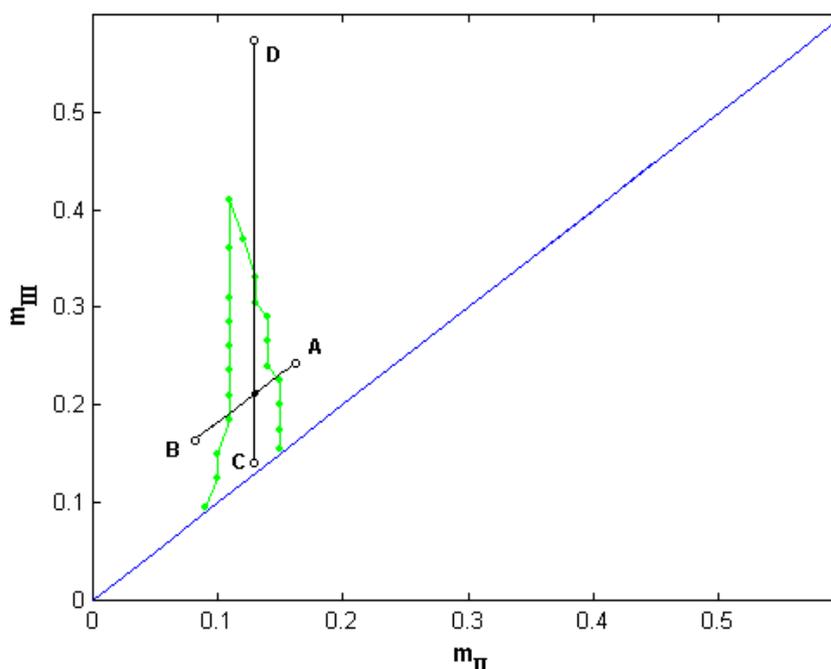


Figura 4.11 – Zona de completa separação com as linhas de vazão de extrato e vazão de alimentação constantes.

Foi estudado o efeito destas variações de vazão de alimentação e vazão de extrato na unidade, ou seja, o que acontece ao mover-se sobre as linha AB e CD, baseando-se nos critérios de desempenho da unidade: pureza e recuperação das correntes, consumo de dessorvente e produtividade do adsorvente. Os resultados obtidos são apresentados nas Figura 4.12 e 4.13. Nestas, no gráfico para a pureza das correntes indica-se a posição dos pontos A, B, C e D, da Figura 4.11. O consumo de dessorvente e a produtividade do adsorvente são baseados na corrente de extrato, ou seja, na produção de p-xileno, que é o produto de interesse desta separação.

Uma análise da Figura 4.12 revela que a pureza e recuperação das correntes só é máxima em pontos intermediários entre A e B, ou seja, no interior da zona de completa separação. No ponto A, à direita da zona de completa separação, a pureza da corrente de extrato é máxima, mas da corrente de refinado não, implicando em

uma baixa recuperação do produto do extrato. No ponto B, à esquerda, ocorre exatamente a situação contrária, elevada pureza da corrente de refinado e baixa recuperação.

O consumo de dessorvente e a produtividade do adsorvente em relação à corrente de extrato atingem valores mais desejados ao afastar-se do ponto A, mantendo-se praticamente constantes ao aproximar-se do ponto B. Isto indica que o ponto A, embora resulte em elevada pureza da corrente de extrato, a qual é a mais importante no processo, não é um bom ponto de trabalho. Para obter economia no processo deve-se tentar maximizar a vazão da corrente de extrato, sem no entanto comprometer a pureza do produto.

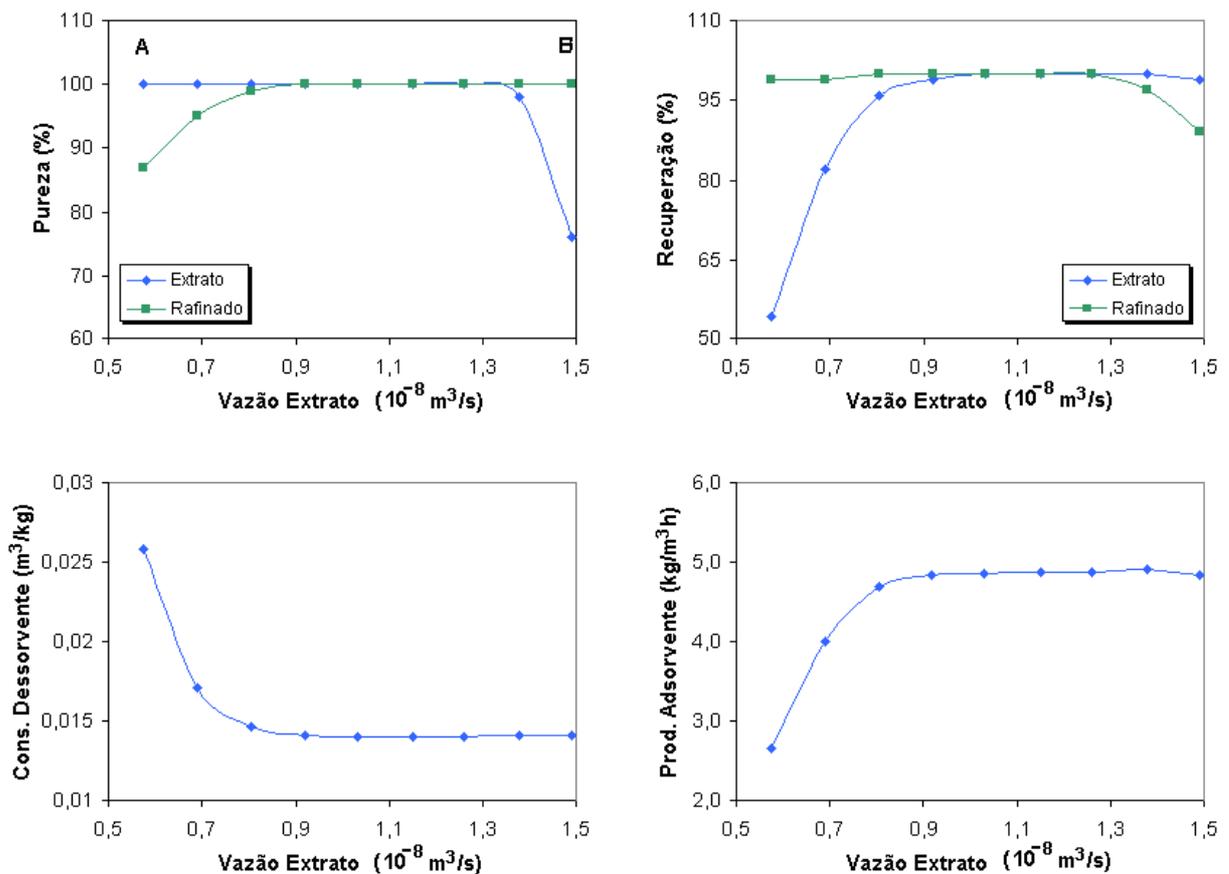


Figura 4.12 – Efeito da vazão de extrato sobre os critérios de desempenho da unidade LMS.

Já a Figura 4.13, que mostra o efeito da variação da vazão de alimentação sobre os critérios de desempenho da unidade, revela que aumentando-se a vazão de alimentação consegue-se melhorar o consumo de dessorvente e a produtividade do adsorvente. No entanto, existe um limite superior a partir do qual compromete-se a pureza e a recuperação das correntes. Graficamente, pode-se dizer que a medida que aproxima-se do ponto D, maximiza-se o consumo de dessorvente e a produtividade do adsorvente, mas afasta-se cada vez mais da zona de completa separação, o que não é desejado.

Baseando-se nestes estudos, pode-se escolher a melhor condição de operação da unidade, dependendo das exigências operacionais e econômicas.

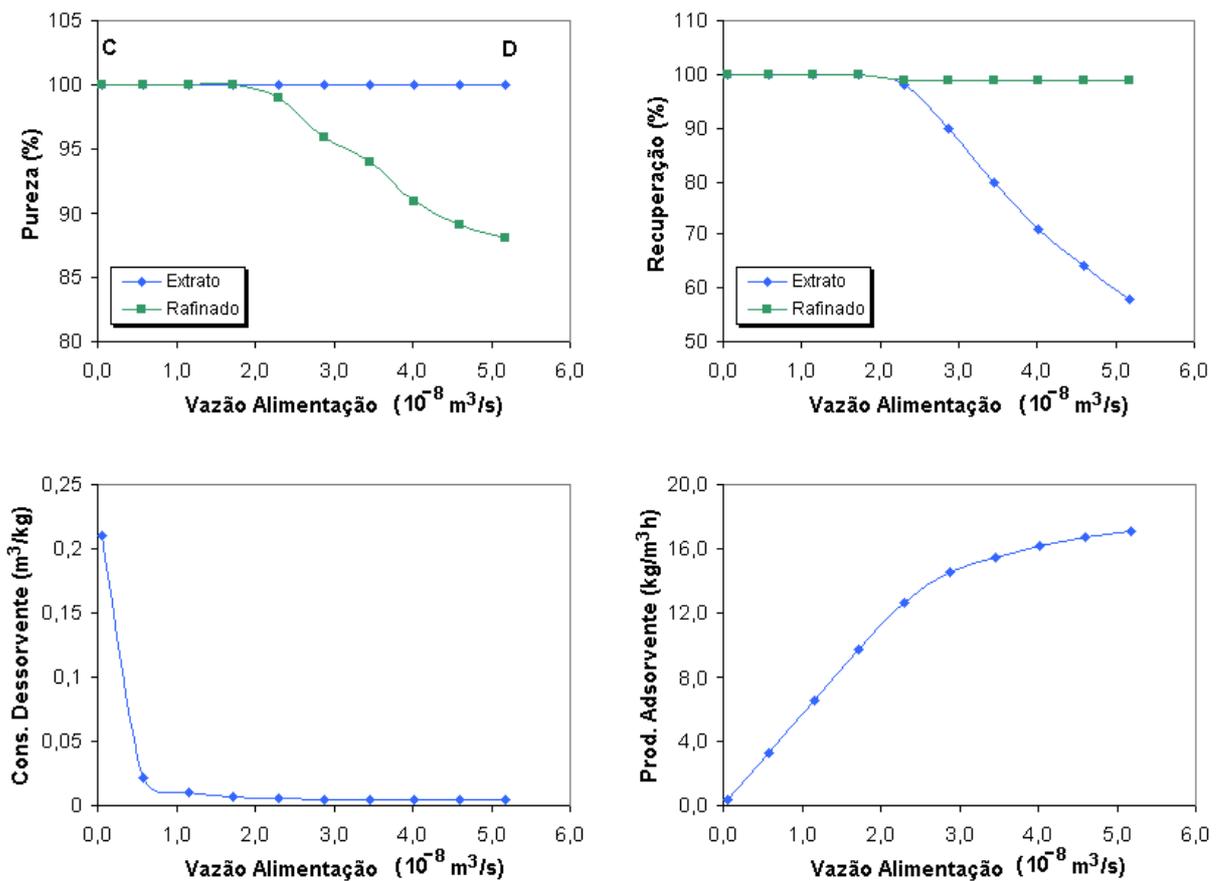


Figura 4.13 – Efeito da vazão de alimentação sobre os critérios de desempenho da unidade LMS.

4.3.2 Estudo do Tempo de Permutação

Todos os estudos da unidade LMS realizados até agora foram desenvolvidos fixando-se vários parâmetros físico-químicos e de operação da unidade. Através da simulação do processo pode-se realizar facilmente o estudo do efeito que causaria na operação da unidade a mudança destes parâmetros e quais ganhos podem ser obtidos com isso. Pode-se por exemplo pesquisar o efeito da mudança do tempo de permutação, da composição de alimentação, da configuração geométrica da unidade, do adsorvente ou da temperatura, que influiriam nos dados de cinética e equilíbrio de adsorção, do dessorvente e assim por diante.

Alguns destes efeitos serão estudados aqui, iniciando-se pelo tempo de permutação. O tempo de permutação é um dos parâmetros de operação mais importantes de uma unidade de leito móvel simulado, uma vez que seu valor está diretamente relacionado à velocidade da fase sólida. Muitos trabalhos encontrados na literatura sobre unidades de LMS preocupam-se com a determinação do valor ótimo deste parâmetro.

O efeito da variação do tempo de permutação sobre os critérios de desempenho da unidade foi avaliado, mantendo-se constantes as vazões das correntes de alimentação, dessorvente, extrato e refinado apresentadas na Tabela 4.7, bem como todos os outros parâmetros físico-químicos e de operação da unidade utilizados até agora. É importante observar que o valor da velocidade do sólido e os valores dos m_k variam porque estão diretamente relacionados ao tempo de permutação. O resultado é mostrado na Figura 4.14.

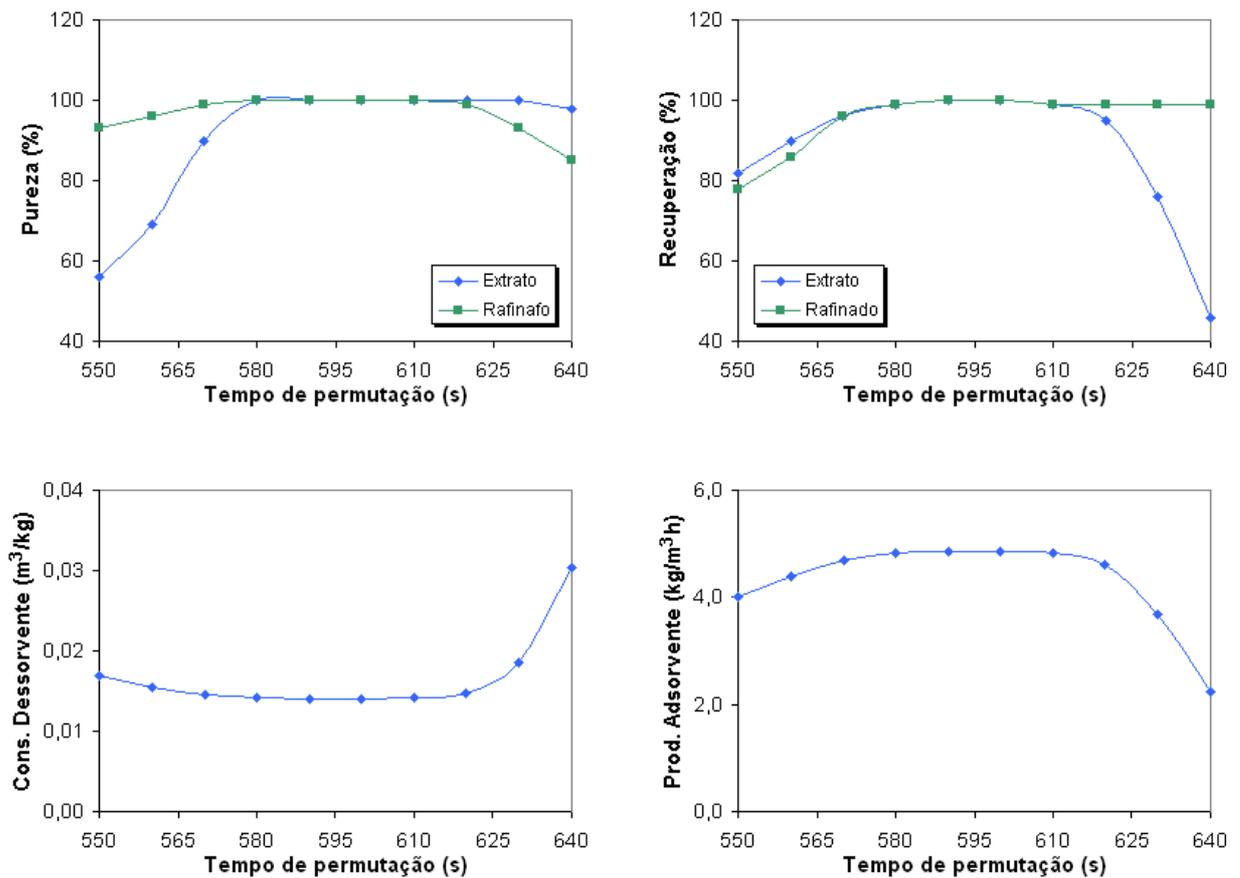


Figura 4.14 – Efeito do tempo de permutação sobre os critérios de desempenho da unidade, mantendo as vazões constantes.

Estes resultados mostram claramente que quando o tempo de permutação afasta-se um pouco do valor de 600 segundos, seja para mais ou para menos, todos os critérios de desempenho da unidade pioram. Este resultado já era bastante previsível visto que as vazões que estão sendo utilizadas foram determinadas para um valor de tempo de permutação igual a 600 segundos. Ao mudar-se este valor e mantendo-se as vazões, a unidade passa a operar numa condição fora da zona de completa separação, visto que os m_k mudam, e a pureza e recuperação das correntes são afetadas. Assim, este não parece ser o melhor método para estudar o valor do tempo de permutação.

Um método alternativo poderia ser o estudo da variação do tempo de permutação no qual as vazões acompanhem tal variação de forma a manter os valores m_k constantes, ou seja, garantido que a unidade continue operando em condições de completa separação. Este estudo foi realizado, mantendo-se constantes os valores de m_k apresentados na Tabela 4.7 e variando-se as vazões das correntes de carga e retirada de produtos. O resultado é apresentado na Figura 4.15.

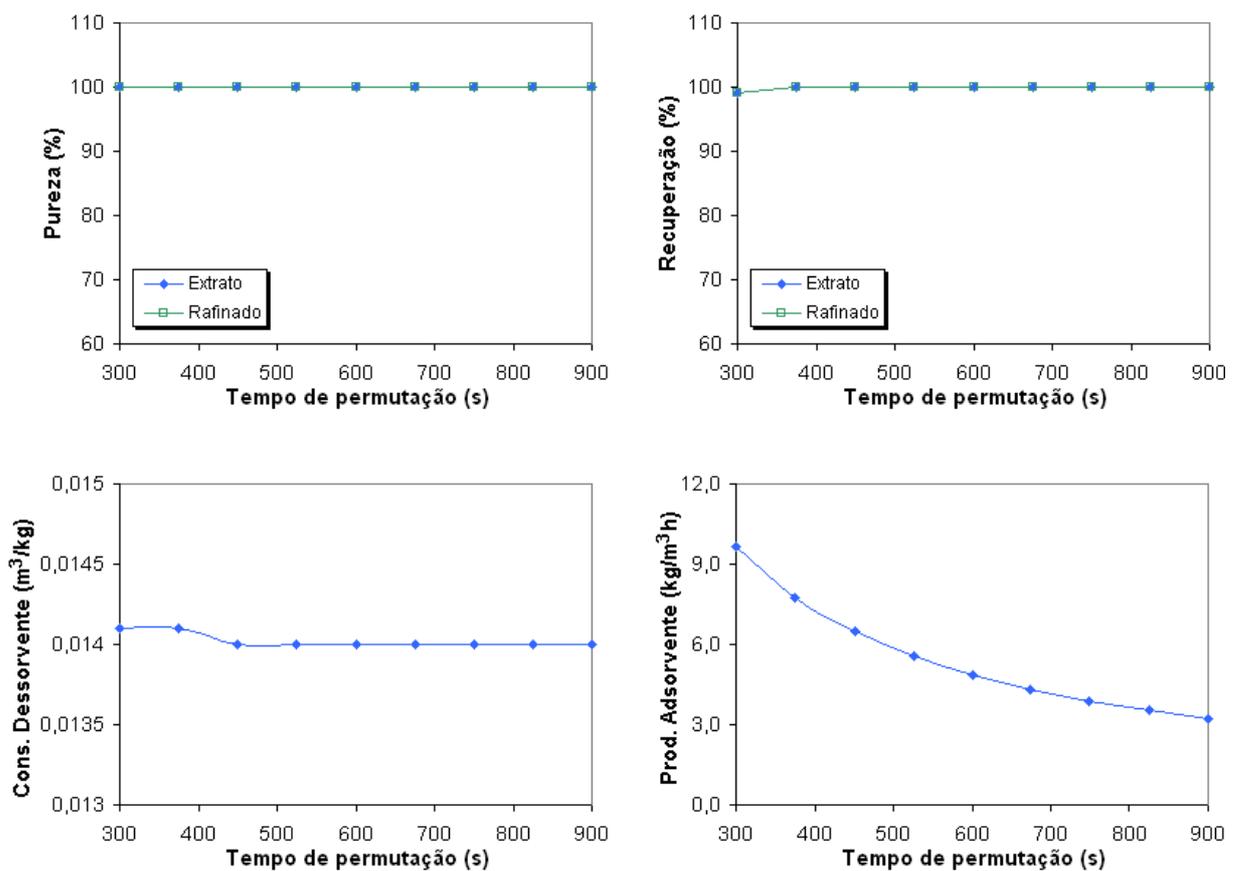


Figura 4.15 – Efeito do tempo de permutação sobre os critérios de desempenho da unidade, mantendo os m_k constantes.

Uma análise desta figura mostra que neste caso pode-se variar o tempo de permutação sobre uma ampla faixa que o desempenho do processo mantém-se

praticamente constante a não ser pela produtividade do adsorvente que é maximizada para menores valores do tempo de permutação. No entanto, esta análise é bastante teórica uma vez que a redução do tempo de permutação de 600 para 300 segundo implica em dobrar o valor da velocidade do sólido e também, para manter-se os m_k constantes, num aumento grande das vazões de carga da unidade, o que na prática pode não ser possível. Na prática, o maior valor de vazão na unidade ocorre na zona I, então, uma vez definido o valor de m_b , o tempo de permutação deve ser definido em função deste valor e da limitação de perda de carga nesta seção da unidade.

Uma outra observação é que o resultado deste teste evidencia que as restrições de fluxo em cada seção da unidade, representadas pelos valores m_k , são realmente os parâmetros chave para a operação da unidade que garantem uma condição ótima de separação.

4.3.3 Configuração da Unidade LMS

O próximo estudo realizado trata da variação da configuração da unidade, ou seja, o efeito sobre a operação da unidade quando da variação do número de colunas por seção, que até o momento estava fixado em três, numa configuração 3-3-3.

Este estudo foi realizado mantendo todas as condições de operação da Tabela 4.7, bem como os demais parâmetros físico-químicos e o número total de colunas na unidade. O resultado é apresentado na Tabela 4.8, a qual lista para as diferentes configurações os valores obtidos para os critérios de desempenho. A análise destes dados revela que a configuração da unidade tem pouca ou nenhuma influência no desempenho da mesma, desde que as vazões estejam ajustadas para obter-se a completa separação dos compostos.

Tabela 4.8 – Efeito da variação da configuração da unidade LMS

<i>Configuração</i>	<i>Pureza Extrato (%)</i>	<i>Pureza Refinado (%)</i>	<i>Consumo Dessorvente (m³/kg)</i>	<i>Produtividade Adsorvente (kg / (m³.h))</i>
3-3-3-3	> 99	> 99	0,0140	4,86
2-4-4-2	> 99	> 99	0,0141	4,85
2-5-3-2	> 99	> 99	0,0141	4,85
2-3-5-2	> 99	> 99	0,0141	4,85
4-2-2-4	> 99	> 99	0,0141	4,85
5-2-2-3	> 99	> 99	0,0141	4,85
3-2-2-5	> 99	> 99	0,0141	4,85

A Figura 4.16 ilustra o perfil de concentração na unidade para o caso da configuração 4-2-2-4. Este gráfico mostra que quando as zonas I e IV da unidade possuem comprimento maior, as restrições de fluxo nestas seções tornam-se menos severas, já que na zona IV a concentração de m-xileno cai a zero muito antes de atingir o nó do dessorvente, o que também ocorre para o p-xileno na zona I. Um teste revelou que nestas condições, o valor de m_I pode ser reduzido a 0,20 e o valor de m_{IV} pode subir para 0,03 sem contaminação do nó de dessorvente, resultando num consumo de dessorvente de 18,5% da massa requerida para as configurações estudadas.

De acordo com o estudo de Azevedo e Rodrigues (1999b), as mudanças das velocidades nas zonas I e IV implicam numa alteração também da zona de completa separação. Assim, todo um novo estudo pode ser desenvolvido para verificar se existe uma configuração mais favorável para a separação.

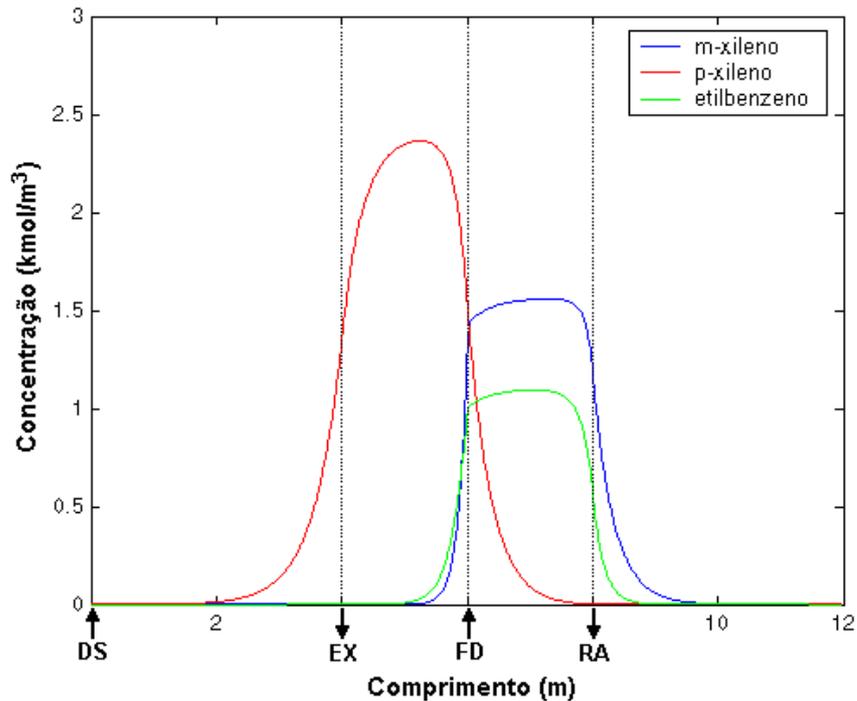


Figura 4.16 – Perfil de concentrações na unidade para a configuração 4-2-2-4.

4.3.4 Parâmetros de Cinética e Equilíbrio de Adsorção

Além de Neves (1995), Santasecária *et al.* (1982a; 1982b) também estudaram a adsorção dos isômeros xilenos em zeólitas Y e determinaram experimentalmente dados de equilíbrio e cinética de adsorção destes compostos, em fase líquida, a 57°C. Foram realizadas simulações da unidade de LMS para separação de p-xileno, utilizando agora estes novos dados de adsorção, com o intuito de verificar as modificações obtidas quando da mudança destes parâmetros.

Os parâmetros de cinética e equilíbrio de adsorção obtidos por Santacesaria *et al.* (1982a; 1982b) são apresentados na Tabela 4.9; o dessorvente utilizado por estes autores foi o tolueno. As configurações da unidade LMS foram mantidas as mesmas da Tabela 4.5. As condições de alimentação da unidade e condições iniciais igualmente foram mantidas.

Tabela 4.9 – Dados de cinética e equilíbrio de adsorção a 57°C (Santacesaria et al., 1982a; 1982b).

$q_m (C_s)$	$1,75 \cdot 10^{-3}$ kmol/kg	d_p	$1,3 \cdot 10^{-3}$ m
K_{MX}	$4,2$ m ³ /kmol	ρ_s	1400 kg/m ³
K_{PX}	$24,0$ m ³ /kmol	$D_m (C_s)$	$3,16 \cdot 10^{-9}$ m ² /s
K_{EB}	$12,0$ m ³ /kmol	$D_m (TOL)$	$3,61 \cdot 10^{-9}$ m ² /s
$q_m (TOL)$	$1,75 \cdot 10^{-3}$ kmol/kg	τ	$2,15$
K_{TOL}	$8,0$ m ³ /kmol	ρ	860 kg/m ³
ε_p	$0,20$	μ	$4,2 \cdot 10^{-4}$ kg/(m.s)

Neste estudo, o procedimento adotado foi exatamente o mesmo realizado anteriormente para os dados de adsorção da Tabela 4.4, iniciando-se por uma busca das vazões em cada seção da unidade que proporcionem uma completa separação, seguindo-se uma determinação mais apurada da zona de completa separação, através do procedimento numérico utilizando a simulação do processo.

Utilizando estes dados de cinética e equilíbrio de adsorção, para obter-se uma completa separação de p-xileno na unidade, chegou-se aos parâmetros de operação apresentados na Tabela 4.10. O resultado da simulação da unidade utilizando estes valores é apresentado nas Figura 4.17 a 4.19.

Tabela 4.10 – Condições de operação adotadas para os novos dados de adsorção.

m_I	$1,10$	u_s	$1,111 \cdot 10^{-3}$ m/s
m_{II}	$0,33$	Q_{FD}	$1,88 \cdot 10^{-8}$ m ³ /s
m_{III}	$0,53$	Q_{EX}	$7,26 \cdot 10^{-8}$ m ³ /s
m_{IV}	$0,10$	Q_{RA}	$4,05 \cdot 10^{-8}$ m ³ /s
t^*	900 s	Q_{DS}	$9,42 \cdot 10^{-8}$ m ³ /s

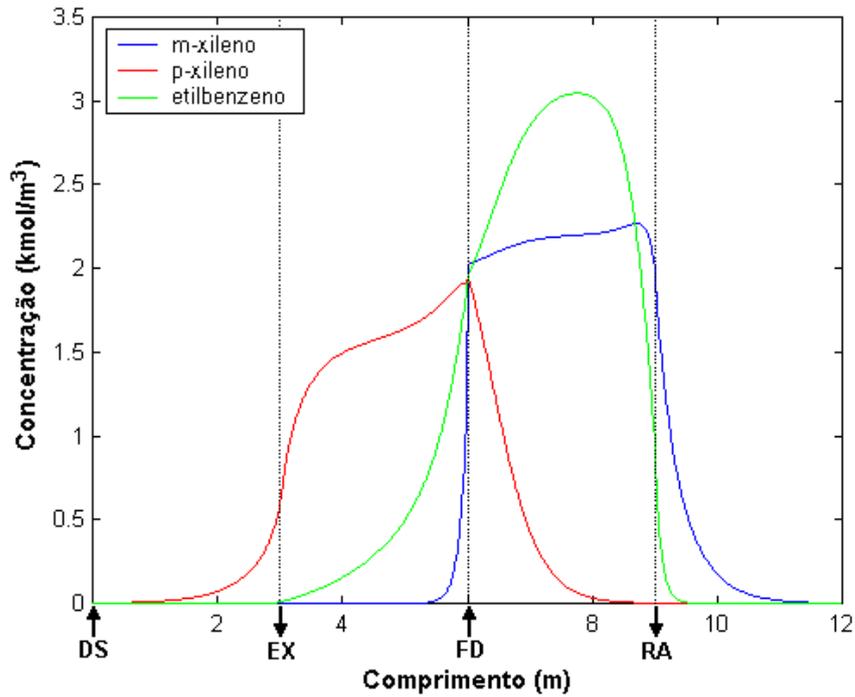


Figura 4.17 – Perfil de concentração ao longo da unidade, no estado estacionário.

Uma comparação dos perfis de concentração na unidade obtidos na Figuras 4.17 e 4.18, com aqueles obtidos no primeiro caso, Figuras 4.4 e 4.5, revela uma tendência semelhante, mas com algumas particularidades. A Figura 4.17 mostra que, para os dados de adsorção de Santacesaria *et al.* (1982a; 1982b), a separação dos compostos nas zonas II e III da unidade é mais crítica, com o etilbenzeno tendo uma tendência a aparecer na corrente de extrato, o que não é desejado.

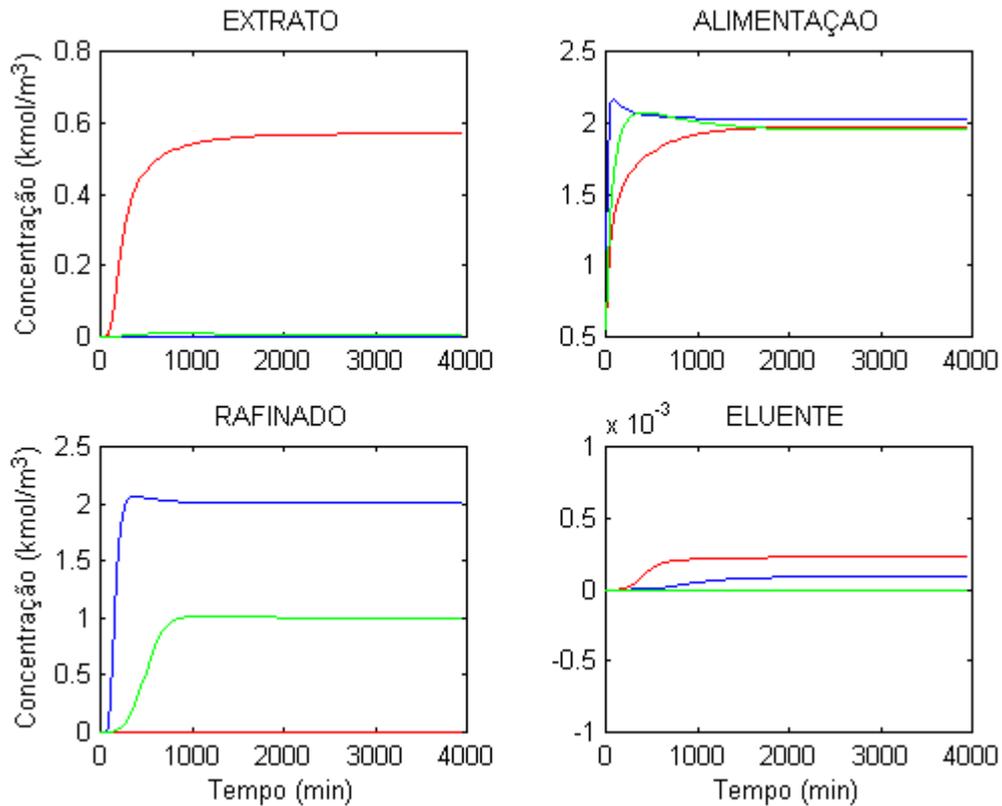


Figura 4.18 – Perfil de concentração com o tempo, nos nós da unidade.

(— *p*-xileno, — *m*-xileno, — etilbenzeno)

O perfil de velocidade ilustrado na Figura 4.19 mostra velocidades praticamente constantes em cada seção da unidade após atingido o estado estacionário, diferente daquele perfil de velocidades que foi obtido na Figura 4.6. Um teste revelou que este comportamento deve-se ao fato de, nos dados da Tabela 4.9, os valores das concentrações de saturação da fase sólida (q_m) para os xilenos e para o dessorvente serem iguais e, nos dados de adsorção de Neves (1995) estes valores são diferentes. Valores iguais da concentração de saturação indicam que para cada mol de substancia que adsorve um outro mol dessorve, implicando em uma variação quase imperceptível da velocidade ao longo do leito, principalmente após atingido o estado estacionário.

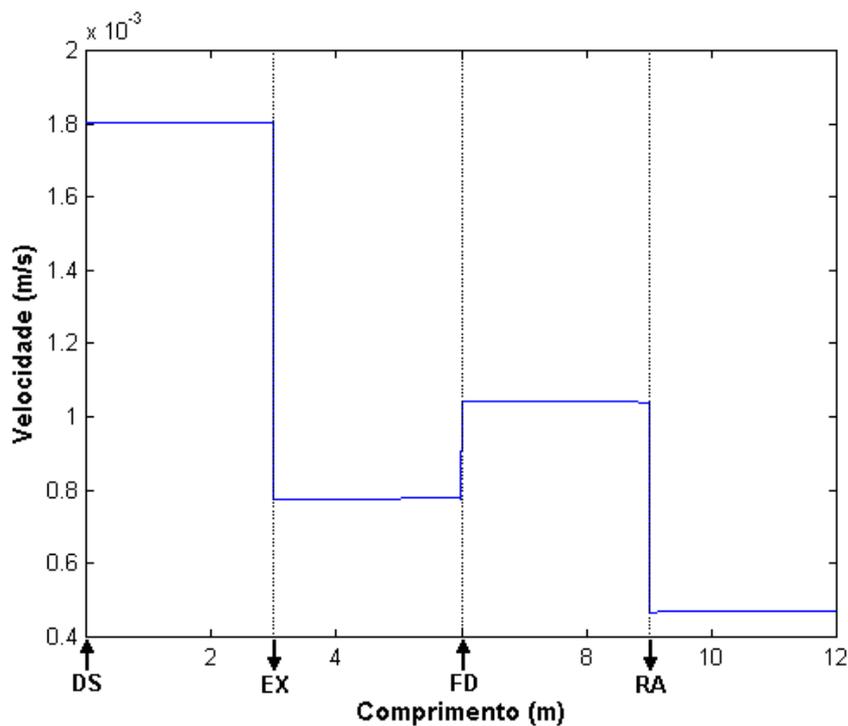


Figura 4.19 – Perfil de velocidade ao longo da unidade, no estado estacionário.

A zona de completa separação obtida pra estes novos dados de adsorção é apresentada na Figura 4.20, para a qual foram mantidos m_I , m_{IV} e o tempo de permutação da Tabela 4.10, bem como todos os demais parâmetros físico-químicos e de configuração da unidade. O resultado mostra um formato da região de completa separação bastante diferente daquele obtido no primeiro caso, Figura 4.10. Uma possível explicação para isto pode ser o fato de o valor da seletividade do dessorvente ser bastante diferente para os dois casos. Este efeito da seletividade do dessorvente será abordado em detalhe a seguir.

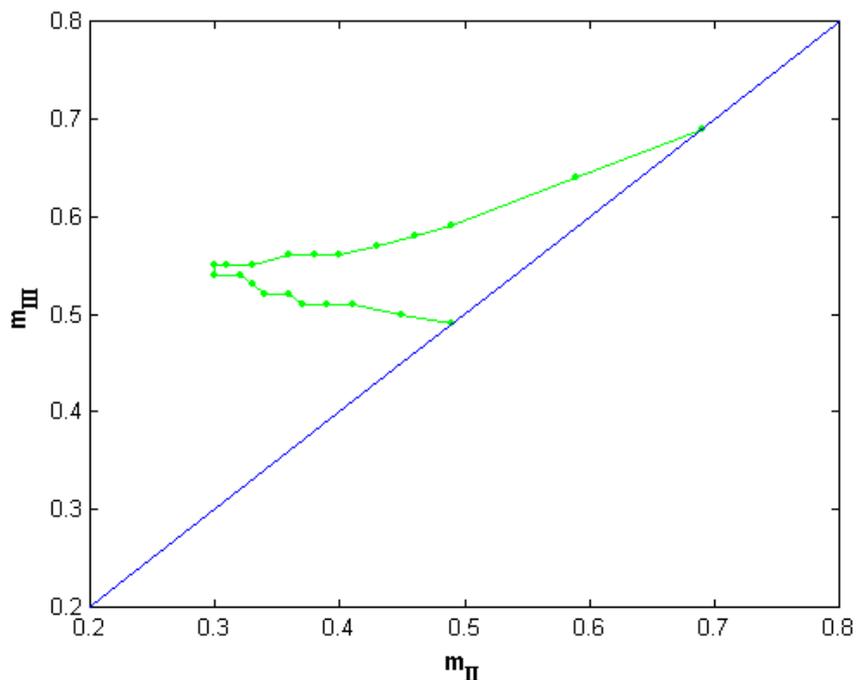


Figura 4.20 – Zona de completa separação para os dados da Tabela 4.9.

4.3.5 Influência do Dessorvente

Mazzoti *et al.* (1994) mostraram que a forma da região de completa separação é fortemente dependente do valor da seletividade do dessorvente, mais precisamente, se o dessorvente possui uma seletividade intermediária entre os compostos que se deseja separar, se apresenta uma seletividade maior do que os compostos que se deseja separar (dessorvente forte) ou menor do que os outros compostos (dessorvente fraco).

Para os dados de equilíbrio de adsorção de Neves (1995) o dessorvente apresenta uma seletividade igual ao p-xileno e maior do que todos os outros componentes, ou seja, é um dessorvente forte. Já para os dados de equilíbrio de Santacesaria *et al.* (1982a; 1982b) o dessorvente apresenta seletividade intermediária entre o m-xileno e o etilbenzeno, os dois produtos retirados na corrente de refinado, podendo ser classificado como um dessorvente intermediário-fraco.

Conforme comentado acima esta pode ser a causa da grande diferença entre as formas das regiões de completa separação obtidas para os dois casos estudados. Um estudo mais aprofundado a este respeito foi desenvolvido tomando-se os dados de cinética e equilíbrio de adsorção da Tabela 4.9 e variando-se o valor da constante de equilíbrio de adsorção do dessorvente, de modo a simular a troca do dessorvente atual por um de seletividade intermediária e por um de alta seletividade.

Para cada um foi determinada a zona de completa separação correspondente, incluído os melhores valores de m_I e m_{IV} , seguindo a mesma metodologia já apresentada neste trabalho. Os valores utilizados são apresentados na Tabela 4.11 e o resultado obtido é exposto na Figura 4.21.

Tabela 4.11 – Variação da seletividade do dessorvente

<i>Tipo de Dessorvente</i>	K_{Ds} ($m^3/kmol$)	m_I	m_{IV}	<i>Legenda</i> (Fig. 4.21)
Forte	28,0	0,32	0,01	C
Intermediário	18,0	0,50	0,03	B
Intermediário-fraco	8,0	1,10	0,10	A

A Figura 4.21 ilustra o efeito da seletividade do dessorvente sobre a forma e localização da zona de completa separação. O resultado obtido está de acordo com as análises realizadas por Mazzoti *et al.* (1994) através de modelos de equilíbrio, indicando que para um dessorvente forte os valores requeridos de m_{II} e m_{III} para a completa separação, são menores do que para um dessorvente intermediário, ocorrendo o inverso para um dessorvente fraco.

Este resultado indica que a escolha do dessorvente é um ponto chave no desenvolvimento de um processo de separação em leito móvel simulado, sendo que as possibilidades de escolha para uma dada separação devem ser bem analisadas, uma vez que exercem influência apreciável nas condições ótimas de operação, podendo se refletir em aumento de carga ou redução de consumo de dessorvente na unidade, por exemplo.

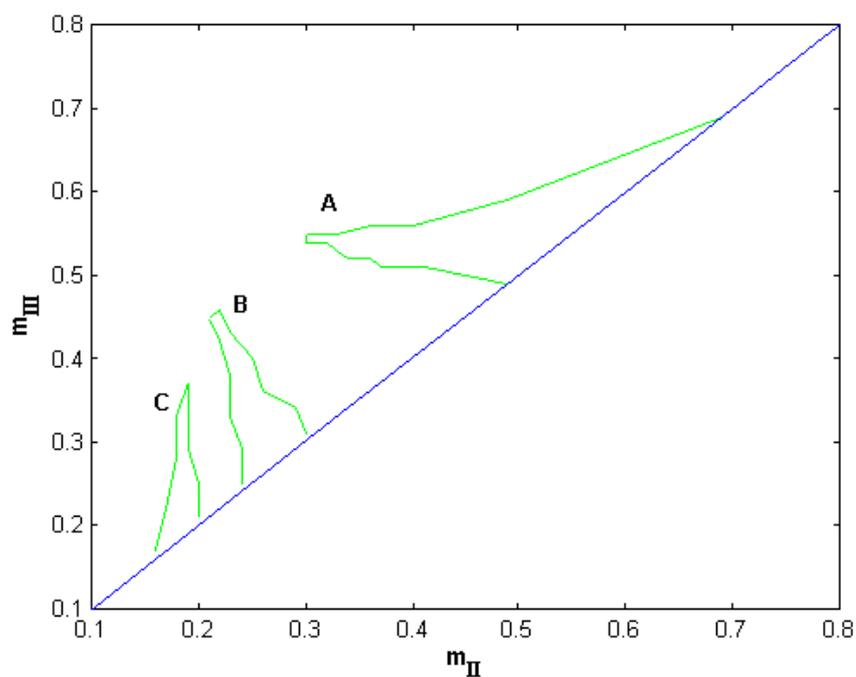


Figura 4.21 – Efeito da seletividade do dessorvente na zona de completa separação, conforme valores da Tabela 4.11.

4.3.6 Concentração de Alimentação

Um último estudo realizado trata da verificação da influência da concentração de alimentação sobre a zona de completa separação. Em todos os casos estudados até o momento considerou-se a corrente de alimentação da unidade composta de 50% m-xileno, 25% p-xileno e 25% etilbenzeno, uma

composição próxima a utilizada no processo comercial de separação destes compostos (Minceva e Rodrigues, 2002).

Mesmo nos modelos de equilíbrio, a concentração de alimentação é um dos parâmetros chave para a determinação da zona de completa separação, indicando que sua influência é importante. Foi variada a concentração de alimentação da unidade para uma composição equimolar, ou seja 33,3% de cada componente. Todos os demais parâmetros do modelo foram mantidos constantes (Tabelas 4.5 e 4.9). O resultado é apresentado na Figura 4.22, onde é comparado com o caso anterior (Figura 4.20), denotado por “A”, sendo o atual denotado por “B”.

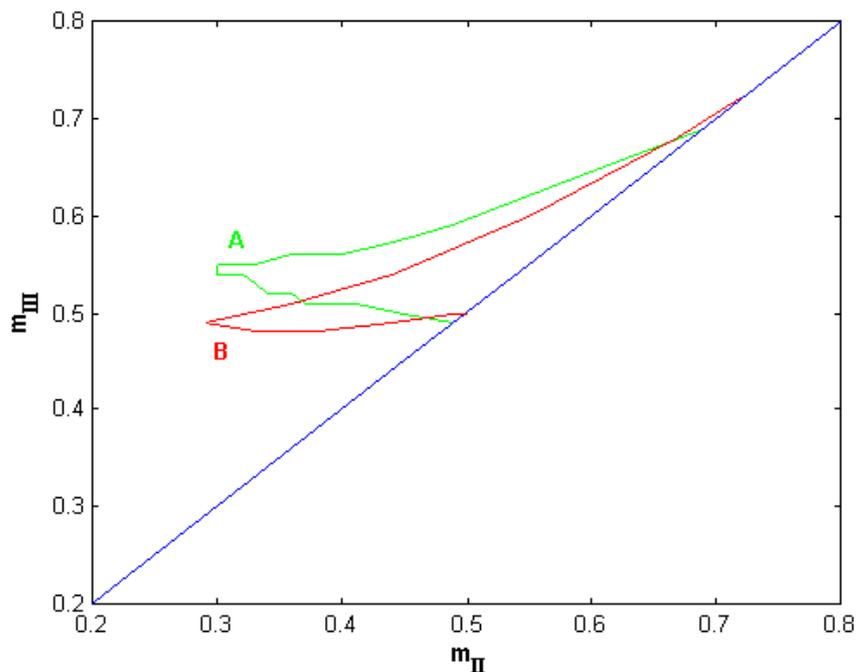


Figura 4.22 – Efeito da concentração de alimentação na zona de completa separação.

O resultado obtido mostra uma considerável influência no formato e posição da região de completa separação em função da composição de alimentação da unidade. A nova região obtida é um pouco menor do que no caso anterior e

apresenta valores menores de m_{III} para os mesmos valores de m_{II} , o que implica numa redução da vazão de alimentação e aumento da vazão de refinado. Isto pode ser explicado pelo fato de se estar aumentando a carga de p-xileno e etilbenzeno, que são os componentes chaves da separação, o que exige uma diminuição da vazão de alimentação destes compostos para manter a eficiência da separação.

Este efeito da concentração de alimentação sobre as condições de separação é importante e indica que a composição da mistura que se deseja separar deve ser bem caracterizada antes de se iniciar os estudos de projeto de um processo em leito móvel simulado.

A seguir serão apresentadas as principais conclusões do presente trabalho e as sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Neste trabalho estudou-se a separação de compostos petroquímicos, mais precisamente a separação de p-xileno de uma mistura de isômeros aromáticos com oito átomos de carbono, por um processo adsorptivo em leito móvel simulado, fazendo-se uso das ferramentas de modelagem matemática e simulação numérica do processo.

Os resultados obtidos através do procedimento matemático e numérico adotado neste trabalho foram validados através da comparação com casos teste obtidos na literatura. A comparação dos resultados obtidos por simulação com dados experimentais de adsorção do p-xileno e m-xileno em leito fixo apresentaram boa concordância, corroborando a modelagem aplicada ao processo. Os resultados numéricos obtidos com o algoritmo desenvolvido foram testados ainda através da comparação com resultados de simulação de colunas de leito fixo e leito móvel simulado obtidos da literatura, obtendo-se excelente concordância e validando assim o procedimento numérico.

No estudo do processo de separação de p-xileno em leito móvel simulado, a ênfase foi dada na determinação das melhores condições de operação da unidade, conhecidos os dados de adsorção dos compostos envolvidos e a configuração da unidade. Por este procedimento, mostrou-se que os parâmetros chave de operação da unidade são as vazões em cada seção e o tempo de permutação, ambos caracterizados pelos valores m_k a relação entre as velocidades da fase fluida e da fase sólida em cada seção da unidade. A partir da determinação dos valores adequados para estas variáveis, chega-se aos valores das condições de operação da unidade em termos de vazões das correntes de alimentação, extrato, refinado e dessorvente.

Um procedimento foi descrito para determinação da zona de completa separação em termos dos valores m_k , a partir da simulação do desempenho da unidade, variando-se as condições de operação. Este procedimento mostrou-se bastante robusto e foi amplamente aplicado para os estudos das melhores condições de operação do processo.

Estudou-se o efeito da variação da vazão de alimentação e da vazão de extrato sobre os critérios de desempenho da unidade: pureza e recuperação dos produtos, consumo de dessorvente e produtividade do adsorvente. O efeito da variação da vazão de extrato somente mostrou influência sobre o desempenho da unidade desde que esta variação seja tão grande a ponto de a unidade deixar de operar nas condições de completa separação, quando a queda no desempenho da unidade é inevitável. Já a variação da vazão de alimentação revelou que aumentando-se a vazão de alimentação consegue-se reduzir o consumo de dessorvente e melhorar a produtividade do adsorvente, até um ponto onde começa a prejudicar-se a pureza e a recuperação das correntes.

O estudo desenvolvido sobre o efeito do tempo de permutação revelou que o seu valor ótimo está vinculado com os valores dos m_k ou seja, uma mudança no seu valor sem a correspondente mudança nas vazões, para que sejam mantidas as relações entre velocidades das fases que propiciam uma completa separação,

acarreta numa operação ineficiente do processo, com queda em todos os critérios de eficiência.

Uma análise da configuração das colunas em cada seção da unidade demonstrou que, desde que sejam mantidas as condições de operação de completa separação, não se observam mudanças significativas no desempenho da unidade. Por outro lado, verificou-se que aumentando o número de colunas nas zonas I e IV abre-se a possibilidade de mudança nas vazões destas seções sendo possível diminuir o consumo de dessorvente. Uma das sugestões para trabalhos futuros é uma investigação mais detalhada desta situação, analisando quais possibilidades existem de melhoria no desempenho da unidade e quais as conseqüências desta mudança.

Foram ainda estudados através da simulação do processo os efeitos da mudança dos dados de cinética e equilíbrio de adsorção, concentração de alimentação da unidade e adsorvidade do dessorvente. Estas são informações determinantes para o projeto da unidade, revelando-se, como esperado, grandes diferenças nos valores das condições de completa separação quando da mudança destas variáveis. Estes estudos reforçaram a importância e praticidade do procedimento adotado para a caracterização da zona de completa separação. Para cada nova condição de projeto é possível obter-se uma condição de completa separação baseada nos valores dos m_b , sendo esta a informação mais importante para a seleção das condições de operação da unidade.

A partir do estudo da variação da seletividade do dessorvente, nota-se que condições de operação muito diferentes podem ser obtidas ao mudar-se o tipo de dessorvente. Assim abre-se a possibilidade da verificação de que tipo de dessorvente proporcionará uma operação mais econômica para o processo, ficando também este estudo como sugestão pra trabalhos futuros.

Outras sugestões para trabalhos futuros na área de separação de compostos petroquímicos em leito móvel simulado são:

- determinação de dados experimentais do processo, uma vez que a literatura na área ainda está pouco explorada neste sentido;
- a modelagem e simulação do processo em fase vapor e comparação do desempenho da unidade com o processo em fase líquida.
- simulação do desempenho da unidade de LMS, para tempos de permutação variáveis no decorrer do processo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AZEVEDO, D. C. S.; NEVES, S. B.; RODRIGUES, A. E.; CAVALCANTE JR., C. L.; RAVAGNANI, S. P. Previsão do Comportamento de uma Unidade de Separação de Xilenos por Adsorção em Leito Móvel Simulado. *Anais 1º Encontro Brasileiro sobre Adsorção*, UFC – Fortaleza, p. 93-100, 1997.
- AZEVEDO, D. C. S.; RODRIGUES, A. E. Bilinear Driving Force Approximation in the Modeling of a Simulated Moving Bed Using Bidisperse Adsorbents. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 38, p. 3519-3529, 1999a.
- AZEVEDO, D. C. S.; RODRIGUES, A. E. Design of a Simulated Moving Bed in the Presence of Mass-Transfer Resistances. *A.I.Ch.E. Journal*, v. 45, p. 956-966, 1999b.
- BORGES DA SILVA, E. A. Modelagem e Simulação Numérica de uma Unidade de Leito Móvel Simulado. Dissertação de Mestrado, UFSC – Florianópolis, 2000.
- CARRÀ, S.; SANTACESARIA, E.; MORBIDELLI, M.; STORTI, G.; GELOSA, D. Separation of Xylenes on Y Zeolites. 3. Pulse Curves and their Interpretation. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, v. 21, p. 451-457, 1982.
- CAVALCANTE JR., C. L. Separação de Misturas por Adsorção: dos Fundamentos ao Processamento em Escala Comercial. Tese Submetida a Concurso Público para Professor, UFC – Fortaleza, 1998.
- CHARTON, F.; NICOUD, R. M. Complete Design of a Simulated Moving Bed. *J. Chromatog. A*, v. 702, p. 97-112, 1995.

- DUNNEBIER, G.; WEIRICH, I.; KLATT, K. U. Computationally Efficient Dynamic Modelling and Simulation of Simulated Moving Bed Chromatographic Processes with Linear Isotherms. *Chem. Eng. Sci.*, v. 53, p. 2537-2546, 1998.
- FURLAN, L. T.; MAZZOTTI, M.; MORBIDELLI, M. Separação de Isômeros Xilenos por Adsorção em Fase Vapor Utilizando a Tecnologia dos Leitos Móveis Simulados. *Anais 1º Encontro Brasileiro sobre Adsorção*, UFC – Fortaleza, p. 101-109, 1997.
- KACZMARSKI, K.; MAZZOTTI, M.; STORTI, G.; MORBIDELLI, M. Modeling Fixed-bed Adsorption Columns Through Orthogonal Collocations on Moving Finite Elements. *Computers Chem. Engng.*, v. 21, p. 641-660, 1997.
- KLOPPENBURG, E.; GILLES, E. D. Automatic Control of the Simulated Moving Bed Process for C8 Aromatics Separation Using Asymptotically Exact Input/Output Linearization. *Journal of Process Control*, v. 9, p. 41-50, 1999.
- LUCENA, S. L.; ROSA, P. T. V.; FURLAN, L. T.; SANTANA, C. C. Separation of Major Milk Proteins by Preparative Chromatography Using Simulated Moving Beds. *II Congresso de Engenharia de Processos do MERCOSUL*, anais em CD, Florianópolis, 1999.
- MALISKA, C. R. *Tranferência de Calor e Mecânica dos Fluidos Computacional*. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos S.A, 1995.
- MAZZOTTI, M.; STORTI, G.; MORBIDELLI, M. Robust Design of Countercurrent Adsorption Separation Processes: 2. Multicomponent Systems. *A.I.Ch.E. Journal*, v. 40, p. 1825-1842, 1994.
- MAZZOTTI, M.; STORTI, G.; MORBIDELLI, M. Robust Design of Countercurrent Adsorption Separation: 3. Nonstoichiometric Systems. *A.I.Ch.E. Journal*, v. 42, p. 2784-2796, 1996a.

- MAZZOTTI, M.; BACIOCCHI, R.; STORTI, G.; MORBIDELLI, M. Vapor-Phase SMB Adsorptive Separation of Linear/Nonlinear Paraffins. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 35, p. 2313-2321, 1996b.
- MINCEVA, M.; RODRIGUES A. E. Modeling and Simulation of a Simulated Moving Bed for the Separation of p-xylene. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 41, p. 3454-3461, 2002.
- MORBIDELLI, M.; STORTI, G.; CARRÀ, S.; NIEDERJAUFNER, D.; PONTOGLIO A. Study of a Separation Process Through Adsorption of Molecular Sieves. Application to a Chlorotoluene Isomers Mixture. *Chem. Eng. Sci.*, v. 39, p. 383-393, 1984.
- MORBIDELLI, M.; SANTACESARIA, E.; STORTI, G.; CARRÀ, S. Separation of Xylenes on Y Zeolites in the Vapor Phase. 2. Breakthrough and Pulse Curves and Their Interpretation. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, v. 24, p. 83-88, 1985.
- NEVES, S. B. Adsorção Líquido-Sólido. Estudo Experimental e Modelagem de uma Coluna de Leito Fixo. Dissertação de Mestrado, UFBA – Salvador, 1995.
- PAIS, L. S.; LOUREIRO, J. M.; RODRIGUES, A. E. Modeling Strategies for Enantiomers Separation by SMB Chromatography. *A.I.Ch.E. Journal*, v. 44, p. 561-569, 1998a.
- PAIS, L. S.; LOUREIRO, J. M.; RODRIGUES, A. E. Separation of Enantiomers of a Quiral Epoxide by Simulated Moving Bed Chromatography. *J. Chromatog. A*, v. 827, p. 215-233. 1998b.
- PROLL, T.; KUSTERS, E. Optimization Strategy for Simulated Moving Bed Systems, *J. Chromatog. A*, v. 800, p. 135-150, 1998.
- RAGHURAM, S.; WILCHER, S. A. The Separation of n-Paraffins from Paraffin Mixtures. *Sep. Sci. & Technol.*, v. 27, p. 1917-1954, 1992.

- RAITHBY, G. D. Prediction of Dispersion by Surface Discharge, Basin Investigation and Modelling Section. *Canada Centre for Inland Waters*, Burlington, Ontario, Canada, 1976.
- RUTHVEN, D. M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. New York: John Wiley & Sons, 1984.
- RUTHVEN, D. M.; CHING, C. B. Counter-Current and Simulated Counter-Current Adsorption Separation Processes. *Chem. Eng. Sci.*, v. 44, p. 1011-1038, 1989.
- SANTACESARIA, E.; MORBIDELLI, M.; DANISE, P.; MERCENARI, M.; CARRÀ, S. Separation of Xylenes on Y Zeolites. 1. Determination of the Adsorption Equilibrium Parameters, Selectivities, and Mass Transfer Coefficients through Finite Bath Experiments. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, v. 21, p. 440-445, 1982a.
- SANTACESARIA, E.; MORBIDELLI, M.; SERVIDA, A.; STORTI, G.; CARRÀ, S. Separation of Xylenes on Y Zeolites. 2. Breakthrough Curves and their Interpretation. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, v. 21, p. 446-451, 1982b.
- SANTACESARIA, E.; GELOSA, D.; DANISE, P.; CARRÀ, S. Separation of Xylenes on Y Zeolites in the Vapor Phase. 1. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, v. 24, p. 78-83, 1985.
- STORTI, G.; SANTACESARIA, E.; MORBIDELLI, M.; CARRÀ, S. Separation of Xylenes on Y Zeolites in the Vapor Phase. 3. Choice of the Suitable Desorbent. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, v. 24, p. 89-92, 1985.
- STORTI, G.; MASI, M.; PALUDETTO, R.; MORBIDELLI, M.; CARRÀ, S. Adsorption Separation Processes: Countercurrent and Simulated Countercurrent Operations. *Computers Chem. Engng.*, v. 12, p. 475-482, 1988.
- STORTI, G.; MASI, M.; CARRÀ, S.; MORBIDELLI, M. Optimal Design of Multicomponent Countercurrent Adsorption Separation Processes Involving Nonlinear Equilibria. *Chem. Eng. Sci.*, v. 44, p. 1329-1345, 1989.

- STORTI, G.; MAZZOTTI, M.; FURLAN, L. T.; MORBIDELLI, M.; CARRÀ, S. Performance of a Six-Port Simulated Moving-Bed Pilot Plant for Vapor-Phase Adsorption Separations. *Sep. Sci. & Technol.*, v. 27, p. 1889-1916, 1992.
- STORTI, G.; MAZZOTTI, M.; MORBIDELLI, M.; CARRÀ, S. Robust Design of Binary Countercurrent Adsorption Separation Processes. *A.I.Ch.E. Journal*, v. 39, p. 471-492, 1993.
- STORTI, G.; BACIOCCHI, R.; MAZZOTTI, M.; MORBIDELLI, M. Design of Optimal Operating Conditions of Simulated Moving Bed Adsorptive Separation Units. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 34, p. 288-301, 1995.
- STRUBE, J.; SCHMIDT-TRAUB, H. Dynamic Simulation of Simulated-Moving-Bed Chromatography Processes. *Comput. Chem. Engng.*, v. 22, p. 1309-1317, 1998.
- ZHONG, G.; GUIOCHON, G. Simulated Moving Bed Chromatography. Effects of Axial Dispersion and Mass Transfer Under Linear Conditions. *Chem. Eng. Sci.*, v. 52, p. 3117-3132, 1997.