

Elisabeth Cristina Molina de Sousa

M.Sc.
COPPE/UFRJ
2011

Universidade Federal do Rio de Janeiro

INVESTIGAÇÃO DA INFLUÊNCIA DAS
CONDIÇÕES DE CONTORNO NA
MODELAGEM DE UM LEITO MÓVEL
SIMULADO E SUA APLICAÇÃO NA
PURIFICAÇÃO DE PARA-XILENO

Elisabeth Cristina Molina de Sousa

2011

INVESTIGAÇÃO DA INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE CONTORNO NA
MODELAGEM DE UM LEITO MÓVEL SIMULADO E SUA APLICAÇÃO NA
PURIFICAÇÃO DE PARA-XILENO

Elisabeth Cristina Molina de Sousa

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-graduação em Engenharia
Química, COPPE, da Universidade Federal do
Rio de Janeiro, como parte dos requisitos
necessários à obtenção do título de Mestre em
Engenharia Química.

Orientadores: Argimiro Resende Secchi

Evaristo Chalbaud Biscaia Jr.

Rio de Janeiro

Dezembro de 2011

INVESTIGAÇÃO DA INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE CONTORNO NA
MODELAGEM DE UM LEITO MÓVEL SIMULADO E SUA APLICAÇÃO NA
PURIFICAÇÃO DE PARA-XILENO

Elisabeth Cristina Molina de Sousa

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA
(COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE
EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Prof. Argimiro Resende Secchi, D.Sc.

Prof. Evaristo Chalbaud Biscaia Jr, D.Sc.

Prof. Amaro Gomes Barreto Junior, D.Sc.

Prof. André Luiz Hemerly Costa, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL
DEZEMBRO DE 2011

Sousa, Elisabeth Cristina Molina

Investigação da influência das condições de contorno na modelagem de um leito móvel simulado e sua aplicação na purificação de para-xileno/ Elisabeth Cristina Molina de Sousa. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2011.

XII, 78 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Argimiro Resende Secchi

Evaristo Chalbaud Biscaia Jr.

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2011.

Referências Bibliográficas: p. 60-65.

1. Modelagem. 2. Leito Móvel Simulado. 3. p-Xileno.
I. Secchi, Argimiro Resende *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

Agradecimentos

Agradeço a Deus, pela luz em meus caminhos.

Aos meus pais, Gustavo e Odacir, pelas renúncias que tiveram que fazer ao priorizar a educação dos filhos, pelo apoio e pela confiança que sempre depositaram em mim.

A meu marido Bruno, pela paciência nos momentos difíceis, pela compreensão e incondicional apoio aos meus projetos.

Ao sempre presente “Peposo”, que não poderia deixar de estar aqui.

Ao gerente Humberto Matrangolo e coordenador Francisco José Mattoso Paiva, pela oportunidade de desenvolvimento.

Ao querido colega Ricardo Rodrigues da Cunha Pinto, pelo apoio e orientação profissional.

A todos os colegas do RH/UP/ECTAB, pelo carinho e companheirismo.

Ao colega Daniel da Silva Ruivo, pelo trabalho que desenvolvemos juntos, o qual serviu de motivação para escolha do tema desta dissertação.

Ao meu querido amigo Marcos Hiroiuqui Kunita, pelo apoio que me deu nos meus primeiros passos de minha vida acadêmica.

A minha querida amiga Luciana de Souza, pelo prazer de poder contar com sua amizade.

Ao meu querido orientador Evaristo, pelos conhecimentos transmitidos, pela paciência, confiança, carinho e injeções de auto-estima.

E ao meu orientador Argimiro, não apenas pela imensa paciência ou pelas inúmeras vezes que me auxiliou nos momentos que precisei, mas principalmente pela oportunidade que tive de ter trabalhado com uma pessoa competente, humilde, apesar de extremamente inteligente, que certamente terei como exemplo de profissional em toda minha carreira.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

INVESTIGAÇÃO DA INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE CONTORNO NA
MODELAGEM DE UM LEITO MÓVEL SIMULADO E SUA APLICAÇÃO NA
PURIFICAÇÃO DE PARA-XILENO

Elisabeth Cristina Molina de Sousa

Dezembro/2011

Orientadores: Argimiro Resende Secchi

Evaristo Chalbaud Biscaia Jr.

Programa: Engenharia Química

Cromatografia em leito móvel simulado (LMS) é um processo cromatográfico multicoluna contínuo que foi originalmente desenvolvido para separações petroquímicas que não poderiam ser executadas através de técnicas convencionais. Neste trabalho, o LMS é investigado do ponto de vista da modelagem, sendo propostas condições de contorno diferentes daquelas relatadas na literatura. O modelo obtido foi aplicado em um estudo de caso de purificação de p-xileno. A estratégia de modelagem escolhida foi a que aproxima o leito móvel simulado de um leito móvel contracorrente verdadeiro. Além disso, o modelo considera escoamento *plug flow* com dispersão axial para a fase líquida e escoamento *plug flow* para a fase sólida, modelo LDF (*linear driving force*) para a taxa de transferência de massa intrapartícula e no filme e equilíbrio de adsorção multicomponente descrito pela isoterma de Langmuir. As equações diferenciais parciais foram discretizadas no domínio axial usando o método da colocação ortogonal em elementos finitos (OCFE), e o sistema de equação algébrico-diferenciais resultante foi resolvido utilizando a subrotina DASSLC. Os resultados da simulação foram comparados com dados reportados na literatura e a formulação com as condições de contorno propostas foi comparada com a formulação tradicional, mostrando sua maior adequabilidade.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF THE BOUNDARY CONDITIONS IN
THE MODELING OF A SIMULATED MOVING BED AND ITS APPLICATION IN
THE PARA-XYLENE PURIFICATION

Elisabeth Cristina Molina de Sousa

December/2011

Advisors: Argimiro Resende Secchi

Evaristo Chalbaud Biscaia Jr.

Department: Chemical Engineering

Simulated moving bed (SMB) chromatography is a continuous multi-column chromatographic process that was initially developed for petrochemical separations that could not be performed by using conventional techniques. In this work, SMB is investigated from the modeling point of view, and different boundary conditions were proposed. The resultant model was applied to a purification of p-xylene from a mixture of xylenes. The modeling strategy chosen was the TMB (True Moving Bed) approach. The TMB model considers plug flow + axial dispersion flow for the liquid phase and plug flow for the solid phase, linear driving force (LDF) for the intraparticle mass transfer rate, and multicomponent adsorption equilibrium described by the Langmuir isotherm. In order to solve numerically the set of equations with their boundary conditions, the partial differential equations were discretized in the axial domain using the Orthogonal Collocation on Finite Elements (OCFE) method, and the set of differential-algebraic equations was solved by using the subroutine DASSLC. The simulation results were compared with reported data, and the formulation with the proposed boundary conditions was compared with the traditional one, showing its better applicability.

Sumário

Lista de Figuras	viii
Lista de Tabelas	x
Lista de Símbolos	xi
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1. Descrição do Complexo de Aromáticos	6
2.2. Processos de Purificação de Purificação de p-xileno.....	10
2.3. Descrição do Leito Móvel Simulado	21
2.4. Modelagem	26
2.5. Projeto e Otimização.....	27
3. MODELAGEM.....	30
3.1. Obtenção do Modelo Matemático.....	30
3.2. Variáveis de Performance	36
3.3. Adimensionamento	37
3.4. Solução do Modelo	38
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	40
5. CONCLUSÃO.....	58
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	60
ANEXO I	66

Lista de Figuras

Figura 1: Exemplo de aplicações do benzeno, tolueno e xilenos (adaptado de [7]).	5
Figura 2: Exemplo de esquema de um complexo aromático (adaptado de [9]).	7
Figura 3: Estrutura cristalina da (a) zeólita A e (b) zeólitas sintéticas X e Y [1].	15
Figura 4: Diagrama mostrando a sequência das trocas de coluna em um sistema de adsorção contracorrente em um leito móvel simulado. (adaptado de [1]).	18
Figura 5: Foto Válvula Rotativa [25].	19
Figura 6: Esquema ilustrativo de uma unidade de purificação de p-xileno (adaptado de [28]).	21
Figura 7: Representação de um LMV com quatro zonas (adaptado de [13]).	22
Figura 8: Representação dos sentidos de fluxos das espécies A e B.	24
Figura 9: Representação esquemática de um LMS no tempo inicial, depois de um tempo de troca e depois de três tempos de troca (t^*).	24
Figura 10: Representação da zona de completa separação obtida pela teoria do triângulo [23].	28
Figura 11: Volume de controle – balanço material.	31
Figura 12: Perfil de concentração - separação dos isômeros do binaftol (A – enantiômero mais retido, B – enantiômero menos retido; entrada de dessorvente: 0 cm, retirada de extrato: 21 cm, entrada da carga: 42 cm, retirada do refinado: 63 cm).	40
Figura 13: Perfil de velocidade da coluna absorvedora.	43
Figura 14: Perfis de concentração na fase líquida ao longo do comprimento para diferentes instantes de tempo.	44
Figura 15: Perfis de concentração da fase adsorvida ao longo do comprimento para diferentes instantes de tempo.	45
Figura 16: (a) Perfil de concentração do dessorvente na fase líquida ao longo do comprimento no estado estacionário. (b) Perfil de concentração da fase adsorvida do dessorvente ao longo do comprimento no estado estacionário.	46
Figura 17: Comparação do perfil de concentração no estado estacionário para $Pe = 2000$ e $Pe = 200$.	47
Figura 18: Perfis de concentração da fase líquida ao longo do comprimento para diferentes instantes de tempo.	50

Figura 19: Comparação entre o perfil de concentração no estado estacionário obtido na formulação tradicional (linhas sólidas) e na formulação simplificada (linhas pontilhadas) para Pe elevado.....	50
Figura 20: Comparação entre o perfil de concentração no estado estacionário: (a) formulação com derivadas calculadas em $z = L_j$; (b) formulação tradicional com derivadas nulas. Discretização das zonas = (50/50/50/150).....	51
Figura 21: Perfil de concentração no estado estacionário ($Pe = 2$, $NEF_j = 5$).....	52
Figura 22: Perfis de concentração ao longo do comprimento para diferentes instantes de tempo – formulação com as condições de contorno propostas. Discretização utilizada: [100 50 250 50 100 50]....	53
Figura 23: Comparação entre os perfis de concentração obtidos com a formulação tradicional (linhas sólidas) e com a formulação com as condições de contorno propostas (linhas pontilhadas).	54
Figura 24: Perfil de concentração no estado estacionário ($Pe = 2$, $NEF = 5$) para a formulação proposta. .	55
Figura 25: Comparação entre perfis ($Pe = 2$) – formulação tradicional (linhas sólidas) e formulação com as condições de contorno propostas (linhas tracejadas).	55
Figura 26: Comparação entre perfis ($Pe = 20$) – formulação tradicional (linhas sólidas) e formulação com as condições de contorno propostas (linhas tracejadas).	56
Figura 27: Perfis para diferentes números de Pe (formulação com as novas condições propostas).	57
Figura 28: Influência do tempo de troca nos parâmetros pureza e recuperação.	57

Lista de Tabelas

Tabela 1: Licenciadores e respectivos processos [10].	10
Tabela 2: Algumas propriedades físicas do pX, mX, oX e eB [13,14].	11
Tabela 3: Exemplos de fatores de separação de aromáticos e ordem de afinidade para diferentes pares adsorvente-dessorvente [13].	16
Tabela 4: Relações de equivalência entre LMS e LMV [14].	25
Tabela 5: Parâmetros da isoterma de Langmuir multicomponente utilizados [40].	41
Tabela 6: Parâmetros de desempenho do teste inicial	46
Tabela 7: Parâmetros de desempenho para diferentes números de Peclet.	48
Tabela 8: Comparação entre os parâmetros de performance.	49

Lista de Símbolos

A : área da seção transversal da coluna (m^2);

c_{ij} : concentração em massa do componente i na fase fluida na zona j (kg/m^3);

c_{ij}^{entra} : concentração em massa do componente i na fase fluida na entrada da zona j (kg/m^3);

c_{ij}^{sai} : concentração em massa do componente i na fase fluida na saída da zona j (kg/m^3);

c_d : concentração do dessorvente puro (kg/m^3);

c_{max} : concentração do dessorvente puro usada no adimensionamento ($c_{max} = 724 kg/m^3$);

D_{Lj} : coeficiente de dispersão axial na zona j (m^2/s);

i : subscrito que define o componente;

j : subscrito que define a zona onde o balanço de massa é aplicado, $j = 1,2,3,4$;

k_i : coeficiente de transferência de massa (s^{-1});

K_i : constante de equilíbrio de adsorção do componente i (m^3/kg);

L_{leito} : comprimento de um leito (m);

m_i : massa do componente i no volume de controle (kg);

M_i : massa molar do componente i .

n_i : concentração do componente i na fase fluida na zona j ($kmol/m^3$);

q_i : concentração média do componente i na fase adsorvida na zona j (kg/kg);

q_{ij}^* : concentração de equilíbrio da espécie i na fase adsorvida na zona j ;

q_{max} : concentração de equilíbrio de adsorção do dessorvente puro ($q_{max} = 0,1303 kg/kg$);

Q_D : vazão de dessorvente (m^3/s);

Q_j : vazão da fase fluida através da zona j (m^3/s);

Q_R : vazão de refinado (m^3/s);

Q_S : vazão de sólido (m^3/s);

Q_X : vazão de extrato (m^3/s).

t : tempo (s);

t_s : tempo de troca (s);

u_s : velocidade intersticial do sólido (m/s);

v_j : velocidade intersticial do fluido na zona j (m/s);
 w : variável concentração na fase sólida adimensionada;
 x : variável comprimento adimensionada;
 y : variável concentração na fase fluida adimensionada;
 z : coordenada axial (m);
 ε : fração de vazios do leito;
 ρ_p : massa específica da partícula (kg/m^3);

1. INTRODUÇÃO

Devido a sua ampla utilização, a destilação é a primeira tecnologia a ser considerada quando uma dada separação é proposta. E, por ser uma tecnologia amplamente utilizada, é com ela que os outros processos são comparados. No entanto, há casos em que os compostos a serem separados possuem volatilidades relativas muito próximas. Para estes casos, a destilação tornou-se inviável, tanto pelos custos energéticos envolvidos, como pelos limites de pureza que a diferença de volatilidades relativas permite obter. Como exemplo deste caso, temos o problema que é objetivo de estudo deste trabalho: a separação de p-xileno de uma mistura de isômeros aromáticos de oito átomos de carbono.

O p-xileno tem interesse industrial, pois tem sido, dentre os xilenos, o composto com a maior demanda de mercado nos últimos anos, devido ao crescimento da indústria de poliéster. O p-xileno é usado na produção de ácido tereftálico puro (ATP) e dimetil tereftalato (DMT), matéria prima utilizada para produção de PET (polietileno tereftalato).

O processo de separação estudado neste trabalho é a adsorção em leito móvel simulado. As características mais relevantes dos processos baseados no fenômeno de adsorção são a possibilidade de obtenção de elevada seletividade, os baixos gastos de energia envolvidos e a possibilidade de serem operados em condições de baixa temperatura, comparado a outros processos concorrentes, como o processo de destilação. No entanto, a principal desvantagem da adsorção é o fato de este ser um processo de natureza intrínseca batelada, o que dificulta a sua expansão no que se refere ao número de aplicações industriais. Neste sentido, com o objetivo de se aproveitar as inúmeras vantagens que o processo de adsorção possui, ao longo dos anos, formas de se empregar a adsorção em modo contínuo têm sido estudadas. Entre elas, destaca-se: o emprego de um conjunto de leitos fixos operando com gradientes de temperatura e pressão, cada um em diferentes etapas (ex.: em etapa de adsorção, em etapa de regeneração, entre outras), como é o caso dos processos PSA (*pressure swing adsorption*) e TSA (*temperature swing adsorption*); a operação de um leito de adsorção com contato contracorrente entre fase sólida e fase fluida – nesta classificação estão o leito móvel verdadeiro e o leito móvel simulado. No leito móvel verdadeiro (LMV), as partículas de adsorvente efetivamente se movimentam em relação à

parede do vaso que contém o sólido adsorvente. Neste caso, destacam-se processos com leito móvel, com leito móvel fluidizado e com leitos rotativos. No leito móvel simulado (LMS), as partículas permanecem em uma posição fixa com relação à parede e o movimento do sólido em relação ao fluido é apenas simulado.

Em geral, há vários problemas práticos associados ao movimento do sólido, devido à excessiva geração de finos durante o escoamento [1]. Tal dificuldade não existe com o LMS, pois o movimento do sólido é apenas simulado pela mudança das posições de entrada e saída das correntes líquidas. A tecnologia LMS foi empregada inicialmente em separações petroquímicas, que não poderiam ser executadas por técnicas tradicionais (ex.: destilação), mas ao longo dos últimos anos, também tem se destacado em aplicações nas áreas de biotecnologia, química fina e farmacêutica, como na separação de compostos quirais com propriedades terapêuticas distintas [2,3].

A modelagem matemática de um problema de valor de contorno, como o caso do LMS, deve considerar os processos físicos relevantes que ocorrem nas regiões de fronteira do sistema em estudo. A escolha adequada das condições de contorno é um fator de extrema importância nesta modelagem, já que uma escolha inapropriada destas condições pode introduzir comportamentos inexistentes no sistema real, o que pode resultar em maior custo computacional para a solução do modelo ou mesmo levar a resultados incorretos.

O método da colocação ortogonal em elementos finitos tem sido amplamente utilizado na solução de problemas de valor de contorno e pode ser aplicado a sistemas onde ocorre uma variação brusca de perfil, como é o caso do problema da modelagem do LMS [4].

O objetivo deste trabalho consiste em: investigar o problema da modelagem do LMS, com a proposta de discussões não encontradas na literatura a cerca da formulação das condições de contorno; aplicar o método da colocação ortogonal em elementos finitos para solução do problema; estudar o caso de uma unidade de purificação do p-xileno de uma mistura de isômeros aromáticos com oito átomos de carbono, através do leito móvel simulado.

Este texto está estruturado em seis capítulos, sendo o Capítulo 1 esta introdução. No Capítulo 2, foi feita a revisão bibliográfica do trabalho, a qual inclui tópicos referentes ao estado da arte da produção de p-xileno, modelagem, projeto e otimização do leito móvel

simulado. No Capítulo 3 foi apresentada a modelagem matemática utilizada, as variáveis de desempenho consideradas e o dimensionamento utilizado. No Capítulo 4, o modelo obtido foi aplicado ao estudo de caso de purificação de p-xileno e a condição de contorno proposta foi comparada à condição de contorno tradicional. O Capítulo 5 traz as conclusões deste trabalho e, no Capítulo 6, estão listadas as referências bibliográficas utilizadas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Complexo aromático é a denominação dada ao conjunto de unidades de processos integradas com o objetivo de converter nafta de petróleo e gasolina de pirólise em hidrocarbonetos aromáticos, como: benzeno, tolueno, para-xileno (p-xileno ou pX), meta-xileno (m-xileno ou mX), orto-xileno (o-xileno ou oX) ou xilenos mistos¹. Em geral, estes produtos apresentam elevado grau de pureza, em virtude dos processos presentes a jusante na cadeia de produção de produtos petroquímicos, que possuem catalisadores com restrições cada vez maiores em termos de teores de contaminantes presentes em suas cargas

O p-xileno tem sido, dentre os xilenos, o composto com a maior demanda de mercado nos últimos anos, por conta do elevado crescimento da indústria de poliéster. Este é considerado um mercado robusto, com a demanda de pX crescendo na faixa de 6% a 8% ao ano. O pX é usado na produção de ácido tereftálico puro (ATP) e dimetil tereftalato (DMT), matérias primas utilizadas para produção de PET (polietileno tereftalato), resina que possui uma ampla variedade de aplicações, na forma de fibras, plásticos moldados, filmes, garrafas, entre outras [5].

Com relação aos demais xilenos, o o-xileno (oX) pode ser usado na produção de anidrido ftálico, que é usado principalmente na produção de plastificantes e o m-xileno (mX) pode ser usado na produção de ácido isoftálico, usado como aditivo na formulação de resinas de poliéster modificadas. Na Figura 1, estão apresentados estes exemplos de aplicações, além também de exemplos de aplicações do benzeno e tolueno.

Praticamente, a única fonte natural de xilenos é o petróleo. No entanto, a concentração destes compostos no petróleo é muito baixa, em geral menor que 1,5 %, não sendo viável economicamente a sua separação direta [6].

A matéria prima mais utilizada para a produção de xilenos é a nafta oriunda de processos de refino de petróleo, como: destilação direta; coqueamento retardado +

¹ Xilenos mistos é o nome dado a mistura de isômeros aromáticos com oito átomos de carbono: pX, mX, oX e etil-benzeno (eB).

hidrotratamento de nafta de coqueamento retardado; hidrocraqueamento catalítico (ainda inexistente no Brasil).

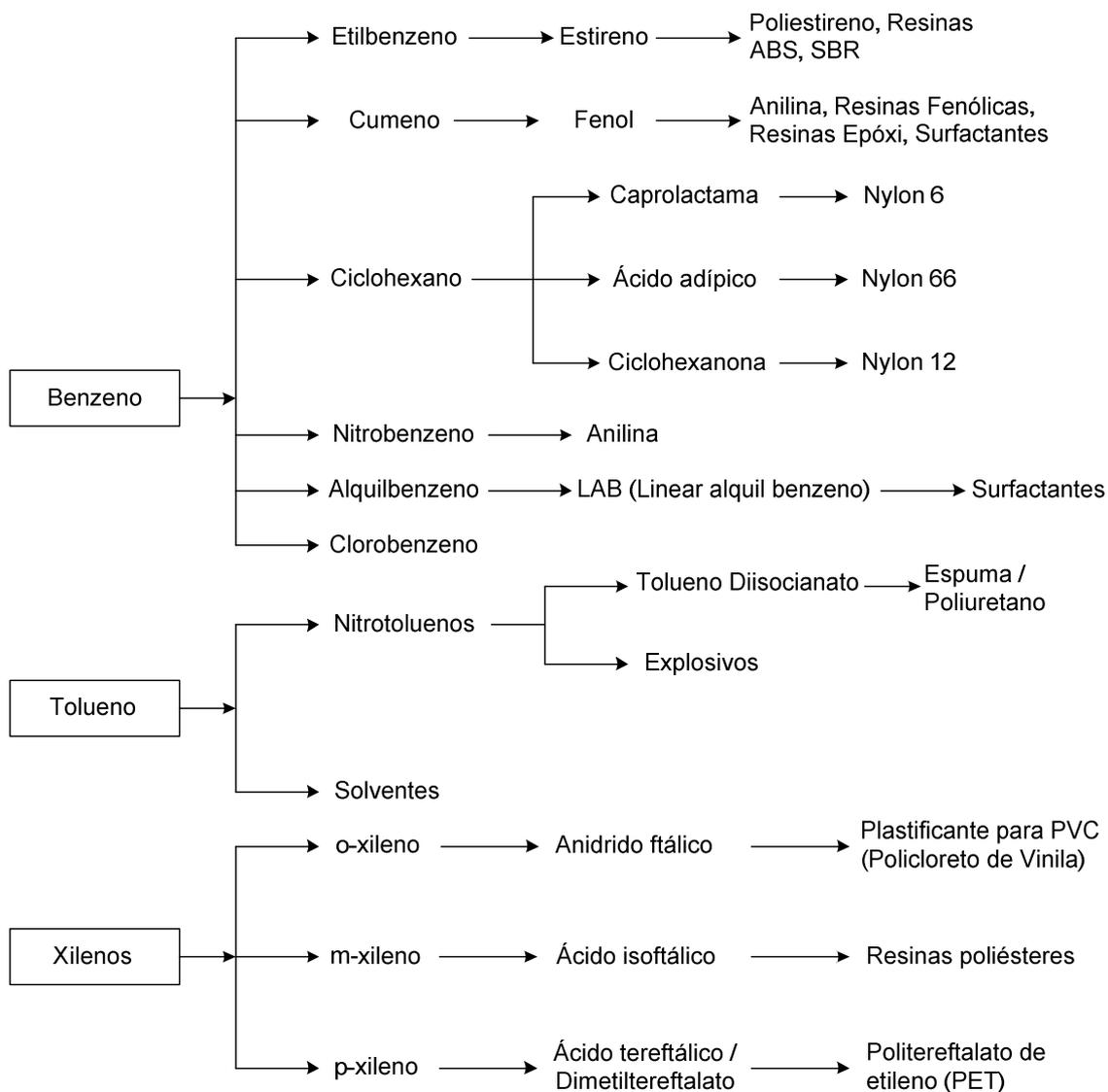


Figura 1: Exemplo de aplicações do benzeno, tolueno e xilenos (adaptado de [7]).

A nafta obtida a partir destes processos pode ser carga dos processos de reforma catalítica e pirólise a vapor de nafta para a geração de hidrocarbonetos aromáticos. A unidade de pirólise de nafta é um processo normalmente encontrado apenas em indústria petroquímica, já as unidades de reforma catalítica também podem ser encontradas nas refinarias.

A reforma catalítica é um processo que transforma hidrocarbonetos parafínicos ou naftênicos em hidrocarbonetos aromáticos. As reações principais que ocorrem em um reator de reforma catalítica são: desidrociclicização de hidrocarbonetos parafínicos a hidrocarbonetos naftênicos; isomerização de alquilciclopentanos a ciclohexanos ou alquilciclohexanos; desidrogenação de hidrocarbonetos naftênicos a aromáticos [8]. O produto da reforma é chamado de reformado e dependendo do objetivo do processo, ele pode ter dois destinos: ser encaminhado para a formulação de gasolina nas refinarias; ou ser submetido a processos de separação, de modo a se obter os aromáticos (BTX – benzeno, tolueno e xilenos) nas refinarias ou complexos petroquímicos.

A pirólise de nafta tem como objetivo principal a produção de olefinas leves, mas, além disso, também tem como coproduto uma corrente rica em compostos aromáticos, que é chamada de gasolina de pirólise. Esta corrente também pode ser encaminhada a processos de separação para o fracionamento dos compostos aromáticos de interesse.

2.1. Descrição do Complexo de Aromáticos

O esquema de produção em um complexo aromático pode variar em função da carga disponível, dos produtos de interesse e do capital disponível para investimento [9]. A descrição que se segue é de um complexo aromático cujo objetivo principal é a produção de benzeno e p-xileno (Figura 2) [10].

Inicialmente a carga de um complexo aromático passa por um hidrotreatamento, para remoção de impurezas que são venenos para o catalisador da reforma catalítica, que é à base de platina, que tem custo superior ao do catalisador do hidrotreatamento, em geral a base de níquel–molibdênio ou cobalto-molibdênio [11]. A reforma catalítica é o primeiro processo que receberá a carga hidrotrada, mas vale ressaltar que o hidrotreatamento também é importante devido aos demais processos catalíticos presentes no complexo aromático, como isomerização e transalquilação.

A etapa da reforma é a etapa na qual ocorre a geração dos anéis aromáticos. A composição típica, em volume, da fração aromática de uma corrente oriunda da reforma catalítica (reformado) com o objetivo de produção de compostos BTX's é de 12% de benzeno, 43% de tolueno e 45% de xilenos mistos, que por sua vez se divide em torno de

25% de orto-xileno, 20% de para-xileno, 40% de meta-xileno e 15% de etilbenzeno, também em volume [12].

Caso o complexo aromático esteja localizado em uma indústria petroquímica de primeira geração, antes da etapa de separação dos aromáticos, a corrente rica em compostos aromáticos proveniente da reforma catalítica pode ainda se juntar com a corrente de gasolina de pirólise hidrotratada. A composição típica, em volume, da sua fração aromática é de 54% de benzeno, 31% de tolueno e 15% de xilenos mistos. A fração de xilenos mistos se divide em 17% de orto-xileno, 23% de para-xileno, 37% de meta-xileno e 23% de etilbenzeno, em volume [12]. A gasolina de pirólise que se mistura ao reformado necessita passar por um hidrotratamento em dois estágios para remoção de nitrogênio, enxofre e diolefinas [10].

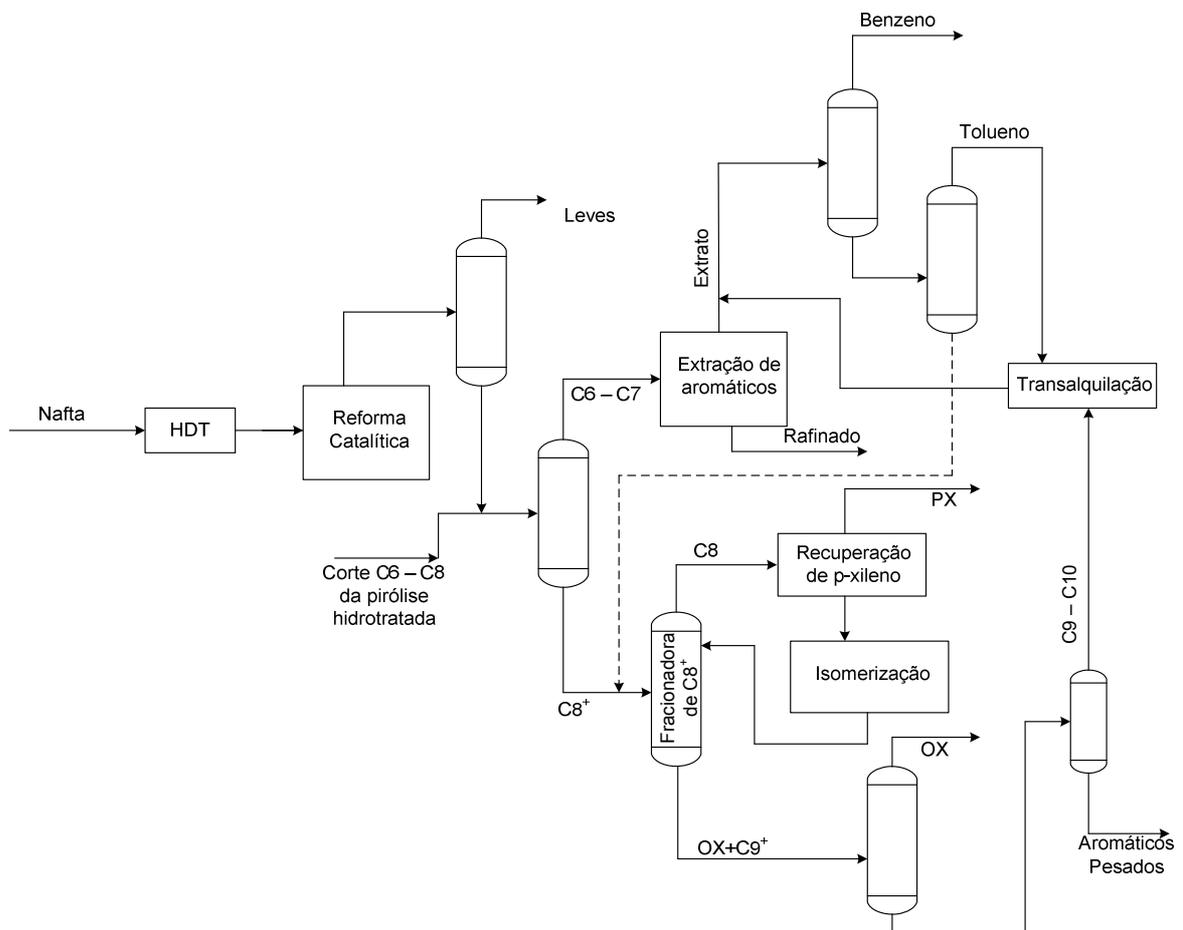


Figura 2: Exemplo de esquema de um complexo aromático (adaptado de [9]).

Apesar das correntes utilizadas para a produção de compostos aromáticos variarem nos complexos aromáticos, uma distribuição típica de cerca de 70% em volume de reformado, seguido da gasolina de pirólise com 23% em volume é apresentada por alguns autores [9]. A corrente proveniente da reforma se junta com a gasolina de pirólise e passa então por um fracionamento, onde o corte C6/C7 (topo) segue para a seção de extração de aromáticos e o corte C8⁺ (fundo)² é direcionado para uma fracionadora de C8⁺ que separa o corte C8 (topo) do corte C9⁺ (fundo).

Na extração de aromáticos, a fração aromática (denominada extrato) é separada da fração não aromática, denominada refinado, em geral através de um processo de extração líquido-líquido ou destilação extrativa. O refinado pode ser utilizado como solvente parafínico, como corrente para formulação de gasolina ou ainda ser carga de uma unidade de pirólise [9]. O extrato passa através de colunas de destilação simples, nas quais separa-se o benzeno, tolueno e mais pesados, que são direcionados para a fracionadora de C8⁺.

A fração mais leve da fracionadora de C8⁺, rica em xilenos mistos, segue para uma unidade de separação para recuperação do para-xileno. Desta unidade, sai a corrente de p-xileno para estocagem e uma corrente pobre em p-xileno que segue para uma unidade de conversão catalítica denominada isomerização, onde os isômeros orto e meta-xileno são convertidos em para-xileno e o etilbenzeno pode ser levado a benzeno e etano ou ser convertido em xilenos, de acordo com o catalisador utilizado [10].

Outra configuração de processo possível, apresentada na Figura 2, consiste em realizar o corte da fracionadora no orto-xileno, direcionando este composto para o fundo da torre. Em uma etapa seguinte, orto-xileno de alta pureza é produzido através de destilação simples [9]. Neste caso, passariam pela isomerização apenas o meta-xileno e o etilbenzeno.

Após a unidade de isomerização, a corrente volta para a fracionadora de C8⁺, para que o para-xileno formado seja recuperado na unidade de purificação.

A corrente de fundo da fracionadora de orto-xileno, constituída de hidrocarbonetos C9⁺ pode ter dois destinos. Caso haja a unidade de conversão química denominada transalquilação, ela é enviada para mais uma fracionadora onde os seguintes cortes são

² Na indústria de petróleo, é comum a utilização da abreviação Cn⁺ para denominar a corrente de hidrocarbonetos com n ou mais átomos de carbono.

obtidos: C9/C10 (topo) e aromáticos pesados (fundo: C10⁺). Caso contrário, ela pode ser enviada para mistura com óleo combustível [9] ou pode ser fracionada em correntes C9, C10 e C11, para serem usadas como solvente ou aplicações específicas.

Em caso de baixa demanda de mercado do tolueno, este produto é utilizado como reagente em processos de conversão (desproporção e transalquilação) com o objetivo de aumentar a produção de benzeno e/ou para-xileno. Quando o objetivo do complexo for aumentar a produção de benzeno, uma opção é usar hidrodessalquilação térmica (THDA) que remove o radical metil e produz benzeno e metano a partir de um craqueamento térmico na presença de hidrogênio. Porém, o custo de produção da unidade THDA é alto, sendo utilizado, desta forma, apenas nos casos em que a demanda de benzeno é alta [9].

Caso o objetivo seja a maximização da produção de para-xileno (ou outro isômero), um dos destinos possíveis do tolueno pode ser a transalquilação, onde há a produção de benzeno e xilenos, a partir do tolueno e da corrente C9/C10. Ou ainda, a corrente de tolueno pode ser direcionada para a unidade de desproporção onde, assim como na transalquilação, há a produção de benzeno e xilenos, porém sem a utilização da corrente C9/C10. A combinação da transalquilação com desproporção proporciona um produto com razão para-xileno/benzeno maior que aquela obtida utilizando-se somente à desproporção [10].

A escolha dos esquemas de unidades de processo depende da demanda de mercado dos produtos. Um esquema com essas duas unidades seria uma configuração bastante flexível e pode até mesmo duplicar o rendimento de para-xileno se comparado com uma configuração sem o uso da desproporção e transalquilação [9]. Os produtos destas unidades de conversão são direcionados para a torre de destilação recuperadora de benzeno. A mistura de xilenos é recuperada no fundo da fracionadora de tolueno e então direcionada para a fracionadora de C8⁺.

Na Tabela 1, são apresentados alguns licenciadores dos principais processos existentes em um complexo aromático, tanto os físicos: extração de aromáticos e separação de para-xileno, quanto os químicos de reforma, isomerização e conversão (transalquilação/desproporção).

Tabela 1: Licenciadores e respectivos processos [10].

Tecnologia	Licenciador	Processo
Reforma Catalítica	UOP	CCR Platforming TM
	Axens	Aromizing TM
	Chevron	Aromax®
	Phillips	
Extração de Aromáticos	UOP	Sulfolane
	Axens	Sulfolane
	Krupp UHDE	Morphylane® (licenciado pela Axens)
	GTC Technology	GT-BTX®
Separação do para-xileno	UOP	Parex TM , Badger/Niro Para-xylene
	Axens	Crystallization
	GTC	Eluxyl®
	Technology	CrystPX SM
Isomerização	UOP	Isomar TM
	Axens	XyMax SM , Oparis TM
	GTC	GT-IsomPX SM
	Technology	
Conversão	UOP	Tatoray TM , PX-PLUS TM , TAC9 TM
	Axens	MTDP-3, HDA, TransPlus SM , PxMax SM
	GTC	GT-STDP SM , GT-TransAlk SM
	Technology	ATA
	SK Corp.	

2.2. Processos de Purificação de Purificação de p-xileno

Como pode ser visto a partir dos dados da família dos xilenos apresentados na Tabela 2, as volatilidades relativas dos isômeros meta e para são muito próximas, não sendo viável a separação destes compostos através do processo de destilação. Comparando o o-xileno com m-xileno e p-xileno, observa-se que a diferença das suas volatilidades relativas permite que o isômero orto seja separado destes por uma destilação fracionada. Além disso, a separação do etil-benzeno por destilação não seria economicamente viável (mais que 300 pratos teóricos requeridos).

Tabela 2: Algumas propriedades físicas do pX, mX, oX e eB [13,14].

Propriedade	pX	mX	oX	eB
Massa molar	106,167	106,167	106,167	106,167
Densidade a 25°C	0,8610	0,8642	0,8802	0,8671
Ponto de ebulição (°C)	138,4	139,1	144,4	136,1
Ponto de fusão (°C)	13,263	-47,872	-25,182	-94,975
Volatilidade relativa a 138°C	1,00	0,981	0,855	1,056

Como a diferença nos pontos de fusão são maiores que as diferenças dos pontos de ebulição, os primeiros processos de separação para a produção de p-xileno foram processos de cristalização, permanecendo como a principal escolha durante muitos anos. Na cristalização, quando a mistura de xilenos é resfriada, o isômero pX se cristaliza primeiro, por ter um ponto de fusão maior que os demais isômeros, separando-se da mistura [15]. Neste processo, ocorre a formação de uma mistura eutética de p-xileno e m-xileno, atingida em temperaturas que variam entre -60°C a -68°C [6], dependendo da composição da mistura. É devido à formação desta mistura que o rendimento por passe do processo de cristalização não ultrapassa 65%, para correntes com composição de aproximadamente 20% de p-xileno [16]. Esta limitação é uma das principais desvantagens da cristalização, quando se processa cargas com baixas concentrações de p-xileno. Esta baixa recuperação por passe justifica a existência de pelo menos dois estágios em um processo de cristalização, separados por operações unitárias de centrifugação [17]. É possível se obter p-xileno com pureza acima de 99% e recuperações de 95% em casos de unidades que contam com mais de um estágio de cristalização [18].

Diversos processos comerciais de cristalização têm sido desenvolvidos ao longo dos anos por empresas como Amoco, Chevron, Arco ou Phillips [16].

Além da técnica de cristalização, uma opção para a separação por destilação, é a adsorção. A principal vantagem do processo de separação do para-xileno por adsorção em comparação com o processo de cristalização está na recuperação do isômero desejado. Enquanto na adsorção é possível alcançar valores de 97% de recuperação de para-xileno, na cristalização este valor fica em torno de 65% por passe. Isto faz com que a recirculação de produto na unidade fique muito maior, principalmente na torre de fracionamento de C8⁺ e

na unidade de isomerização. Uma unidade de adsorção é capaz de produzir 50% a mais de para-xileno, para um dado tamanho de unidade de isomerização e da coluna de C8+, em comparação com a técnica de cristalização. A comparação também pode ser feita mantendo a vazão de para-xileno produto constante. Neste caso, para a unidade de cristalização, seriam necessárias uma unidade de isomerização e uma coluna de fracionamento maior, para a mesma produção de para-xileno, se comparado à adsorção. Isto demanda um custo de investimento e de utilidades mais elevado. Além disso, a alta vazão de para-xileno recirculada, no caso da cristalização, torna ineficiente a operação da unidade de isomerização. O refinado proveniente do uso da tecnologia de adsorção é praticamente isento de para-xileno (menor que 1% em massa), já no líquido proveniente da cristalização a concentração chega a 9,5% (em massa). Como a unidade de isomerização não pode exceder a concentração de equilíbrio do para-xileno (23 a 24% em massa), qualquer para-xileno que chega na carga desta unidade diminui a quantidade de para-xileno produzido no processo de conversão. Para um dado tamanho de reator, uma unidade de isomerização integrada a uma unidade de adsorção produz cerca de 60% a mais de para-xileno se comparada no caso da integração com uma unidade de cristalização [17].

Conforme apresentado acima, na cristalização, as recuperações de p-xileno são baixas para correntes com baixas concentrações de p-xileno. No entanto, pode-se obter recuperações por passe em torno de 90% quando a carga possui altas concentrações de p-xileno. Assim, outra possibilidade de purificação de p-xileno é o uso do processo híbrido, composto por uma unidade de adsorção e uma unidade de cristalização. É mais econômico separar uma carga com uma baixa concentração de p-xileno usando a adsorção, já que esta oferece maior recuperação de p-xileno. Além disso, como a pureza do extrato obtido não é elevada, não é necessário operar a adsorção com elevadas razões de sorvente/carga. O trabalho de purificação do pX ficaria a cargo da cristalização [16]. Em geral estes são processos originalmente baseados na tecnologia de cristalização que sofreram *revamp*, com a implementação de uma etapa de adsorção em LMS junto ao processo de cristalização existente. A mudança da tecnologia cristalização para o híbrido cristalização/adsorção permite dobrar a capacidade da unidade [19].

A adsorção é uma operação de transferência de massa do tipo sólido-fluido na qual se explora a habilidade de certos sólidos em concentrar, na sua superfície, determinadas

substâncias existentes em soluções líquidas ou gasosas, o que permite separá-las dos demais componentes dessas soluções [20]. A dessorção sólido-fluido, de forma análoga à adsorção, é um fenômeno de transferência de massa no qual moléculas ou agregados, são transferidos da fase sólida para a fase fluida.

O produto de interesse pode ser o componente que o sólido adsorve ou pode ser o componente que passa pelo sólido sem ser adsorvido. Em algumas aplicações em que o produto de interesse não é aquele adsorvido pelo sólido, pode ser mais viável economicamente descartar o sólido do que regenerá-lo. Isso depende do custo do sólido, da dificuldade de regenerá-lo e dos custos de tratamento do rejeito sólido que será gerado. No entanto, na maioria dos casos, descartar o sólido não é a opção mais viável.

Existem várias formas de se regenerar um adsorvente, como: aumento de temperatura, redução na pressão parcial do meio, redução na concentração do meio fluido, purga com um fluido inerte, mudanças nas características químicas do meio, como pH; deslocamento do componente mais adsorvido com outra espécie, chamada de dessorvente.

Quando se utiliza um dessorvente, o mesmo é escolhido como uma substância mais fortemente adsorvida do que o produto da corrente de refinado e menos ou tão fortemente adsorvida quanto o componente do extrato. Se o dessorvente possuir uma afinidade muito superior ao extrato, podem surgir dificuldades no reuso do adsorvente pela dificuldade em se retirar o dessorvente de sua superfície [1]. Vale ressaltar também que o número total de estágios teóricos requeridos para uma separação é minimizado quando o dessorvente é adsorvido mais fortemente que do que o produto refinado, mas menos fortemente do que o produto do extrato [8]. Isso ocorre porque se o dessorvente é muito fortemente adsorvido, ele não poderá ser facilmente deslocado pelo refinado na seção de regeneração do dessorvente e se ele é muito fracamente adsorvido, ele não pode deslocar o extrato na seção de regeneração do adsorvente.

A vantagem de se fazer a regeneração do sólido com um dessorvente é que a temperatura do sólido fica praticamente constante durante todo o ciclo, já que as variações de entalpia que acompanham a adsorção do dessorvente e dessorção do componente que estava adsorvido são muito próximas.

No caso de adsorção sólido-líquido, o dessorvente deve ser facilmente separado do extrato e do refinado, de preferência, através de uma destilação. Portanto, este deve atender

os seguintes requisitos: não formar azeótropo com os componentes do extrato e refinado; não ser corrosivo ou tóxico; ser estável termicamente, isto é, não degradar-se com facilidade, pois como será apresentado neste capítulo, o dessorvente é separado das correntes de extrato e refinado e recirculado para o processo.

Além da escolha do dessorvente, para que o processo de separação por adsorção seja economicamente viável, deve-se escolher um adsorvente que adsorva grandes quantidades de adsorvato em seus poros (alta capacidade), possua grande vida útil e alta seletividade. Este último parâmetro é equivalente, qualitativamente, à volatilidade relativa, que reflete o quão facilmente duas substâncias podem ser separadas por destilação. O fator seletividade, σ_{AB} , é definido como [1]:

$$\sigma_{AB} = \frac{X_A / X_B}{Y_A / Y_B} \quad (1)$$

onde X_A e Y_A são respectivamente as frações molares do componente A no adsorvente e na fase fluida, no equilíbrio.

A aplicação de processos de adsorção para a separação de misturas vem se aprimorando ao longo dos anos com a descoberta de novas aplicações na petroquímica e com descobertas em outras áreas de conhecimento, como o desenvolvimento das zeólitas, adsorventes microporosos de origem natural ou sintética, que apresentam alta capacidade de adsorção, com diâmetro de poros e estrutura cristalina bem definida e que podem apresentar, conforme suas características, alta seletividade por determinadas substâncias. Dezenas de tipos diferentes de zeólitas já foram identificadas, incluindo tanto as formas naturais como as sintéticas [1]. Devido ao tamanho microscópico dos cristais de zeólitas, para utilizá-los como adsorventes, estes normalmente são fixados em grãos macroporosos com dimensões, porosidade e resistência mecânica compatíveis com o processo desejado.

A Figura 3 apresenta a estrutura da zeólita A e das zeólitas sintéticas X e Y (faujasita).

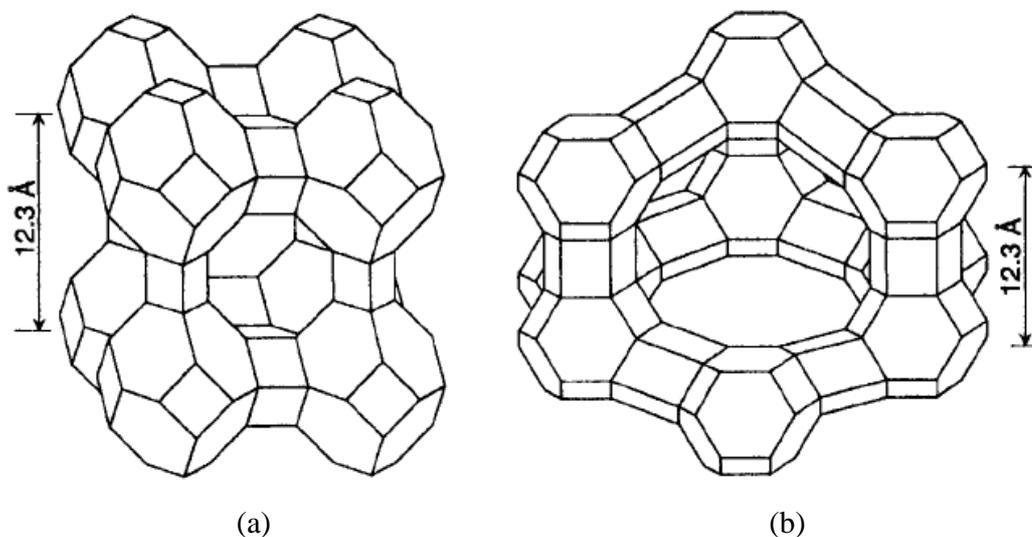


Figura 3: Estrutura cristalina da (a) zeólita A e (b) zeólitas sintéticas X e Y [1].

Quimicamente, as zeólitas são compostos por tetraedros SiO_4 e AlO_4 conectados pelos átomos de oxigênio dos vértices. A substituição de Si^{+4} por Al^{+3} gera uma densidade de carga negativa estrutural que é balanceada por cátions, como Na^+ , H^+ , Ba^{2+} , entre outros, assegurando a estabilidade do sólido. O posicionamento destes cátions na estrutura proporciona diferentes propriedades de adsorção. Entre os fatores que diferenciam as zeólitas, tem-se a relação silício/alumínio e o número de cátions por estrutura. Por exemplo, a zeólita X tem relação Si/Al na faixa de 1,0-1,5 e possui de 10 a 12 cátions por estrutura e a Y, Si/Al na faixa de 1,5-3,0 e cerca de 6 cátions por estrutura [21,13].

Com relação às seletividades, a zeólita do tipo faujasita apresenta seletividade a determinado isômero de acordo com a natureza do cátion presente na estrutura da mesma. Por exemplo, a zeólita NaY tem maior seletividade ao meta-xileno, já as zeólitas KY e BaY ao para-xileno, sendo importante ressaltar que a seletividade só aparece próximo à saturação. Atualmente, admite-se que o parâmetro chave que governa a seletividade é o cátion presente na estrutura da zeólita, sendo que próximo à condição de saturação, a transferência de moléculas de xileno para o sólido é limitada pelo impedimento estérico imposto pelo cátion e que está relacionado com o tamanho, o número e a localização dos cátions. Além disso, há também a influência na seletividade, dos diferentes diâmetro cinéticos das moléculas de xilenos [22].

A Tabela 3 mostra exemplos de fatores de separação de aromáticos e ordem de afinidade (as condições dos testes que reportam os dados foram retiradas de patentes da UOP citadas por RUTHVEN e CHING [13], em seu trabalho). Cabe ressaltar que os fatores de separação para uma mistura de C8 aromáticos são dependentes da composição e podem ser bastante influenciados pela adição de outros componentes ao sistema [13].

Tabela 3: Exemplos de fatores de separação de aromáticos e ordem de afinidade para diferentes pares adsorvente-dessorvente [13].

Dessorvente (D)	Adsorvente	Fatores de Separação				Ordem de afinidade
		pX/D	eB/D	oX/D	mX/D	
Tolueno	K-BaY	2,1	(1,0)	0,6	0,6	pX>eB~D>oX~mX
PDEB *	Sr-BaX	1,24	0,74	0,46	0,39	pX> D >eB >oX~mX
Tolueno	NaY	1,0	0,44	1,0	1,8	mX>D~oX~pX>eB
Tolueno	CaX	0,87	0,38	1,14	1,37	mX>oX>D>pX>eB
Tolueno	Sr-KX	1,27	0,55	1,29	1,26	mX>pX~oX>D>eB

* PDEB: paradietilbenzeno.

De acordo com estudos realizados, a presença de água pré-adsorvida na zeólita influencia significativamente o posicionamento dos cátions na superfície do adsorvente, além de diminuir os espaços livres do sólido para a adsorção, favorecendo a seletividade ao para-xileno, uma vez que este possui menor diâmetro cinético comparando aos demais [22]. Adicionalmente, outros estudos concluíram que a seletividade do pX em relação ao eB diminui com o aumento do teor de água, sendo, portanto, muito importante controlar o teor de água do adsorvente. Deste modo, no processo, uma pequena quantidade de água é injetada na corrente de dessorvente [13].

Além do parâmetro seletividade, outros parâmetros devem ser considerados na escolha do sólido, como sua capacidade, custo e a facilidade de regeneração.

Com relação ao modo de operação, para que um processo de adsorção possa ser aplicado em escala industrial é necessário que o mesmo possa ser operado continuamente. Os processos de separação por adsorção em escala comercial podem ser divididos em processos em batelada cíclica e processos contínuos em contracorrente. Com relação a estes grupos de processos, é conhecido que os processos contracorrente, apesar de normalmente exigirem operação mais complexa, maximizam as taxas de transferência de massa entre as fases [23].

Há duas formas de se obter o sólido em movimento contracorrente, são elas:

- as partículas de adsorvente efetivamente se movimentam em relação à parede do vaso que contém o sólido adsorvente. Neste caso, destacam-se processos com leito móvel, com leito móvel fluidizado e com leitos rotativos;
- as partículas permanecem em uma posição fixa com relação a parede, e o movimento relativo do sólido em relação ao fluido é apenas simulado.

No primeiro caso, a configuração contracorrente ideal é atingida quando as partículas de adsorvente alcançam o regime *plug flow*, descendo através da corrente líquida ou gasosa que deve ser purificada. Teoricamente, um processo com este arranjo exigiria o mínimo inventário de sólido. No entanto, há vários problemas práticos associados ao movimento do sólido. Para evitar uma excessiva geração de finos durante o escoamento, o adsorvente deve ser suficientemente robusto para resistir ao atrito do deslocamento; o sistema de circulação deve contemplar um sistema auxiliar para transporte do sólido da base da coluna de adsorção para o topo. Além disso, é necessário incluir uma seção de regeneração do adsorvente, para que se possa retirar a fase adsorvida do mesmo, permitindo que o processo opere em estado estacionário [1].

Dois aproximações podem ser adotadas para usar leitos fixos simulando a operação contracorrente. Na primeira configuração, vários leitos fixos são utilizados em cascata e um diagrama esquemático pode ser observado na Figura 4. Neste tipo de configuração, a cada troca na cascata, um leito totalmente regenerado é adicionado ao final de uma sequência de leitos em série quando o *breakthrough* está próximo de ocorrer. Ao mesmo tempo, o leito que já está saturado é retirado da sequência de leitos que estão em processo de adsorção e colocado ao final de um trem paralelo de leitos que está em processo de regeneração. Deste modo, é simulado o movimento contracorrente do sólido tanto na seção de adsorção quanto na de regeneração. Quanto maior o número de leitos, mais este processo se aproxima do contracorrente verdadeiro, o que só é possível à custa de um elevado número de pequenos leitos, linhas e válvulas e um complexo esquema de controle [1].

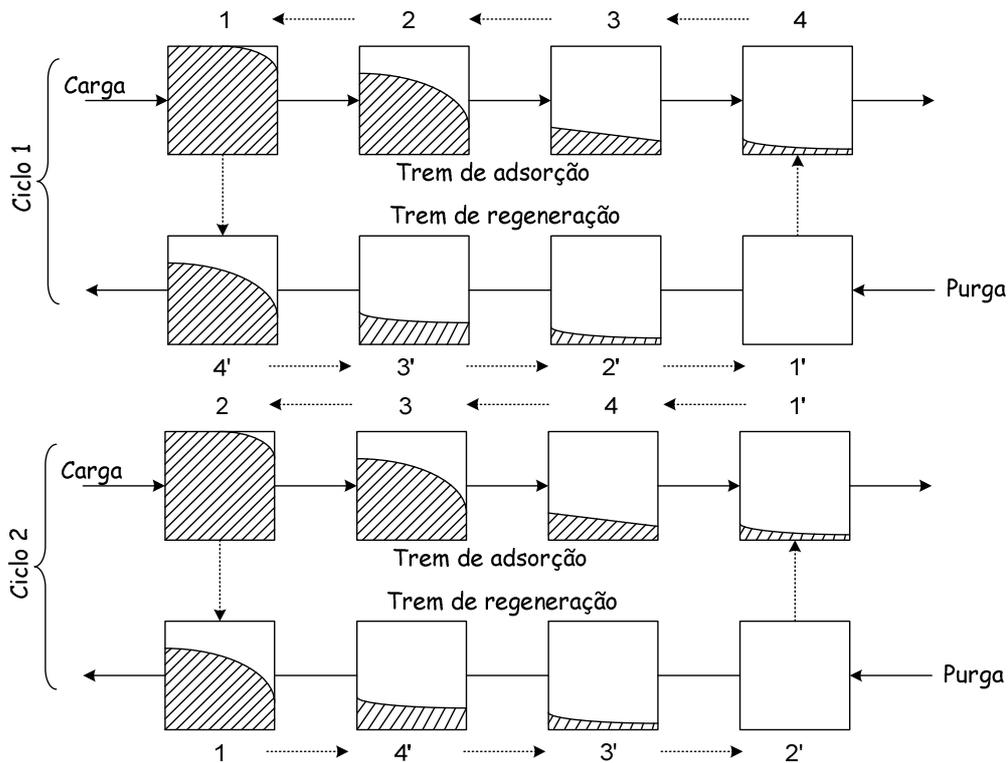


Figura 4: Diagrama mostrando a sequência das trocas de coluna em um sistema de adsorção contracorrente em um leito móvel simulado. (adaptado de [1]).

Na segunda configuração, o processo de adsorção é efetuado em um conjunto de colunas conectadas em série, em que o movimento contracorrente do líquido e do sólido é simulado pela mudança periódica da posição das correntes de entrada e de saída de líquido, no sentido do escoamento do fluido, mantendo-se a fase sólida estacionária. Estas configurações recebem o apropriado nome: Leito Móvel Simulado (LMS). O fato de se manter a fase sólida estacionária é uma grande vantagem, pois o movimento da fase sólida levaria a erosão do adsorvente e perda de sua capacidade de separação. A tecnologia LMS foi desenvolvida pela UOP (*Universal Oil Products*) na década de 60, quando começaram a surgir os processos SORBEX, uma série de processos em leito móvel simulado visando, em sua maioria, à separação e/ou à recuperação de compostos petroquímicos. Em todos os processos SORBEX, a fase fluida é líquida, mas também poderia ser vapor. Atualmente, na família SORBEX, estão presentes: o processo PAREX de separação de p-xileno de uma mistura de isômeros aromáticos; o processo EBEX para separação de etilbenzeno de uma mistura de isômeros aromáticos; o processo MOLEX para separação de parafinas lineares e

ramificadas; o processo OLEX para separação de parafinas e olefinas; o processo SAREX para separação de frutose de uma mistura de açúcares. Comparando as duas variantes para purificação de xilenos, tem-se que no processo PAREX, o p-xileno é o componente pelo qual o sólido tem maior afinidade e é retirado na corrente de extrato. Já no processo EBEX, o eB é o componente menos fortemente adsorvido pelo sólido adsorvente que é utilizado e é retirado na corrente de refinado [24].

O coração das tecnologias da família SORBEX é a válvula rotativa (Figura 5), que é o equipamento responsável por fazer as mudanças nas posições de entrada e saída das correntes da coluna de adsorção.

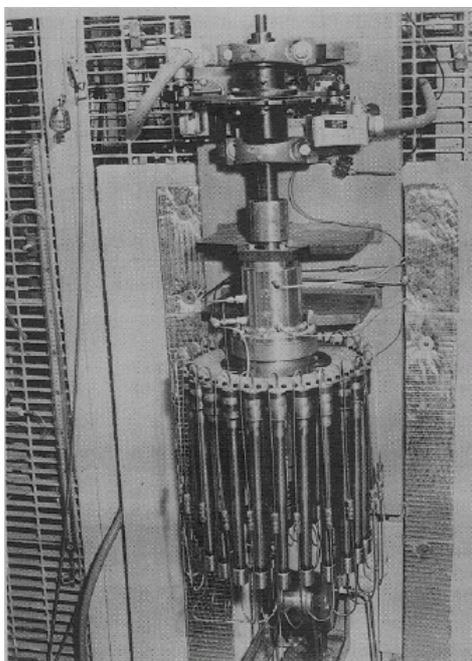


Figura 5: Foto Válvula Rotativa [25]

Com relação aos dessorventes usados no processo PAREX, a UOP já utilizou no passado tolueno. O tolueno tem a afinidade de adsorção requerida, pois é mais fortemente adsorvido que o refinado, porém menos fortemente adsorvido do que o pX. Entretanto, a escolha deste componente gera o inconveniente de o mesmo ser destilado pelo topo das colunas, por ter ponto de ebulição menor do que os compostos C8, na seção de recuperação do dessorvente. Esta condição não é energeticamente eficiente, uma vez que o tolueno apresenta vazão superior à dos xilenos mistos, implicando em elevados custos de resfriamento de topo. Além disso, junto com a unidade de purificação de pX, um complexo

aromático pode ter uma unidade de isomerização, a qual produz em suas reações indesejáveis, uma pequena quantidade de hidrocarbonetos naftênicos de faixa de destilação semelhante a do tolueno. Estes hidrocarbonetos acabam se acumulando no tolueno dessorvente, o que é prejudicial para a operação da purificação [8]. Atualmente, o dessorvente que mais tem sido utilizado é o p-dietilbenzeno (PDEB).

Os adsorventes que podem ser utilizados são zeólitas tipo faujasita, entre as quais se destacam as zeólitas KY e BaX pré-hidratadas. As condições operacionais das colunas de adsorção são de aproximadamente: $T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $P = 9\text{ bar}$ (900 kPa) [5].

Atualmente, além da UOP, a Axens também se destaca como licenciadora desta tecnologia, com o nome *Eluxyl*[®]. Em ambas as tecnologias, o princípio de separação é o mesmo. A principal diferença entre eles está na tecnologia utilizada para a troca dos pontos de entrada e saída das correntes. No processo *Parex*[®], como mencionado, é utilizada uma válvula rotativa, enquanto o processo *Eluxyl*[®] utiliza um conjunto de válvulas on-off acionadas por um sistema de controle que define o movimento das posições das correntes de entrada e saída [19].

Após deixar as colunas de adsorção, as correntes de saída de extrato e refinado passam por colunas de destilação para recuperação do solvente. A corrente de extrato precisa ainda passar por um segundo fracionamento, para separar o tolueno que eventualmente esteja contido na carga da unidade [17]. Assim como no caso do para-xileno, o impedimento estérico da molécula de tolueno não prejudica a sua adsorção na zeólita, razão pela qual este composto sai na corrente extrato junto com o para-xileno. Um fluxograma da unidade de processo LMS da tecnologia *Eluxyl* (Axens) é apresentado na Figura 6.

Como ilustrado, o processo LMS foi desenvolvido originalmente pela UOP para as separações petroquímicas e mais tarde o processo *Eluxyl* desenvolvido pelo IFP (Instituto Francês do Petróleo) também foi aplicado para separações petroquímicas. As principais aplicações do LMS para as separações enantioméricas apareceram no início dos anos 90, para casos de separações de compostos quirais com propriedades terapêuticas distintas ou casos em que um deles é tóxico, sendo, portanto, a pureza óptica dos compostos muito importante. Assim, uma vez identificado o seu potencial nesta área, o interesse na tecnologia LMS cresceu acentuadamente e a mesma tem sido aplicada a diferentes áreas

como: farmacêutica, biotecnologia e química fina [26]. Junto a este crescente interesse e ampla variedade de aplicações, diversos trabalhos têm sido publicados para diferentes tipos de separações. Alguns exemplos de separação de misturas racêmicas que têm sido estudadas na literatura são: 1-feniletanol, D-L Threonina, praziquantel, propranolol, tramadol e guaifenesina [27]. Além destes citados, estudos também têm sido realizados para a separação da mistura racêmica do mitotano, de modo a poder se identificar individualmente a ação de cada um dos enântiômeros no organismo, podendo-se determinar os efeitos colaterais da administração do fármaco na forma de mistura racêmica [2].

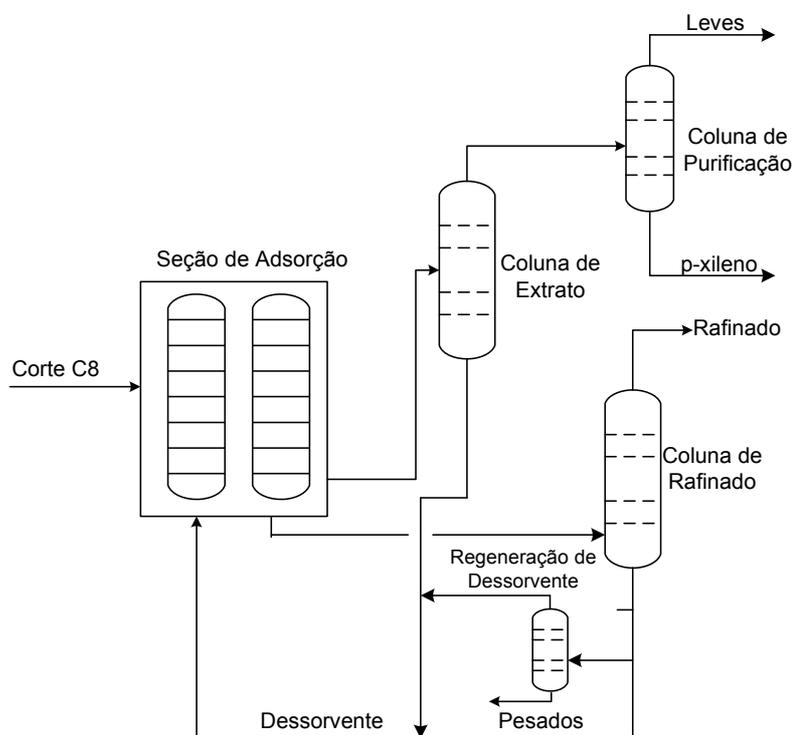


Figura 6: Esquema ilustrativo de uma unidade de purificação de p-xileno (adaptado de [28]).

2.3. Descrição do Leito Móvel Simulado

Será utilizado o leito móvel verdadeiro (LMV) para descrição das zonas do leito móvel simulado. O esquema de uma unidade de leito móvel verdadeiro de quatro seções é mostrado na Figura 7.

Considerando uma mistura (A+B) a ser separada, que constitui a corrente de alimentação da unidade, a substância mais fortemente adsorvida – A (o pX), é recuperada na corrente de extrato, e B (representando as substâncias menos adsorvidas - mX, oX e eB) 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, descritas a seguir.

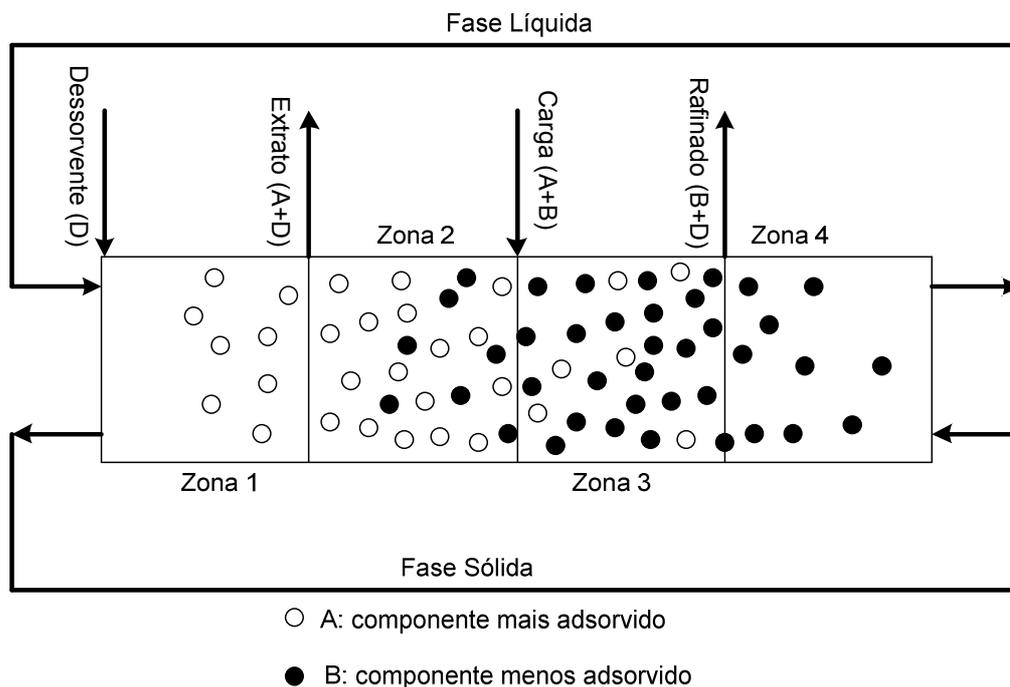


Figura 7: Representação de um LMV com quatro zonas (adaptado de [13]).

Zona 1 (Dessorção de A) – é delimitada pelas correntes de dessorvente e extrato. Nesta zona, é injetado o dessorvente que vai promover a dessorção do composto mais fortemente adsorvido, que é retirado em parte na corrente de extrato. Conseqüentemente, nesta zona, ocorre também a regeneração do adsorvente. Conforme discutido, é desejável que o dessorvente apresente uma afinidade para a adsorção intermediária entre os dois componentes A e B.

Zona 2 (Purificação) – localiza-se entre extrato e carga. O sólido que entra nesta seção esteve em contato com a alimentação e contém ambas as espécies. Assim, a função desta zona é evitar que B atinja a zona 1 e saia na corrente de extrato, contaminando-a. Isso é

feito colocando-se uma corrente rica em p-xileno (com a composição do extrato) em contra corrente com o sólido, que irá adsorver A e rejeitar B.

Zona 3 – (Adsorção de A) – recebe a alimentação e nela ocorre a adsorção do composto que o adsorvente tem maior afinidade, A, e o enriquecimento da fase fluida com o componente B que é retirado em parte, no topo desta seção, como produto refinado. A função desta zona é, portanto, evitar que o A contamine a corrente de refinado, o que reduziria a recuperação de A da unidade.

Zona 4 – (Regeneração do Dessorvente) – entre as correntes de refinado e dessorvente 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. Consequentemente o fluido ao final da seção está com uma baixa concentração de A e B podendo ser utilizado como eluente na zona 1.

É importante notar (Figura 8) que o fluxo líquido de A deve ser no sentido da fase fluida na zona 1 e no sentido da fase adsorvente na zona 3. Já o componente B deve acompanhar o sentido da fase fluida na zona 2 e o sentido da fase adsorvente na zona 4. Deste modo, a escolha correta das condições operacionais desta unidade é fundamental.

No LMV, as posições de entrada e saída das correntes são fixas. A fase sólida é reciclada da base para o topo e a fase líquida é reciclada do topo para a base da coluna. A vazão de sólido é constante ao longo da unidade. Por outro lado, a vazão do líquido varia devido à entrada e saída de correntes.

O leito móvel simulado (LMS) consiste em um conjunto de colunas de leito fixo, contendo o sólido adsorvente, pelas quais circula a fase fluida. As localizações dos pontos de injeção das correntes de entrada (alimentação e dessorvente) e retirada das correntes de saída (extrato e refinado) são modificadas em certos intervalos de tempo, chamado tempo de troca [23]. Estes intervalos de tempo podem ou não ser iguais, dependendo do modo de operação [29]. Desta forma, embora o sólido de fato não se movimente, ocorre a simulação da operação contracorrente no equipamento, pela modificação das posições das correntes de entrada e saída. Este sistema de operação está ilustrado na Figura 9.

No esquema da Figura 9, é apresentada uma unidade de LMS com 24 leitos e quatro zonas, representando um esquema 6-9-6-3 (o primeiro valor refere-se ao número de leitos

da zona 1 e assim por diante). Embora existam equipamentos com outras configurações, o LMS com quatro leitos é o mais comumente utilizado [30,31]. Além da configuração apresentada na Figura 9, dependendo da aplicação para a qual se destina, o LMS pode assumir outras configurações, como: 2-2-2-2 [32], 5-1-3-3 [33] e 1-2-1-1 [26].

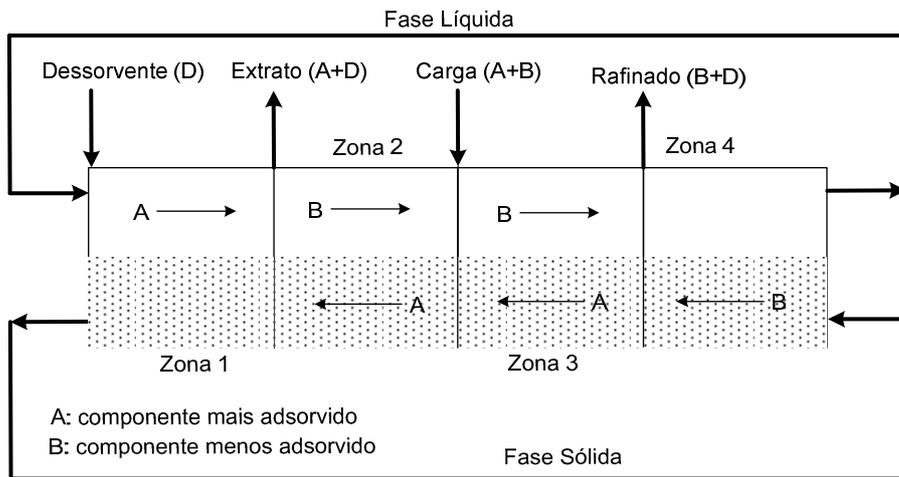


Figura 8: Representação dos sentidos de fluxos das espécies A e B.

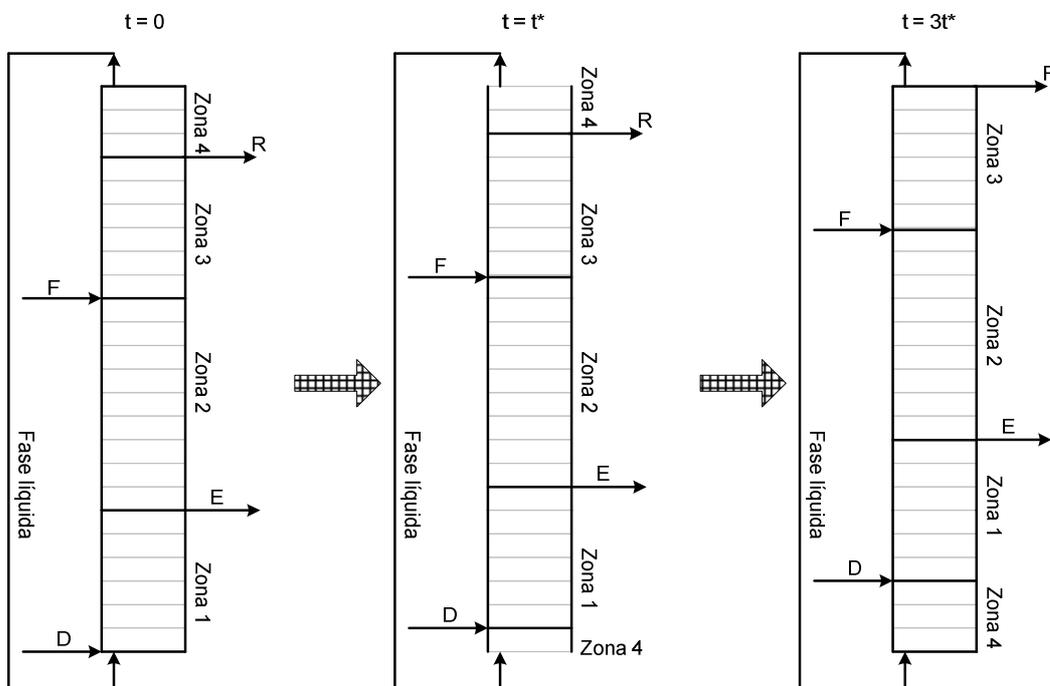


Figura 9: Representação esquemática de um LMS no tempo inicial, depois de um tempo de troca e depois de três tempos de troca (t^*).

A equivalência entre LMS e LMV pode ser estabelecida através de algumas relações entre as variáveis das unidades, que estabelecem a correspondência adequada entre uma determinada condição de operação no LMS e no LMV. Estas relações de equivalência estão apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4: Relações de equivalência entre LMS e LMV [14].

Variáveis de Equivalência	LMS	LMV
Velocidade da Fase Sólida	0	$u_s = \frac{L_c}{t_s}$
Velocidade da Fase Líquida	v_j^*	$v_j = v_j^* - u_s$
Vazão da Fase Sólida	0	$Q_s = u_s A(1 - \varepsilon)$
Vazão da Fase Líquida	Q_j^*	$Q_j = Q_j^* - \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} Q_s$

Na aproximação do comportamento LMS como um LMV, as variáveis de decisão são as vazões de líquido e sólido em cada seção, escolhidas de modo que se obtenha a completa separação das substâncias de interesse.

Para a separação de uma mistura A+B, as seguintes condições de fluxo devem ser obedecidas:

- Nas zonas 2 e 3 (zona de purificação e adsorção de A, respectivamente): A deve se mover na direção do sólido e B na direção da fase líquida.
- Na zona 1, A se move na direção da fase líquida;
- Na zona 4, B se move na direção da fase sólida.

Assim, com base nestas condições, tem-se:

$$\frac{Q_1^i c_{A,1}}{Q_s q_{A,1}} > 1$$

$$\frac{Q_2^i c_{A,2}}{Q_s q_{A,2}} < 1 \quad e \quad \frac{Q_2^i c_{B,2}}{Q_s q_{B,2}} > 1$$

$$\frac{Q_4^i c_{B,4}}{Q_s q_{B,4}} < 1$$

2.4. Modelagem

Com relação à modelagem do LMS, há duas estratégias que podem ser consideradas. A primeira, chamada de modelagem direta do LMS, representa a real configuração do leito móvel simulado, levando em consideração a troca da posição das correntes de entrada e saída ao longo da unidade. Na segunda, a modelagem do leito móvel simulado é feita aproximando-se o comportamento do leito móvel simulado ao comportamento de um leito móvel verdadeiro equivalente. Esta segunda forma de modelagem será chamada de modelagem LMV.

A principal diferença entre estes dois tipos de modelagem é que no LMV pode-se de fato atingir-se um estado estacionário. Enquanto que, na modelagem LMS, pode-se dizer que o processo atinge um estado estacionário cíclico, e ele ocorre quando em cada zona observa-se um regime transiente idêntico, durante cada tempo de troca. Este estado estacionário cíclico é atingido depois de um certo número de ciclos, mas as variáveis do sistema estão ainda mudando com o tempo por causa do movimento periódico da posição das correntes de entrada e saída ao longo das colunas. De uma forma geral, pode-se dizer que o modelo LMV equivalente descreve exatamente o modelo LMS quando o número de colunas tende ao infinito, e o tempo de troca e o comprimento de cada coluna assumem valores infinitesimais [34].

Embora, na literatura, alguns trabalhos optem pela modelagem LMS [35,36], a modelagem LMV resulta em um modelo mais simples, que exige menor esforço computacional para a solução, e por isso, vem sendo adotado como estratégia de modelagem por alguns autores. Há inclusive trabalhos que fazem a comparação das duas modelagens, mostrando que para fins de simulação, projeto e otimização, o modelo do LMV equivalente resulta em uma aproximação muito boa do comportamento do LMS [13,27,37,38].

Tanto na opção LMS, como LMV, os elementos podem ser representados por um modelo de fluxo contínuo (*plug flow* ou *plug flow* com dispersão axial) ou como uma cascata de células de mistura. Além disso, o modelo pode incluir uma expressão de taxa apropriada para levar em conta a resistência à transferência de massa, ou pode, de forma simplificada, adotar a teoria do equilíbrio. No caso de se levar em conta a resistência à transferência de massa, é possível simular tanto o LMS quanto o LMV usando um modelo

que detalha a transferência de massa através do filme e difusão no interior da partícula, como apresentado na literatura para sistemas reativos [39], ou é possível utilizar uma aproximação para prever a taxa de transferência de massa com o modelo LDF (*linear driving force*) [40]. Esta metodologia simplificada tem provado ser adequada e é usada em grande parte dos trabalhos. Além disso, os modelos podem diferir ainda de acordo com o tipo de isoterma de equilíbrio de adsorção considerada (linear, Langmuir, bi-Langmuir ou Langmuir modificada).

Dos primeiros trabalhos que propuseram modelos para o problema na literatura, tem-se que: Santacesaria *et al.* [41] usaram a abordagem LMV, *plug flow* com dispersão axial e modelo de difusão no interior dos poros. Outros trabalhos deste grupo usaram abordagem semelhante [42,43,44].

Nos trabalhos de Hashimoto *et al.* [45], a modelagem proposta considerava sistema contracorrente equivalente, regime *plug flow* e isoterma linear. Nos trabalhos de Ching e Ruthven [46,47] foi usado modelo contracorrente verdadeiro, isoterma linear e regime *plug flow* com dispersão axial.

Na formulação do modelo proposto por estes autores é comum o uso de considerações como: partículas esféricas de tamanhos iguais; temperatura e porosidade constante ao longo dos leitos; e coeficientes de transferência de massa independentes da composição da mistura. Além disso, é negligenciada a dependência da concentração interna com o raio da partícula, sendo adotada uma concentração média no sólido.

O modelo contracorrente verdadeiro com regime *plug flow* para a fase sólida e *plug flow* com dispersão axial para a fase líquida, presença de transferência de massa descrita pelo modelo LDF e isoterma de adsorção linear leva a um problema que tem solução analítica [47].

2.5. Projeto e Otimização

Neste item, será apresentada apenas uma breve discussão a cerca do problema de otimização do LMS, já que este item não faz parte dos objetivos deste trabalho.

A aplicação da teoria do equilíbrio levou a formulação da teoria do triângulo [48,49,50,51], que se destaca como uma importante metodologia de projeto do LMS, porque permite a determinação de uma região de condições operacionais onde é

possível se trabalhar para a obtenção da separação desejada. Nesta metodologia, apenas com as informações da isoterma de adsorção dos compostos e concentração de alimentação, determina-se a relação entre os fluxos mássicos em cada seção da unidade (m_j), e conseqüentemente as vazões, ou as velocidades que cada seção deverá ter. Por exemplo, para o caso de uma separação de uma mistura binária, com isoterma de adsorção linear, a teoria do triângulo prevê as seguintes relações:

$$m_I > \rho_S K_A \quad (2)$$

$$\rho_S K_B > m_{II} > \rho_S K_A \quad (3)$$

$$\rho_S K_B > m_{III} > \rho_S K_A \quad (4)$$

$$m_{IV} < \rho_S K_B \quad (5)$$

sendo $m_{III} > m_{II}$ e K_A e K_B , constantes da isoterma linear de adsorção.

As restrições que aparecem para as zonas 1 e 4 são simples, enquanto que as desigualdades para as zonas II e III formam uma região correspondente a um triângulo no plano m_{II}/m_{III} , ilustrado na Figura 10. Qualquer ponto no interior deste triângulo, garante a separação completa, desde que, obviamente, as restrições para m_I e m_{IV} estejam atendidas.

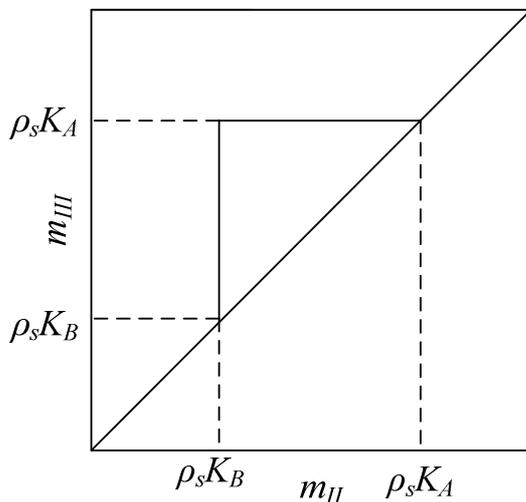


Figura 10: Representação da zona de completa separação obtida pela teoria do triângulo [23].

No entanto, como a teoria do triângulo é baseada na teoria do equilíbrio, todos os efeitos de transferência de massa são ignorados. A teoria dos volumes de separação, introduzida por Azevedo e Rodrigues [52], em 1999, já inclui as resistências à transferência de massa. Além deste trabalho, outros propuseram evoluções à teoria do triângulo, como a metodologia *standing waves*, introduzida por Ma e Wang [53], em 1997. Estas teorias podem ser úteis para fornecerem pontos de partida para procedimentos de otimização mais complexos, que podem ser encontrados na literatura [54,55,56].

Além disso, modos de operação do LMS não convencionais têm sido estudados na literatura nos últimos anos, visando reduzir os custos de produção e aumentar a eficiência de separação do processo LMS, através de sua operação sob condições mais complexas. Como exemplo, estão os processos *Varicol* [57,58], *Power Feed* [59,60], *ModiCon* [61] e *Partial-Discard* [62], que permitem, ao longo dos tempos de troca, variação das seguintes variáveis da coluna: comprimento das zonas, vazões, concentração da carga e momento de retiradas dos produtos, respectivamente. Estes modos de operação fornecem mais graus de liberdade que o LMS clássico, fornecendo, portanto, mais possibilidades de otimização.

O processo *Varicol* é o mais comum destes processos. Nele, ao invés de a unidade ter uma configuração fixa, em termos de comprimentos de leito e zonas, permite-se a variação dos comprimentos das colunas, através da implementação de uma mudança assíncrona das posições das correntes de entrada e saída.

3. MODELAGEM

3.1. Obtenção do Modelo Matemático

Neste trabalho, foi feita a modelagem do LMV equivalente, sendo consideradas as seguintes hipóteses: coordenadas cilíndricas e fluxo unidimensional; fase sólida com fluxo pistonado; fase fluida com fluxo pistonado com dispersão axial; adsorvente constituído por partículas perfeitamente esféricas; porosidade do leito constante ao longo de toda a coluna; vazão de sólido constante; vazões de líquido constantes em cada zona; modelo LDF (*linear driving force*) usado para descrever a transferência de massa entre as fases, sendo os coeficientes de transferência de massa considerados constantes e independentes da composição; queda de pressão ao longo da coluna desprezível; coluna isotérmica, isto é, foram desprezadas as baixas variações de entalpia decorrentes do processo de adsorção e dessorção.

Para obtenção das equações do modelo, foi usado um volume de controle arbitrário V , de comprimento dz , em uma coluna de área de seção transversal A , do LMV, conforme esquematizado na Figura 11, com o fluido escoando no sentido positivo do eixo z e o sólido no sentido oposto. Os balanços diferenciais de massa para um componente qualquer i , para uma dada seção da unidade, são desenvolvidos a seguir.

O balanço genérico de massa para a espécie química i no volume de controle é dado pela equação 6.

$$\text{Acúmulo} = \text{Entra} - \text{Sai} + \text{Geração} - \text{Consumo} \quad (6)$$

a. Balanço de massa da espécie i no volume de controle:

O termo de acúmulo no volume de controle V leva em conta o acúmulo de massa da espécie i na fase líquida e na fase sólida:

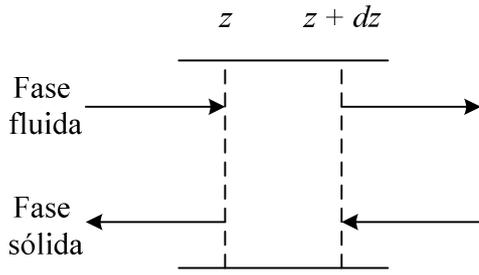


Figura 11: Volume de controle – balanço material.

$$\text{Acúmulo} = \frac{\partial}{\partial t} \left[\varepsilon n_{ij} + \frac{(1-\varepsilon)\rho_p q_{ij}}{M_i} \right] = \varepsilon \frac{\partial n_{ij}}{\partial t} + \frac{(1-\varepsilon)}{M_i} \rho_p \frac{\partial q_{ij}}{\partial t} \quad (7)$$

onde

j : subscrito que define a zona onde o balanço de massa é aplicado, $j = 1,2,3,4$;

i : subscrito que define o componente;

ε : fração de vazios do leito;

A : área da seção transversal da coluna (m^2);

z : coordenada axial (m);

t : tempo (s);

n_i : concentração do componente i na fase fluida na zona j (kmol/m^3);

m_i : massa do componente i no volume de controle (kg);

q_i : concentração média do componente i na fase adsorvida na zona j (kg/kg);

ρ_p : massa específica da partícula (kg/m^3);

M_i : massa molar do componente i .

A diferença no fluxo molar da espécie i que entra e a que sai no volume controle, na direção z pode ser dividida nas contribuições da fase fluida e fase sólida.

$$(\text{Sai} - \text{Entra})_{\text{fase fluida}} = \varepsilon \frac{\partial N}{\partial z} \quad (8)$$

$$(\text{Sai} - \text{Entra})_{\text{fase sólida}} = \frac{(1-\varepsilon)}{M_i} \rho_p u_s \frac{\partial q_{ij}}{\partial z} \quad (9)$$

onde

N_i : fluxo molar do componente i na fase fluida (kmol/(m² s));

u_s : velocidade do sólido, como definido na Tabela 4.

Como neste caso o balanço está sendo feito no volume de controle que inclui a fase líquida e a fase sólida, os termos de geração e consumo se anulam. Assim, substituindo as equações 7, 8 e 9 na equação genérica do balanço de massa, obtém-se:

$$\varepsilon \frac{\partial n_{ij}}{\partial t} + \frac{(1-\varepsilon)}{M_i} \rho_p \frac{\partial q_{ij}}{\partial t} = -\varepsilon \frac{\partial N_{ij}}{\partial z} + \frac{(1-\varepsilon)}{M_i} \rho_p u_s \frac{\partial q_{ij}}{\partial z} \quad (10)$$

Rearranjando a equação 10, obtém-se:

$$\frac{\partial n_{ij}}{\partial t} + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon M_i} \rho_p \frac{\partial q_{ij}}{\partial t} = -\frac{\partial N_{ij}}{\partial z} + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon M_i} \rho_p u_s \frac{\partial q_{ij}}{\partial z} \quad (11)$$

O fluxo molar total da espécie química i na direção z é a soma dos fluxos difusivo e advectivo desta espécie nesta direção, conforme equação:

$$N_{ij} = v_j n_{ij} - D_{Lj} \frac{\partial n_{ij}}{\partial z} \quad (12)$$

onde

v_j : velocidade intersticial do fluido na zona j (m/s);

D_{Lj} : coeficiente de dispersão axial no leito (m²/s).

Substituindo 12 em 11:

$$\frac{\partial n_{ij}}{\partial t} + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon M_i} \rho_p \frac{\partial q_{ij}}{\partial t} = -v_j \frac{\partial n_{ij}}{\partial z} + D_{Lj} \frac{\partial^2 n_{ij}}{\partial z^2} + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon M_i} \rho_p u_s \frac{\partial q_{ij}}{\partial z} \quad (13)$$

Multiplicando-se todos os membros da equação pela massa molar da espécie i , obtemos a equação diferencial que representa o balanço de massa da espécie i no volume de controle em uma determinada zona:

$$\frac{\partial c_{ij}}{\partial t} + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \rho_p \frac{\partial q_{ij}}{\partial t} = -v_j \frac{\partial c_{ij}}{\partial z} + D_{Lj} \frac{\partial^2 c_{ij}}{\partial z^2} + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \rho_p u_s \frac{\partial q_{ij}}{\partial z} \quad (14)$$

onde:

c_{ij} : concentração em massa do componente i na fase fluida (kg/m^3) na zona j ;

b. Balço de massa da espécie i adsorvida na fase s3lida no volume de controle:

$$\text{Ac3mulo} = \frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{(1-\varepsilon) \rho_p q_{ij}}{M_i} \right] = \frac{(1-\varepsilon)}{M_i} \rho_p \frac{\partial q_{ij}}{\partial t} \quad (15)$$

$$\text{Entra} - \text{Sai} = \frac{(1-\varepsilon)}{M_i} \rho_p u_s \frac{\partial q_{ij}}{\partial z} \quad (16)$$

O termo de gera33o ou consumo na fase fluida est3 associado 3 transfer3ncia de massa da fase l3quida para a fase s3lida (ou vice-versa). Como nesta modelagem foi adotada a hip3tese de aproxima33o por for3a motriz linear (modelo LDF), este termo 3 expresso como:

$$\text{Gera33o} = \frac{(1-\varepsilon) \rho_p k_i (q_{ij}^* - q_{ij})}{M_i} \quad (17)$$

onde k_i – coeficiente de transfer3ncia de massa (modelo LDF);

q_{ij}^* : concentra33o de equil3brio da esp3cie i na fase adsorvida na zona j ;

Para o c3lculo de q_{ij}^* , a isoterma de equil3brio de adsor33o considerada neste trabalho 3 a isoterma multicomponente de Langmuir:

$$q_{ij}^* = \frac{q_{mi} K_i c_{ij}}{1 + \sum_{i=1}^{NC} K_i c_{ij}} \quad (18)$$

Substituindo as equações 15, 16 e 17 em 6:

$$\frac{(1-\varepsilon)}{M_i} \rho_p \frac{\partial q_{ij}}{\partial t} = \frac{(1-\varepsilon)}{M_i} \rho_p u_s \frac{\partial q_{ij}}{\partial z} + (1-\varepsilon) \rho_p k_i (q_{ij}^* - q_{ij}) / M_i \quad (19)$$

Simplificando a equação 19, obtém-se:

$$\frac{\partial q_{ij}}{\partial t} = u_s \frac{\partial q_{ij}}{\partial z} + k_i (q_{ij}^* - q_{ij}) \quad (20)$$

As equações 20 e 14 são as equações que representam o modelo do LMV. A condição inicial utilizada está representada na equação 21, na qual se considera que no início da operação, o leito está preenchido com dessorvente.

$$em\ t = 0 \quad c_{ij} = c_d \quad e \quad q_{ij} = q_{ij}^*(c_d) \quad (21)$$

onde

c_d : concentração do dessorvente puro (kg/m^3).

As condições de contorno normalmente encontradas na literatura associadas a estas equações são:

$$em\ z = 0 \quad c_{ij}^{entra} = c_{ij} - \frac{D_{Lj}}{v_j} \frac{\partial c_{ij}}{\partial z} \quad (22)$$

$$em\ z = L_j \quad \frac{\partial c_{ij}}{\partial z} = 0 \quad e \quad q_{ij} = q_{ij+1}^{entra} \quad (23)$$

Como o LMV é dividido em quatro zonas, o modelo da coluna de adsorção, como apresentado acima, é constituído de quatro modelos idênticos, conectados entre si pelos balanços materiais nos nós que conectam as zonas, apresentadas a seguir.

Nó de entrada do dessorvente:

$$Q_4 + Q_D = Q_1 \quad (24)$$

$$c_{i,4}^{sai} Q_4 + c_{i,D} Q_D = c_{i,1}^{entra} Q_1 \quad (25)$$

Nó de retirada do extrato:

$$Q_1 - Q_X = Q_2 \quad (26)$$

$$c_{i,1}^{sai} = c_{i,2}^{entra} = c_{i,X} \quad (27)$$

Nó de entrada da carga:

$$Q_2 + Q_F = Q_3 \quad (28)$$

$$c_{i,2}^{sai} Q_2 + c_{i,F} Q_F = c_{i,3}^{entra} Q_3 \quad (29)$$

Nó de retirada do refinado:

$$Q_3 - Q_R = Q_4 \quad (30)$$

$$c_{i,3}^{sai} = c_{i,4}^{entra} = c_{i,R} \quad (31)$$

onde

Q_j : vazão da fase fluida através da zona j (m^3/s);

Q_D : vazão de dessorvente (m^3/s);

Q_R : vazão de refinado (m^3/s);

Q_X : vazão de extrato (m^3/s).

Contudo, pelos perfis de concentração em função do comprimento encontrados na literatura, observa-se que, matematicamente, nem sempre ocorre a condição de derivada nula em $z = L_j$. Assim, as condições de contorno que estão sendo propostas neste trabalho para a variável concentração estão representadas nas equações 32 e 33. Estas são aplicáveis nas interfaces das zonas e consistem no estabelecimento da continuidade da variável e no balanço de fluxos.

$$v_{j-1} c_{ij-1} - D_{Lj-1} \frac{\partial c_{ij-1}}{\partial z} \pm \frac{Q_{\text{alimentação/retirada}}}{\varepsilon A} c_{\text{alimentação/retirada}} = v_j c_{ij} - D_{Lj} \frac{\partial c_{ij}}{\partial z} \quad (32)$$

$$c_{ij-1} = c_{ij} \quad (33)$$

onde

$Q_{\text{alimentação/retirada}}$: é uma forma genérica de se representar vazões de alimentação e retirada da coluna;

$c_{\text{alimentação/retirada}}$: concentração da corrente que entra ou sai da coluna;

A velocidade v_j em cada zona é calculada por:

$$v_j = \frac{Q_j}{\varepsilon A} \quad (34)$$

Deste modo, as equações de balanços nos nós que conectam as zonas, equações 24 a 31, não são mais necessárias, pois estes balanços já estão incluídos nas equações 32 e 33.

3.2. Variáveis de Desempenho

Como o objetivo da unidade é a separação de pX de alta pureza, com rendimento elevado e baixo consumo de dessorvente, que representa indiretamente baixo consumo de energia, os parâmetros de performance que devem ser acompanhados na unidade são os descritos a seguir.

- Pureza (%) do pX na corrente de extrato:

$$\text{Pur}_{\text{pX}} = \frac{c_X^{\text{PX}}}{c_X^{\text{PX}} + c_X^{\text{MX}} + c_X^{\text{OX}} + c_X^{\text{EB}}} 100 \quad (35)$$

- Recuperação (%) de pX na unidade

Para substâncias de alto valor agregado, onde o custo de obtenção da mistura a ser purificada é alto, esta variável se torna tão importante quanto a pureza.

$$\text{Rec}_{\text{pX}} = \frac{c_X^{\text{PX}} Q_E}{c_F^{\text{PX}} Q_F} 100 \quad (36)$$

- Consumo de dessorvente (m^3 de dessorvente / kg de pX produzido):

Esta variável está diretamente relacionada ao consumo de energia na unidade, para a separação do solvente das correntes de extrato e refinado.

$$\text{Cons}_{\text{Des}} = \frac{Q_D}{c_X^{pX} Q_X} 100 \quad (37)$$

- Produtividade (kg/h de pX produzido/ m^3 de adsorvente):

Do ponto de vista econômico, este parâmetro tem grande importância, pois está diretamente relacionado com o investimento inicial da unidade e os custos com troca de inventário.

$$\text{Prod}_{\text{PX}} = \frac{c_X^{pX} Q_X}{V_{ads}} 100 \quad (38)$$

3.3. Adimensionamento

Foi utilizado neste trabalho o adimensionamento proposto por Kurup *et al.* [36].

$$\tau = \frac{t}{t_s}, \quad x = \frac{z}{L_{leito}}, \quad y = \frac{c}{c_{max}} \quad e \quad w = \frac{q}{q_{max}}$$

em que

t_s : tempo de troca (s);

L_{leito} : comprimento de um leito (m);

c_{max} : concentração do dessorvente puro (kg/m^3);

q_{max} : concentração de equilíbrio de adsorção do dessorvente puro (kg/kg);

As equações 14 e 20, expressas com as novas variáveis são, respectivamente:

$$\frac{\partial y_{ij}}{\partial \tau} + \eta \frac{\partial w_{ij}}{\partial \tau} = \frac{\beta_j}{Pe_j} \frac{\partial^2 y_{ij}}{\partial x^2} - \beta_j \frac{\partial y_{ij}}{\partial x} + \eta \frac{\partial w_{ij}}{\partial x} \quad (39)$$

$$\frac{\partial w_{ij}}{\partial \tau} = \frac{\partial w_{ij}}{\partial x} + St_j (w_{ij}^* - w_{ij}) \quad (40)$$

onde

$$\eta = \frac{q_{max}}{c_{max}} \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \rho_p \quad (41)$$

$$\beta_j = \frac{v_j}{u_s} \quad (42)$$

$$Pe_j = \frac{v_j L_{leito}}{D_{Lj}} \quad (43)$$

$$St_j = k_i t_s \quad (44)$$

Condição inicial:

$$em \tau = 0 \quad y_{ij} = y_d \quad e \quad w_{ij} = q_{ij}^*(c_d) / q_{max} \quad (45)$$

As condições de contorno relativas à formulação tradicional associadas às equações 39 e 40 são:

$$em x = 0 \quad y_{ij}^{entra} = y_{ij} - \frac{1}{Pe_j} \frac{\partial y_{ij}}{\partial x} \quad (46)$$

$$em x = \frac{L_j}{L_c} \quad \frac{\partial y_{ij}}{\partial x} = 0 \quad e \quad w_{ij} = w_{ij+1}^{entra} \quad (47)$$

E as condições de contorno propostas neste trabalho:

$$\frac{v_{j-1} y_{ij-1}}{v_1} - \frac{1}{Pe_1} \frac{\partial y_{ij-1}}{\partial x} \pm \frac{Q_{alimentação/retirada}}{\epsilon A v_1} y_{alimentação/retirada} = \frac{v_j y_{ij}}{v_1} - \frac{1}{Pe_1} \frac{\partial y_{ij}}{\partial x} \quad (48)$$

$$y_{ij-1} = y_{ij} \quad (49)$$

3.4. Solução do Modelo

As equações obtidas através da modelagem descrita, com as hipóteses consideradas, levam a um sistema de equações algébricas e diferenciais parciais, o qual passa por uma discretização na variável espacial, sendo reduzido a um conjunto de equações algébricas e diferenciais ordinárias no tempo (método das linhas). Para a discretização da variável espacial, alguns métodos podem ser usados, como o método dos elementos finitos [63,64], diferenças finitas [65,66], volumes finitos [67,23] e colocação ortogonal em elementos finitos [36,13].

Neste trabalho, a discretização do modelo representado pelas equações 39 e 40 e as correspondentes condições de contorno, foi feita pelo método da colocação ortogonal em elementos finitos (OCFE), que é uma variação do método da colocação ortogonal, que oferece melhores resultados em problemas em que a variação de perfil é brusca [68].

Deste modo, as EDP's do modelo do LMV foram reduzidas a um conjunto de equações algébrico-diferenciais através do método OCFE, que foi solucionado utilizando-se o código computacional DASSLC (*Differential Algebraic System Solver em C*) [69, 70].

No Anexo I deste trabalho é apresentado um passo a passo detalhado do método numérico utilizado na solução do problema.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

O objetivo deste trabalho consiste em se investigar o problema da modelagem do LMS, através da discussão das condições de contorno, avaliando-se o efeito que a formulação adotada tem sobre o resultado do problema.

A formulação tradicional foi aplicada inicialmente a um problema bastante citado na literatura, que consiste na separação cromatográfica dos enantiômeros do binaftol, reportada por Pais *et al.* [27].

Segue na Figura 12, a comparação dos resultados obtidos. O erro percentual entre a pureza do extrato e refinado obtidos neste trabalho (97,2 % e 98,6 %) e os relatados por Pais *et al.* foi menor que 0,75%.

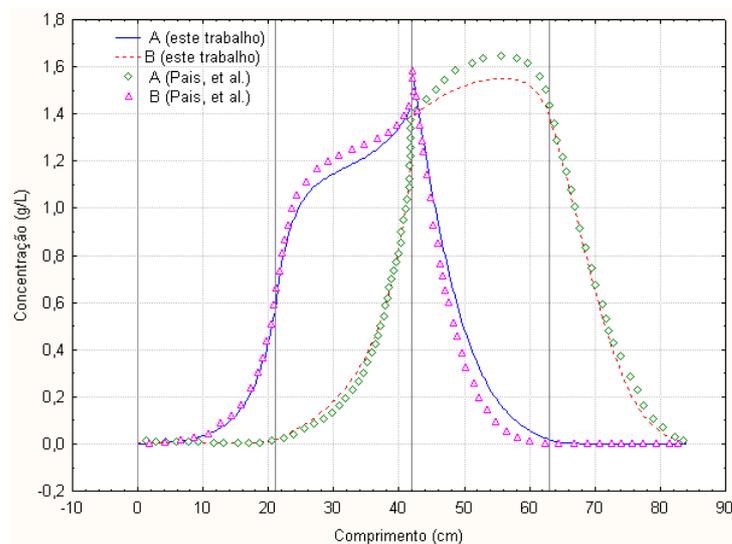


Figura 12: Perfil de concentração - separação dos isômeros do binaftol (A – enantiômero mais retido, B – enantiômero menos retido; entrada de dessorvente: 0 cm, retirada de extrato: 21 cm, entrada da carga: 42 cm, retirada do refinado: 63 cm).

Em seguida, a formulação tradicional foi utilizada no estudo de caso que é objeto desta tese: a separação de p-xileno de uma mistura de isômeros aromáticos. Os dados usados foram retiradas do trabalho de Minceva [13], e representam valores associados a

operação em escala industrial. As condições do problema de purificação de p-xileno estão descritas abaixo, com todas as informações necessárias para a sua reprodução.

Objetivo: Purificar p-xileno com pureza mínima de 99% e recuperação mínima de 98%.

Considerações:

- Dessorvente: p-dietilbenzeno. Foi considerada a hipótese de densidade constante da mistura, independente de sua composição e como o dessorvente é a substância que está em maior quantidade no meio, a massa específica considerada foi a própria massa específica do p-dietilbenzeno: $724 \text{ kg} / \text{m}^3$.
- Os dados de equilíbrio para o p-xileno, o-xileno e etilbenzeno em zeólita do tipo faujasita modificada com bário foram os determinados experimentalmente por Gomes *et al.* [40]. Os parâmetros de adsorção para o m-xileno são similares ao do o-xileno para estes tipos de zeólitas. O tipo de isoterma utilizado foi a isoterma de Langmuir multicomponente.

Tabela 5: Parâmetros da isoterma de Langmuir multicomponente utilizados [40].

Componente	$K_i \text{ (m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}\text{)}$	$q_{mi} \text{ (kg}_{\text{solute}} \cdot \text{kg}^{-1}_{\text{adsorvente}}\text{)}$
p-xileno	1,9409	0,1024
m-xileno	0,8884	0,0917
o-xileno	0,8884	0,0917
etilbenzeno	1,0263	0,0966
p-dietilbenzeno	1,2000	0,1010

Fase líquida, T = 180°C e P = 9 bar.

Dados da torre adsorvedora[14]:

- Número de leitos: 24
- Porosidade do leito: 0,39
- Comprimento de um leito: 1,135 m
- Diâmetro de cada leito: 4,117 m
- Configuração dos leitos: 6 – 9 – 6 – 3 (respectivamente: zonas 1 – 2 – 3 – 4)
- Massa específica da partícula adsorvente: $\rho = 1,39 \text{ g} / \text{cm}^3$
- Diâmetro da partícula adsorvente: 0,092 cm.

Condições de operação [14]:

- Composição da carga: 23,6% (pX), 49,7% (mX), 12,7% (oX) e 14% (eB).
- Tempo de troca: 1,1 min
- Vazão de carga: $Q_F = 87,0 \text{ m}^3/\text{h}$
- Vazão de extrato: $Q_X = 99,0 \text{ m}^3/\text{h}$
- Vazão de refinado: $Q_R = 161,4 \text{ m}^3/\text{h}$
- Vazão de dessorvente: $Q_D = 173,4 \text{ m}^3/\text{h}$
- Vazão da fase líquida na zona 1 (LMS): $Q_I = 496,8 \text{ m}^3/\text{h}$

Parâmetros:

- $Pe_1 = 2000$;
- $k = 2 \text{ min}^{-1}$;

Após a discretização da variável espacial, o problema resultante é um sistema de equações algébrico-diferenciais ordinárias. As equações algébricas foram agrupadas em um sistema de equações, cuja solução fornece os valores das variáveis nas fronteiras das zonas e dos elementos finitos. As equações diferenciais ordinárias foram resolvidas nos pontos internos de colocação, sendo o número de equações ordinárias de $NE = 2 * C * n * (NEF_1 + NEF_2 + NEF_3 + NEF_4) + 4 * C$, em que NEF_j é o número de elementos finitos da zona j .

Na Figura 13 é apresentado o perfil de velocidade da coluna absorvedora e, nas Figuras 14 e 15, estão apresentadas as evoluções dos perfis de concentração na fase fluida e na fase adsorvida para cada um dos componentes presentes, para diferentes instantes de tempo. O estado estacionário foi obtido após 384 tempos de troca, ou seja, o equivalente a 422,4 minutos. Para a determinação do estado estacionário o critério utilizado foi considerar erro relativo do balanço material inferior a 1%.

As posições de entrada e saída das correntes são as seguintes: dessorvente – 0,000 m, extrato – 6,810 m, carga – 17,025 m, refinado 23,835 m.

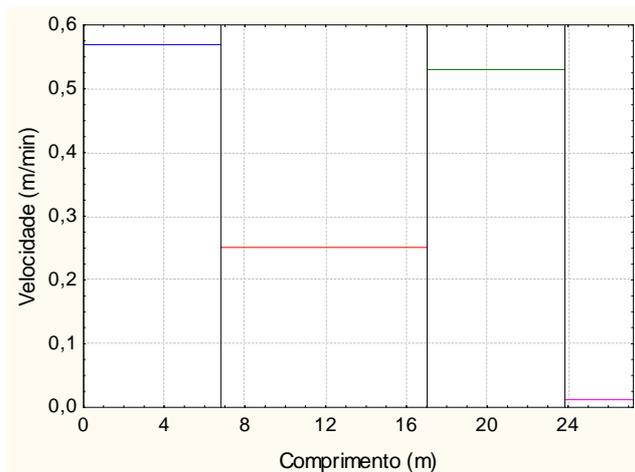


Figura 13: Perfil de velocidade da coluna absorvedora.

Analisando-se as Figuras 14 e 15, pode-se verificar as seguintes ocorrências:

(a) Na Figura 15, observando-a na direção do movimento do sólido, no momento em que o sólido entra na zona de adsorção, ocorre um rápido aumento da concentração adsorvida do mX, oX e eB e pX e, conseqüentemente, na fase líquida (Figura 14 – observando-a na direção do movimento do líquido) observa-se a redução da concentração destes componentes. Como a concentração do pX no final da fase fluida já é mais baixa que a dos demais, a sua redução de concentração não é tão acentuada quanto a observada para o mX, oX e eB.

(b) Ainda na zona de adsorção, observa-se que, após o aumento indicado acima das concentrações adsorvidas, ocorre uma redução da concentração adsorvida dos componentes menos adsorvidos (mX, oX e eB), e o crescente aumento da concentração do p-xileno adsorvido, uma vez que este componente possui maior afinidade pelo sólido. Na Figura 14, isso se reflete em um aumento da concentração dos componentes menos adsorvidos na fase líquida, e uma redução da concentração do pX nesta fase.

(c) Na zona de purificação, o mX, oX, e eB ainda presentes no sólido são dessorvidos, dando lugar a um aumento da concentração do pX adsorvido). Concomitantemente, observa-se o aumento da concentração do mX, oX e eB na fase fluida e redução do pX.

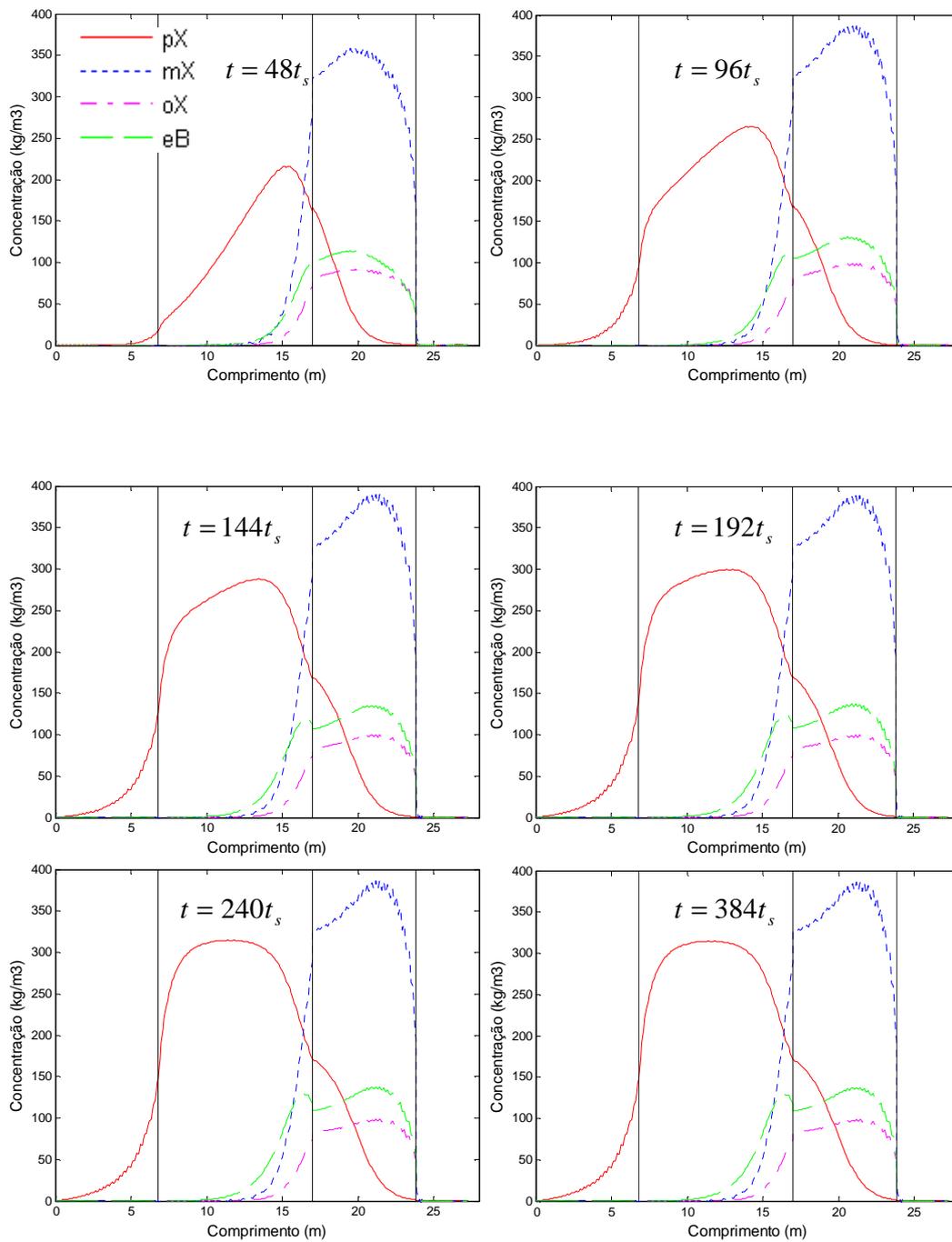


Figura 14: Perfis de concentração na fase líquida ao longo do comprimento para diferentes instantes de tempo.

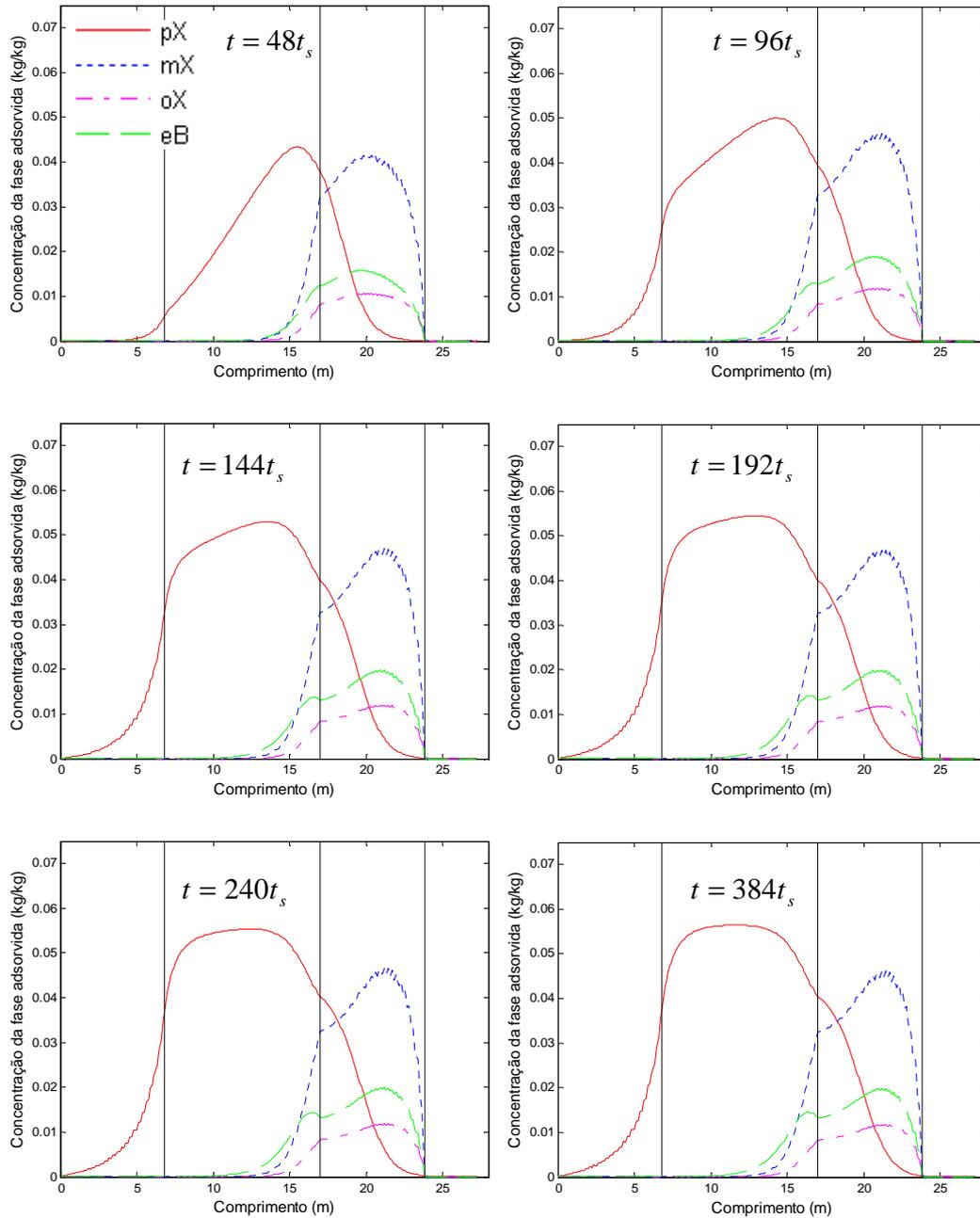


Figura 15: Perfis de concentração da fase adsorvida ao longo do comprimento para diferentes instantes de tempo.

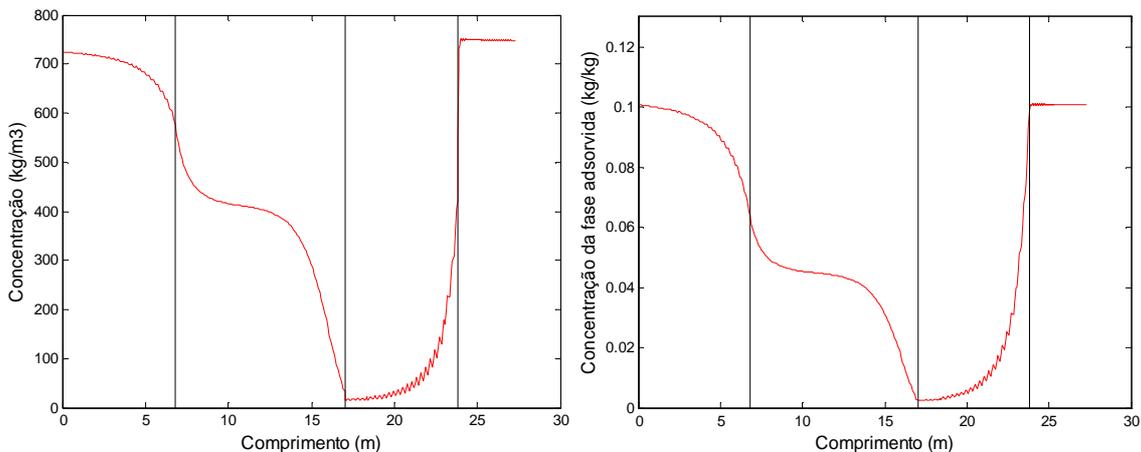


Figura 16: (a) Perfil de concentração do dessorvente na fase líquida ao longo do comprimento no estado estacionário. (b) Perfil de concentração da fase adsorvida do dessorvente ao longo do comprimento no estado estacionário.

(d) A queda da concentração de pX adsorvido (Figura 15) e aumento de concentração de pX na fase fluida), no final da zona de purificação, é atribuída à concorrência com o dessorvente pelo adsorvente.

(e) Na zona de adsorção, observa-se a redução da concentração adsorvida de pX (Figura 15) e aumento da concentração de pX na fase líquida), por conta da adição do dessorvente a esta zona.

Nestes gráficos, observa-se que ao longo do tempo, o perfil de concentração do p-xileno se aproxima mais do ponto de retirada de extrato e o dos componentes menos adsorvidos se aproxima do ponto de retirada de refinado. Conforme discutido, este comportamento possibilita a separação dos componentes. Além disso, foram determinados também os parâmetros de performance da unidade, os quais estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6: Parâmetros de desempenho do teste inicial

Parâmetro de desempenho	
Pureza (%)	99,98
Recuperação (%)	98,70
Produtividade ($\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-3}$)	65,70
Consumo de dessorvente ($\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$)	0,0119

Os resultados apresentados usando a formulação tradicional estão de acordo com o objetivo industrial do processo, que requer pureza maior que 99% e recuperação maior que 98%. Os perfis obtidos ao longo do comprimento seguem o comportamento físico esperado para este processo, conforme apresentado na discussão acima e, além disso, os resultados obtidos estão de acordo com os resultados reportados nos testes desenvolvidos por MINCEVA *et al.* [13,39], sendo que a diferença nos parâmetros de performance apresentados na Tabela 6 foi menor que 0,5%.

A seguir, foram feitos testes para diferentes números de Pe, usando a formulação tradicional, e mantendo-se os demais valores de parâmetros e variáveis. De acordo com os gráficos da Figura 17, a mudança do Pe não afetou o perfil de concentração. Para uma mudança significativa de número de Pe (de 2000 para 200), o máximo desvio absoluto verificado nas concentrações de saída do sistema foi menor que 0,10. Segue ainda a comparação nos parâmetros de performance, na Tabela 7. Este comportamento de certa forma era esperado, já que estes valores de Pe são elevados, o que caracteriza o problema em questão como puramente advectivo (efeitos difusivos são pouco significativos).

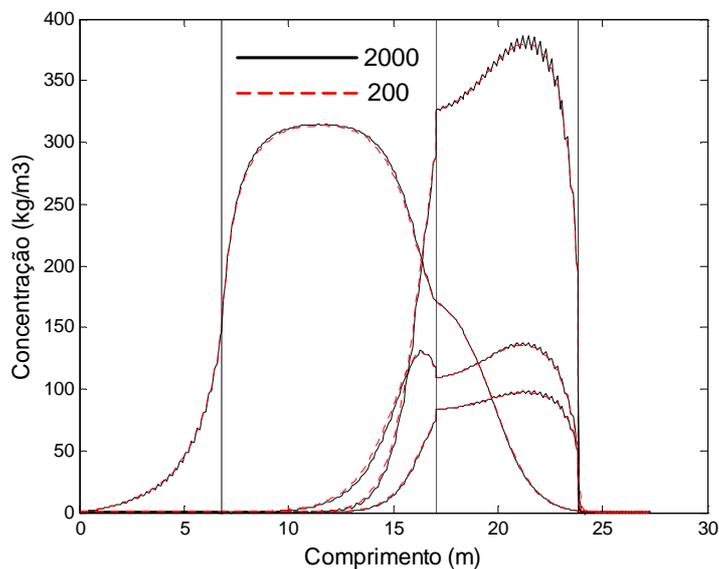


Figura 17: Comparação do perfil de concentração no estado estacionário para $Pe = 2000$ e $Pe = 200$.

Tabela 7: Parâmetros de desempenho para diferentes números de Peclet.

Parâmetros de desempenho	Pe = 2000	Pe = 200
Pureza (%)	99,97	99,98
Recuperação (%)	98,70	98,55
Produtividade (kg.h ⁻¹ .m ⁻³)	65,70	65,66
Consumo de dessorvente (m ³ .kg ⁻¹)	0,0119	0,0120

Desta forma, para sistemas advectivos (altos números de Peclet), a formulação simplificada do problema, apresentada nas Equações 50 a 57, pode ser aplicada, já que ela não considera efeitos difusivos, e portanto, não requer a condição de contorno em $z = L_j$, a qual será motivo de discussão mais adiante. Os resultados da solução do problema usando esta formulação simplificada (sem efeitos difusivos) estão apresentados na Figura 18.

$$\frac{\partial y_{ij}}{\partial \tau} + \eta \frac{\partial w_{ij}}{\partial \tau} = -\beta_j \frac{\partial y_{ij}}{\partial x} + \eta \frac{\partial w_{ij}}{\partial x} \quad (50)$$

$$\frac{\partial w_{ij}}{\partial \tau} = \frac{\partial w_{ij}}{\partial x} + St_j (w_{ij}^* - w_{ij}) \quad (51)$$

$$\eta = \frac{q_{\max} (1 - \varepsilon)}{c_{\max} \varepsilon} \rho_p \quad (52)$$

$$\beta_j = \frac{v_j}{u_s} \quad (53)$$

$$St_j = k_i t_s \quad (54)$$

$$\text{em } \tau = 0 \quad y_{ij} = y_d \quad e \quad w_{ij} = q_{ij}^*(c_d) / q_{\max} \quad (55)$$

$$\text{em } x = 0 \quad y_{ij}^{entra} = y_{ij} \quad (56)$$

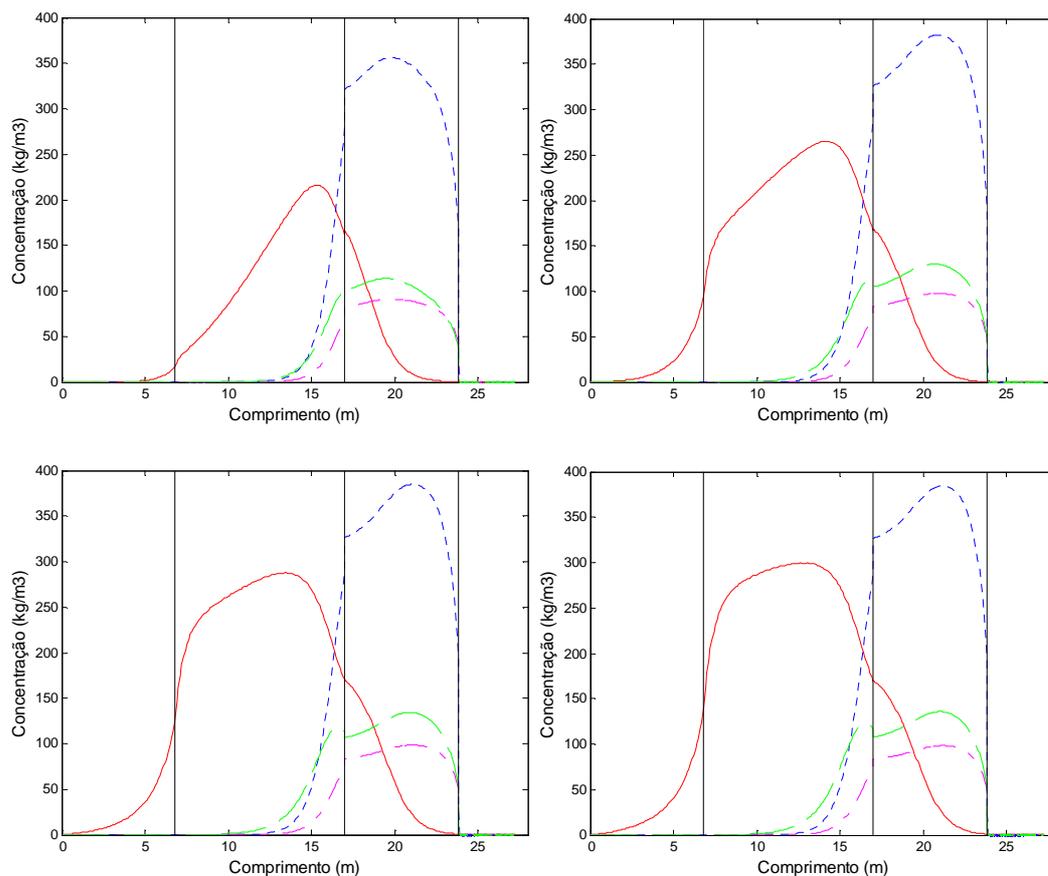
$$\text{em } z = \frac{L_j}{L_c} \quad w_{ij} = w_{ij+1}^{entra} \quad (57)$$

A comparação dos resultados para perfis no estado estacionário e parâmetros de performance entre a formulação tradicional (com efeitos difusivos) e a formulação simplificada (sem efeitos difusivos) estão apresentados na Figura 28 e Tabela 8. Como

pode ser verificado, praticamente não foram observadas diferenças nos parâmetros de desempenho e, comparando-se as concentrações de saída, o maior desvio absoluto verificado foi menor que $2 \cdot 10^{-2}$. Pode-se verificar também que o resultado da formulação com as condições de contorno da literatura apresenta um perfil mais oscilatório, para uma mesma discretização utilizada. Este comportamento é resultado da instabilidade numérica causada pela condição de contorno de derivada nula na saída do leito. Isso não ocorre na formulação simplificada, já que nela não são considerados os efeitos difusivos.

Tabela 8: Comparação entre os parâmetros de performance.

	Com efeitos difusivos	Sem efeitos difusivos
Pureza (%)	99,85	99,91
Recuperação (%)	98,70	98,71
Produtividade ($\text{kg} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$)	65,66	65,69
Consumo de dessorvente ($\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$)	0,0119	0,0119



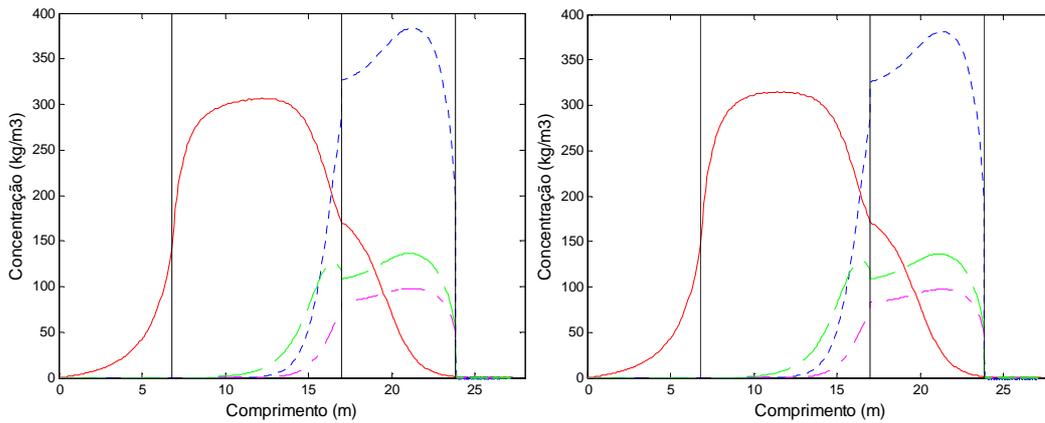


Figura 18: Perfis de concentração da fase líquida ao longo do comprimento para diferentes instantes de tempo.

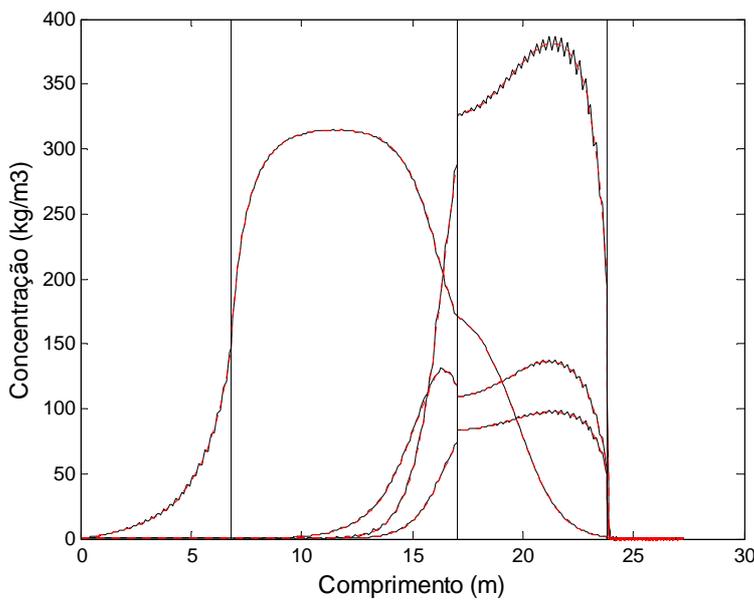


Figura 19: Comparação entre o perfil de concentração no estado estacionário obtido na formulação tradicional (linhas sólidas) e na formulação simplificada (linhas pontilhadas) para Pe elevado.

Como já mencionado, a formulação tradicional do problema encontrada na literatura é aquela com as condições de contorno apresentadas nas equações 22 e 23. No entanto, pode-se verificar através do perfil de concentração obtido na Figura 14, que nem todas as zonas têm derivadas nulas ao final. Embora esta condição de contorno não seja

justificável fisicamente, na solução numérica, o efeito desta condição é reduzido quando se aumenta a discretização do domínio axial, para elevados números de Peclet.

Com o objetivo de investigar a desvantagem de usar a condição de contorno em $z = L_j$ como uma derivada nula na formulação comumente encontrada na literatura, estimativas dos valores de $\frac{\partial c_{ij}}{\partial z}$ no final de cada zona foram utilizados no lugar da derivada nula. Neste teste, as estimativas das derivadas em $z = L_j$ foram calculadas usando o perfil no estado estacionário obtido na formulação sem efeitos difusivos. A comparação entre as formulações com as derivadas calculadas e a tradicional está apresentada na Figura 20, para o estado estacionário.

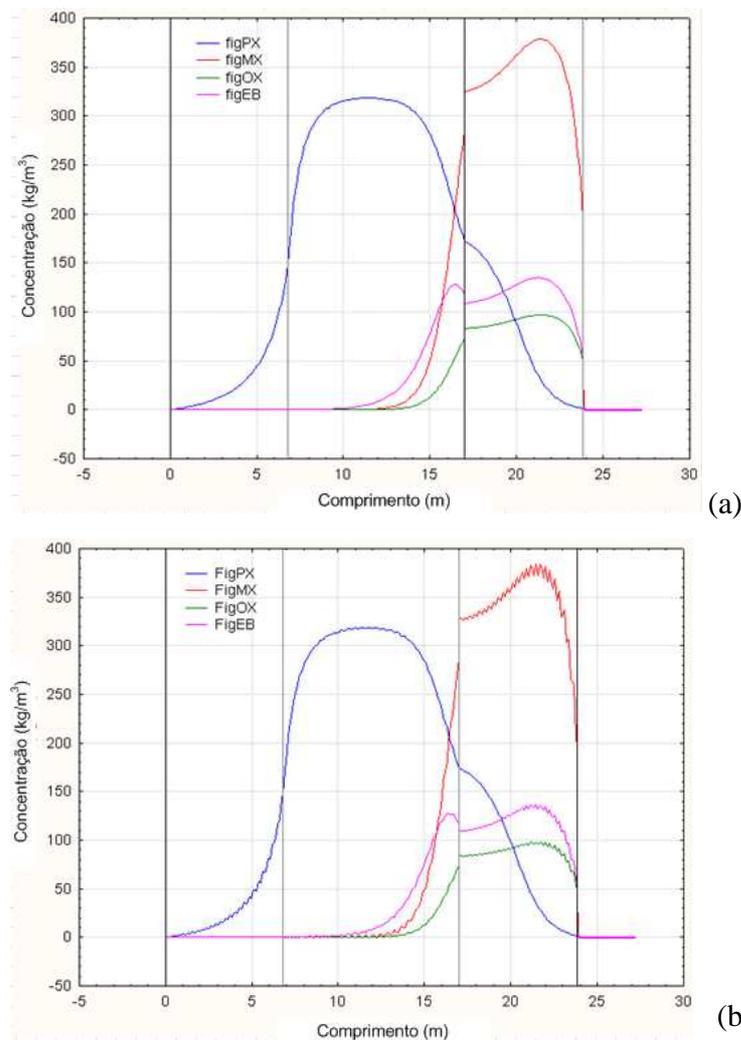


Figura 20: Comparação entre o perfil de concentração no estado estacionário: (a) formulação com derivadas calculadas em $z = L_j$; (b) formulação tradicional com derivadas nulas. Discretização das zonas = (50/50/50/150)

Pode ser observado que, no caso da condição de derivada nula, são introduzidas oscilações no perfil não observadas no caso com derivada calculada, para o mesmo grau de discretização. Portanto, usando a condição de contorno com a derivada nula, deve-se utilizar uma maior discretização com objetivo de se reduzir as oscilações do perfil.

Além do que foi observado a cerca da influência da condição de derivada nula sobre a oscilação do perfil obtido, também foi avaliado o comportamento da formulação tradicional para problemas com baixo número de Pe. Segue na Figura 21, o perfil obtido para o mesmo problema de purificação de p-xileno, utilizando-se um Pe fictício baixo (Pe = 2), no qual se pode verificar que a não consideração dos efeitos difusivos na fronteira leva a ocorrência de descontinuidades no perfil.

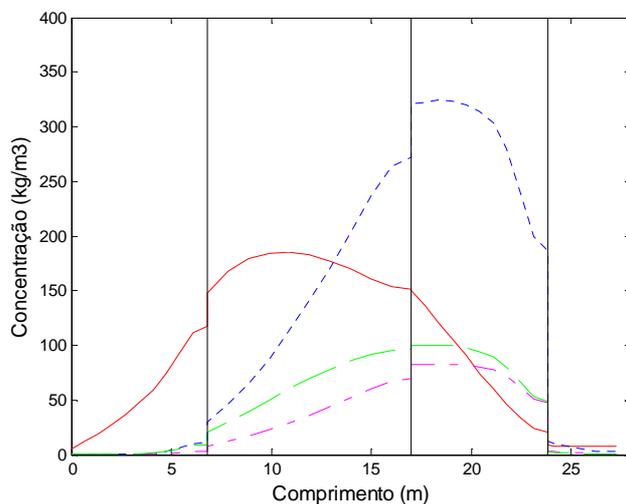


Figura 21: Perfil de concentração no estado estacionário (Pe = 2, NEF_j = 5)

Na sequência, o problema original da purificação do p-xileno foi então solucionado usando a formulação com as condições de contorno propostas nas equações 32 e 33. Como o problema original tem um número de Peclet muito elevado (Pe = 2000), para se evitar instabilidade numérica na solução, foi necessário aumentar o refinamento da discretização nas regiões próximas ao final da zona 2 e ao final da zona 3. Os resultados obtidos estão representados na Figura 22, e na Figura 23 estão as duas soluções – formulação tradicional e formulação com as condições de contorno propostas. As diferenças obtidas, comparando-se as concentrações de saída foram menores que $5 \cdot 10^{-2}$. Assim, para altos valores de Pe, a

modelagem com as condições de contorno propostas proporciona resultados equivalentes ao que se obtinha usando a formulação tradicional.

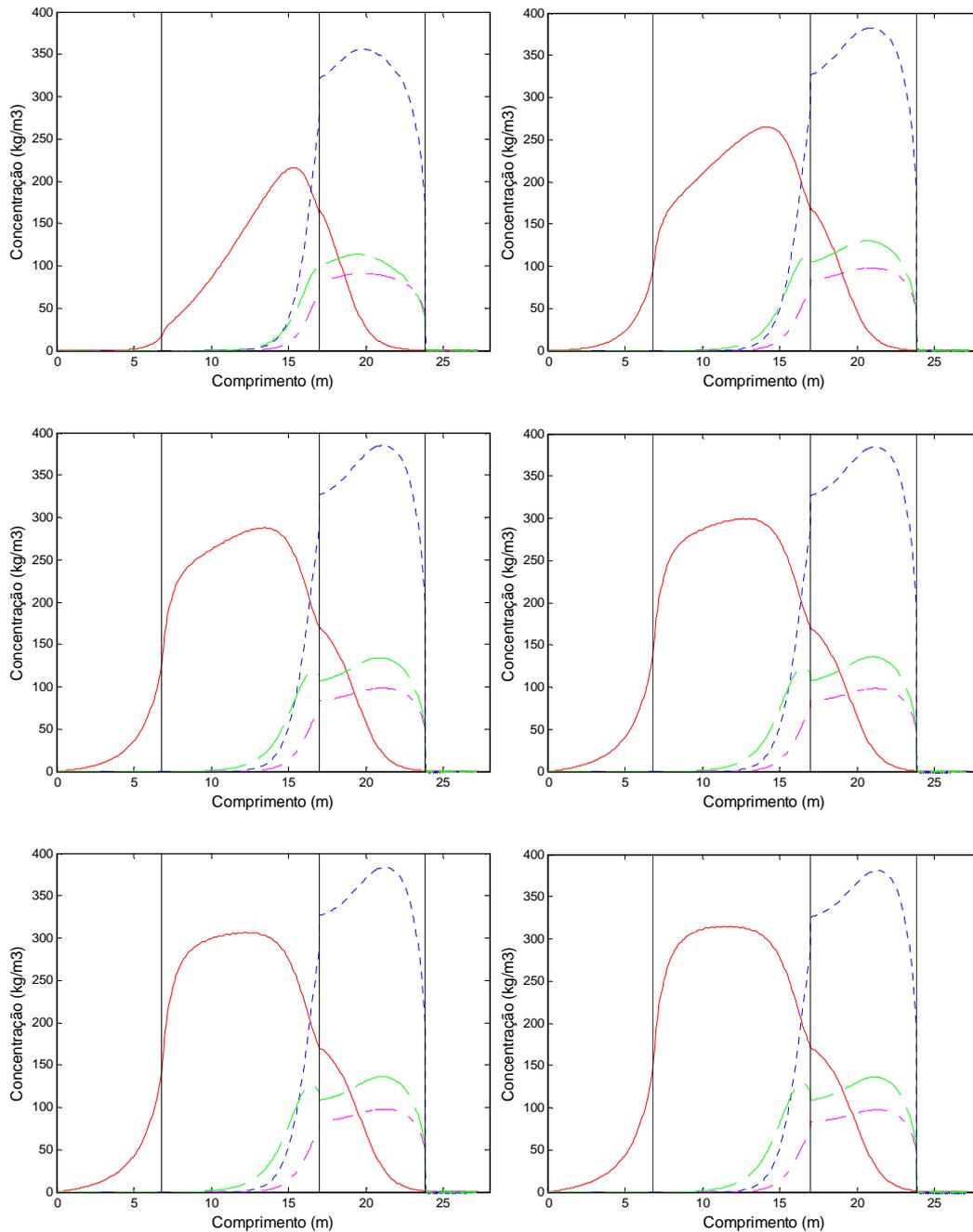


Figura 22: Perfis de concentração ao longo do comprimento para diferentes instantes de tempo – formulação com as condições de contorno propostas. Discretização utilizada: [100 50 250 50 100 50]

Para o problema com baixo valor de Pe , cujo resultado com a formulação tradicional está representado na Figura 21, foi obtido o resultado apresentado na Figura 24, e a comparação entre formulação tradicional e a formulação com as condições propostas está representado na Figura 25.

A diferença entre as condições de contorno propostas neste trabalho para as condições da literatura, é que na abordagem deste trabalho está sendo considerada a interação de um leito com o anterior, ao se considerar o balanço de fluxos, e isso fica mais evidente nos resultados quando os efeitos difusivos tornam-se mais significativos. Cabe ainda ressaltar que este trabalho considerou uma abordagem simplificada, levando em consideração que os leitos têm comunicação física direta. Mas caso fosse considerada a existência de um sistema intermediário comunicando os leitos (como válvulas e tubulações), este sistema deveria ser modelado, e as condições de contornos utilizadas na interface leito-sistema intermediário seriam as mesmas, ou seja, o estabelecimento do balanço de fluxos e da continuidade da variável. Deste modo, utilizando estas condições de contorno, pode-se chegar a uma formulação genérica aplicável a qualquer faixa de número de Peclet.

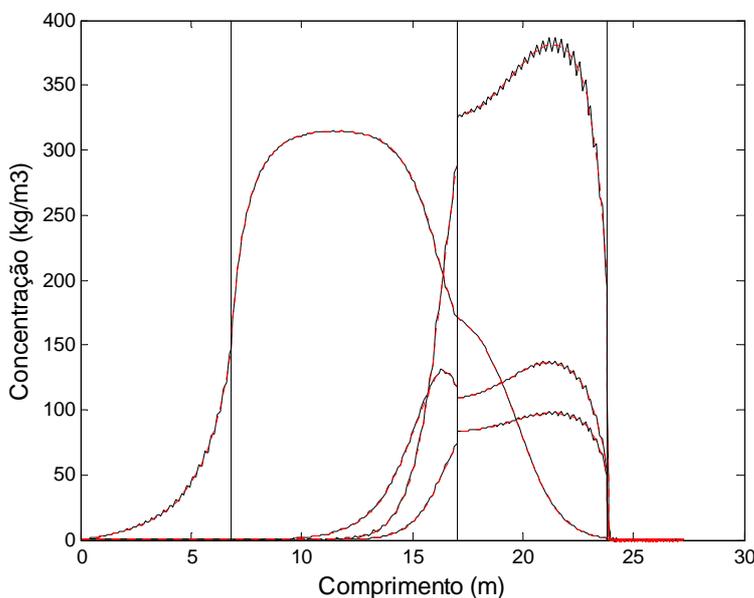


Figura 23: Comparação entre os perfis de concentração obtidos com a formulação tradicional (linhas sólidas) e com a formulação com as condições de contorno propostas (linhas pontilhadas).

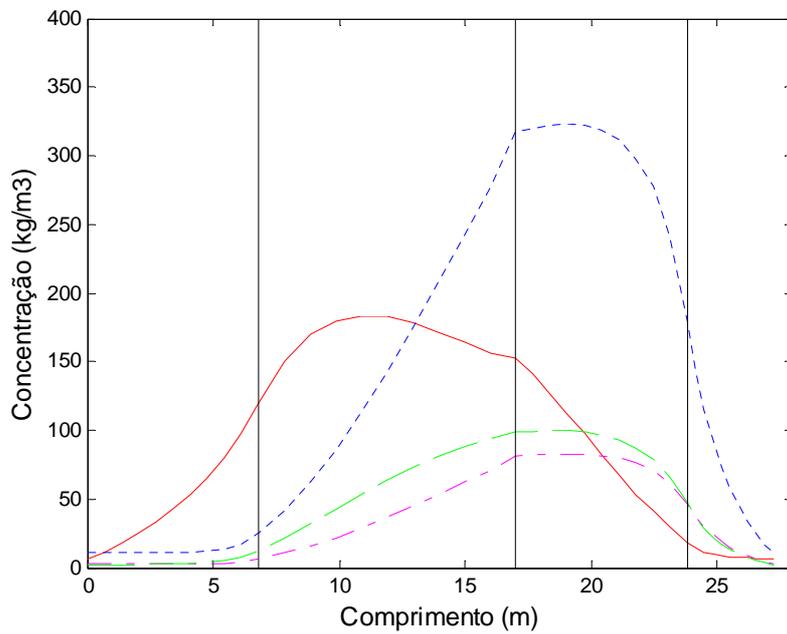


Figura 24: Perfil de concentração no estado estacionário ($Pe = 2$, $NEF = 5$) para a formulação proposta.

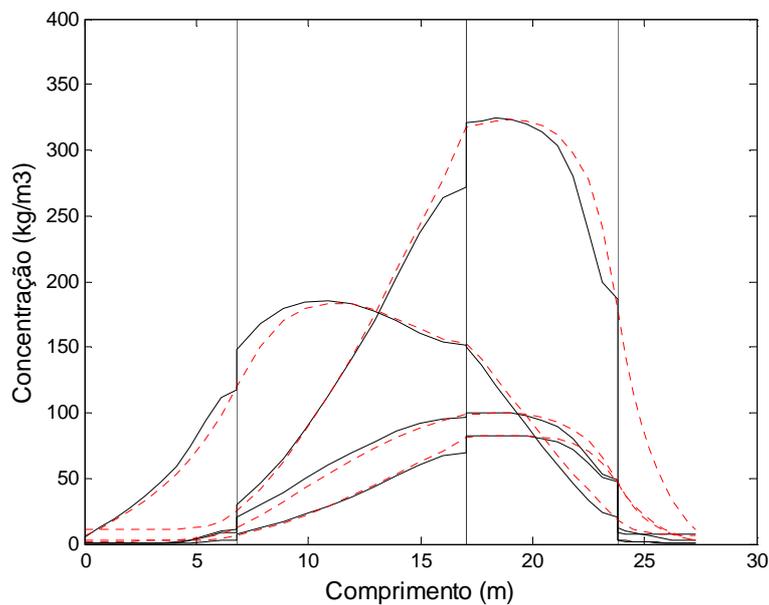


Figura 25: Comparação entre perfis ($Pe = 2$) – formulação tradicional (linhas sólidas) e formulação com as condições de contorno propostas (linhas tracejadas).

Para o problema com valor de Pe igual a 20, embora não tenham sido observadas as diferenças significativas verificadas para o valor de Pe igual a 2, ainda foram detectadas diferenças de resultados, conforme pode ser verificado na Figura 26, onde é apresentada a comparação entre a formulação tradicional e a formulação com as condições propostas.

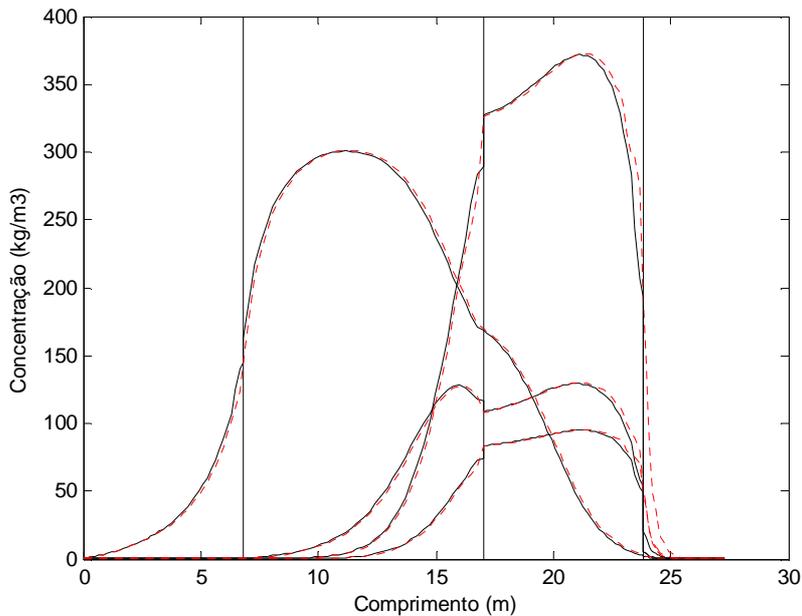


Figura 26: Comparação entre perfis ($Pe = 20$) – formulação tradicional (linhas sólidas) e formulação com as condições de contorno propostas (linhas tracejadas).

Segue ainda na Figura 27, uma comparação que ilustra a influência do Pe no perfil obtido, em que pode-se observar o espalhamento do perfil ao se reduzir o número de Peclet.

Por fim, concluindo-se o estudo de caso de purificação de p-xileno, foi também avaliada a influência do tempo de troca nos parâmetros pureza e recuperação. De acordo com a Figura 28, na faixa entre 1,1 a 1,25 min, em que os valores de pureza estão acima de 99%, a recuperação cai rapidamente, sendo muito estreita a faixa na qual pureza e recuperação estão com valores próximos a 100% (66 a 72 s). Fato este que mostra a necessidade de operação desta unidade com rígido controle dos valores de vazão, e tempos de troca.

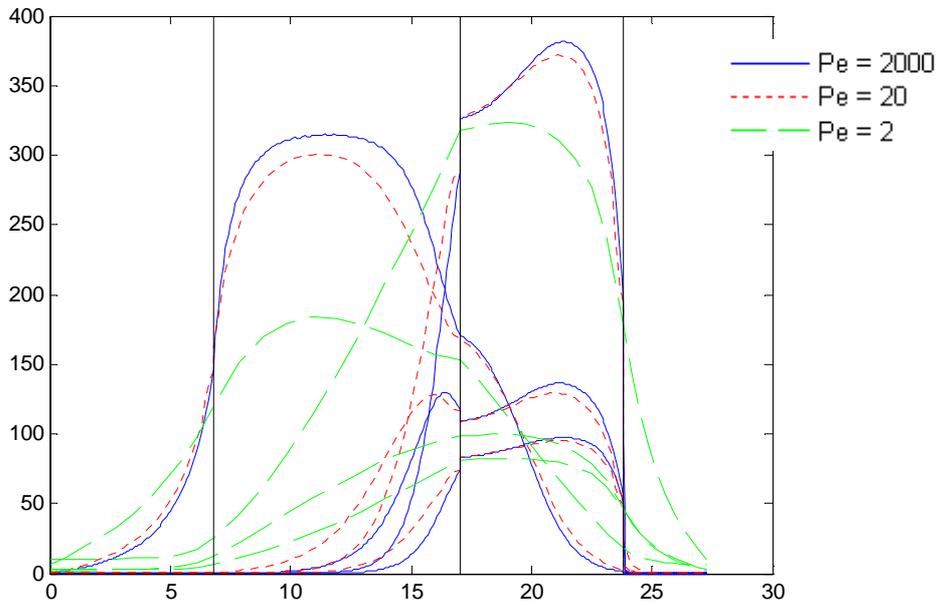


Figura 27: Perfis para diferentes números de Pe (formulação com as novas condições propostas).

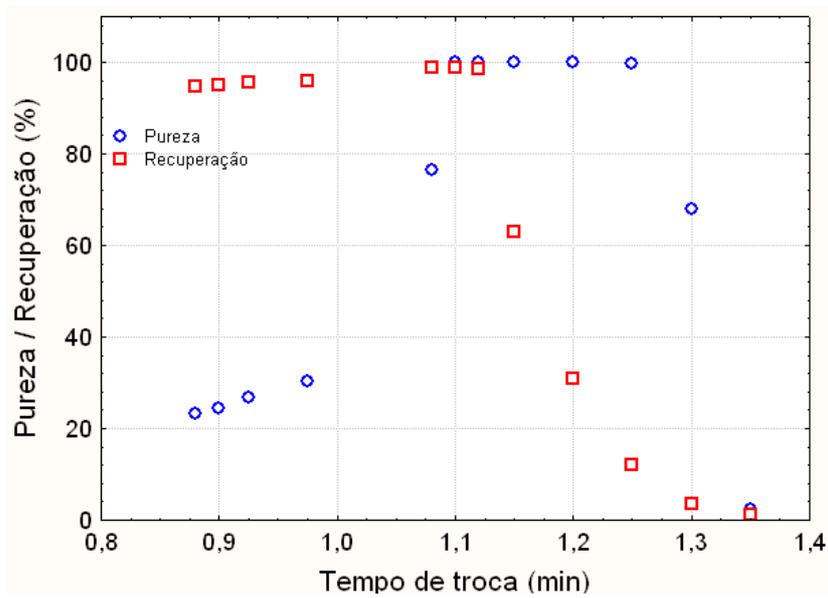


Figura 28: Influência do tempo de troca nos parâmetros pureza e recuperação.

5. CONCLUSÃO

Neste trabalho, o LMS foi investigado do ponto de vista da modelagem, sendo propostas novas condições de contorno na representação do modelo matemático.

A estratégia de modelagem escolhida foi a que aproxima o leito móvel simulado de um leito móvel contracorrente verdadeiro. Além disso, o modelo considerou escoamento *plug flow* com dispersão axial para a fase líquida e escoamento *plug flow* para a fase sólida, modelo LDF (*linear driving force*) para a taxa de transferência de massa intrapartícula e no filme e equilíbrio de adsorção multicomponente descrito pela isoterma de Langmuir. O conjunto de equações obtido consistiu em um sistema de equações diferenciais parciais (EDPs) e algébricas. As EDPs foram discretizadas no domínio axial usando o método da colocação ortogonal em elementos finitos (OCFE), e o sistema de equação algébrico-diferencial resultante foi resolvido utilizando a sub-rotina DASSLC.

O estudo de caso utilizado foi a purificação de p-xileno de uma mistura de isômeros aromáticos, dada a atual importância do p-xileno no cenário nacional. O p-xileno é a principal matéria prima para a produção da resina PET, cuja demanda de mercado vem crescendo nos últimos anos.

Com base nas análises apresentadas no capítulo dos resultados, foi mostrado que:

- os resultados obtidos com a simulação estão de acordo com os resultados relatados na literatura e de acordo com o que é esperado em termos de desempenho desta unidade.
- para elevados números de Pe , a formulação simplificada (sem efeitos difusivos) fornece resultados satisfatórios na solução dos problemas, é de mais fácil implementação e exige menor custo computacional.
- o uso da condição de contorno da formulação tradicional, implica em oscilações no perfil obtido para elevados números de Peclet, que só são eliminadas aumentando-se a discretização do domínio axial.

- a formulação com as condições de contorno propostas neste trabalho se aplica bem em regiões de elevados números de Pe e em regiões de baixo número de Pe, onde a formulação tradicional se mostra mais limitada por não contemplar a interação de um leito com o outro ou com algum tipo de sistema intermediário de comunicação entre leitos.

Como sugestões para próximos estudos sugere-se: a otimização da discretização das zonas, de modo que regiões com alteração mais brusca de perfil fiquem com uma discretização mais refinada; o uso deste modelo para estudos de projeto e otimização, que use uma função objetivo que maximizar/minimizar um ou mais dos parâmetros de desempenho; a utilização do tempo de ciclo como variável de otimização; a utilização do programa desenvolvido para avaliação da adequabilidade da abordagem LMV de modelagem com a redução do número de leitos para este estudo de caso.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] THOMAS, W. J., CRITTENDEN, B. **Adsorption Technology and Design**. 1 ed. Oxford, USA, Butterworth-Heinemann, 1998.
- [2] SANTANA, C. C., SILVA Jr., I. J., Azevedo, D., BARRETO JÚNIOR, A.G. “Adsorption in Simulated Moving Beds”. In: Michael C. Flickinger (ed). *Encyclopedia of Industrial Biotechnology, Bioprocess, Bioseparation, and Cell Technology*. Amsterdam, Wiley, 2010.
- [3] MINCEVA, M., PAIS, L. S., RODRIGUES, A. E. “Cyclic steady state of simulated moving bed processes for enantiomers separations”, **Chemical Engineering and Processing**, v. 42, pp; 93 – 104, 2003.
- [4] ARORA, S., DHALIWAL, S. S., KUKREJA, V. K. “Application of orthogonal collocation on finite elements for solving non-linear boundary value problems”, **Applied Mathematics and Computation**, v. 180, pp. 516 – 523, 2006.
- [5] WANTANACHAISANG, P., O’NEIL, K. *Capturing Opportunities for Para-xylene Production*. Disponível em: <<http://www.uop.com/wp-content/uploads/2010/12/UOP-aromatics-paraxylene-capture-paper1.pdf>> Acesso em: 14 jul. 2011.
- [6] FABRI, J., GRAESER, U., SIMO, T. A. “Xylenes”. In: Wiley (ed), *Wiley Critical Content – Petroleum Technology*, 2 ed., New Jersey, USA, John Wiley & Sons, 2007.
- [7] EMMRICH, G. *et al.* **Krupp Uhde Processes for Aromatics Recovery** . Trabalho apresentado no European Petrochemicals Technology Conference , 1, 1999, London.
- [8] LAPINSKI, M., BAIRD, L., JAMES, R. “Catalytic Reforming”. In: MEYERS, R. A. (ed.), *Handbook of Petroleum Refining Processes*. 3 ed., New York, USA, McGraw-Hill Handbooks, 2004.
- [9] JOHNSON, J. A. “Aromatics Complexes”. In: MEYERS, R. A. (ed), *Handbook of Petroleum Refining Processes*. 3 ed., pp. 2.3–2.11, New York, USA, McGraw-Hill, 2004.
- [10] RUIVO, D. S. “*Estudo das unidades de extração de aromáticos e de purificação de para-xileno em um complexo aromático*”. Monografia de conclusão do curso de pós graduação em engenharia de processamento de petróleo e gás, Universidade Estadual do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.
- [11] SWEENEY, W. A., BRYAN, P. F., “BTX Processing”. In: Wiley (ed.), *Wiley Critical Content – Petroleum Technology*, 1 ed., pp. 427–441, New Jersey, USA, John Wiley & Sons, 2007.

-
- [12] BOEPPLE, J. T. “Petrochemical Feedstocks”. In: Wiley (ed.), *Wiley Critical Content – Petroleum Technology*, v. 2, pp. 576–590, New Jersey, USA, John Wiley & Sons, 2007.
- [13] RUTHVEN, D. M., CHING, C. B., “Counter-current and simulated counter-current adsorption separation processes”, **Chemical Engineering Science**, v. 44, n. 5, pp. 1011–1038, 1989.
- [14] MINCEVA, M., 2004, *Separation/Isomerization of Xylenes by Simulated Moving Bed Technology*. Tese de DSc., Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal.
- [15] MOHAMEED, H. A., JDAYL, B. A., TAKROURI, K. “Separation of para-xylene from xylene mixture via crystallization”, **Chemical Engineering and Processing**, v. 46, pp. 25–36, 2007.
- [16] LIMA, R. M., GROSSMANN, I. E. *Optimal synthesis of p-xylene separation processes based on crystallization technology*. Disponível em:
<<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/aic.11666/pdf>> Acesso em 15 jul. 2011.
- [17] COMISSARIS, S. E. “UOP Parex Process”. In: MEYERS, R. A. (ed). *Handbook of Petroleum Refining Processes*. 3 ed., pp. 2.47–2.54, New York, USA, McGraw-Hill, 2004.
- [18] GTC Technology, *Paraxylene Recovery Technology - CrystPXSM*, Disponível em:
<<http://www.gtctech.com/petrochemical-technology/Paraxylene-Recovery-Technology/>>. Acesso em 15 jul. 2011.
- [19] RAULT, J. DUPRAZ, C., MONTECOT, F. “Alternative routes to paraxylene production”, **Petrochemical and gas processing**. pp. 123–129, 2004.
- [20] GOMIDE, R. **Operações Unitárias: operações de transferência de massa**. 1 ed., v.4, pp. 311–315, São Paulo, Dag Gráfica e Editora LTDA, 1988.
- [21] SUZUKI, M. **Adsorption Engineering**. Amsterdam, Nederland, Elsevier Science Publishers B. V., 1990.
- [22] MOISE, J. C., BELLAT, J. P., “Effect of preadsorbed water on the adsorption of p-xylene and m-xylene mixtures on BaX and BaY zeolites”, **Journal of Physical Chemistry**. v. 109, pp. 17239–17244, Jul. 2005.
- [23] CERUTTI, E. L. *Separação de compostos petroquímicos em unidades de Leito Móvel Simulado*. Dissertação de M.Sc. Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, Brasil. 2003.
- [24] JOHNSON, J. A., “UOP Sorbex – Family of technologies”. In: MEYERS, R. A. (ed). *Handbook of Petroleum Refining Processes*. 3 ed., pp. 10.29–10.35, New York, USA, McGraw-Hill, 2004.

-
- [25] deROSSET, A. J., NEUZIL, R.W., KOROUS, D.J. “Liquid Column Chromatography as a Predictive Tool for Continuous Countercurrent Adsorptive Separations”, **Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.**, v. 15 (2), pp. 261–266, 1976.
- [26] RAJENDRAN, A., PAREDES, G., MAZZOTTI, M., “Simulated moving bed chromatography for the separation of enantiomers”, **Journal of chromatography A**, v. 1216, pp. 709–738, 2009.
- [27] PAIS, L. S., LOUREIRO, J. M., RODRIGUES, A. E. “Modelling Strategies for Enantiomer Separation by SMB Chromatography”, **AIChE Journal**, v. 44, n. 3, pp. 561–569, Mar. 1998.
- [28] AXENS, *Eluxyl – Simulated countercurrent adsorption of paraxylene*. Disponível em:
<<http://www.axens.net/getfile.php?f=upload-secure%2Fdoccenter%2FEluxyl.pdf>> Acesso em 15 Jul. 2011.
- [29] TOUMI, A. *et al.*, “Efficient optimization of simulated moving bed processes”, **Chemical Engineering and Processing**, v. 46, pp. 1067 – 1084, 2007.
- [30] RUTHVEN, D. M., CHING, C. B., “Counter-current and simulated counter-current adsorption separation processes”, **Chemical Engineering Science**, v. 44, n. 5, pp. 1011–1038, 1989.
- [31] MAZZOTTI, M., BACIOCCHI, R., STORTI, G., MORBIDELLI, M. “Vapor-Phase SMB Adsorptive Separation of Linear/Nonlinear Paraffins”, **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 35, pp. 2313–2321, 1996.
- [32] LIM, Y., JORGENSEN, S. B., “A fast and accurate numerical method for solving simulated moving bed (SMB) chromatographic separation problems”, **Chemical Engineering Science**, v. 59, pp. 1931–1947, 2004.
- [33] STORTI, G., BACIOCCHI, R., MAZZOTTI, M., MORBIDELLI, M. “Design of Optimal Operating Conditions of Simulated Moving Bed Adsorptive Separation Units”, **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 34, pp. 288–301, 1995.
- [34] STORTI, G., MASI, M., PALUDETTO, R., MORBIDELLI, M., CARRÀ, S. “Adsorption Separation Processes: Countercurrent and Simulated Countercurrent Operations”, **Computers and Chemical Engineering**, v. 12, pp. 475–482, 1988.
- [35] LIM, Y., LEE, J., BHATIA, S. K., LIM, Y. S., HAN, C. “Improvement of para-Xylene SMB Process Performance on an Industrial Scale”, **Industrial and Chemical Research**, v. 49, pp. 3316–3327, 2010.
- [36] KURUP, A. S., HIDAJAT, K., RAY, A. K. “Optimal Operation of an Industrial-Scale Parex Process for the Recovery of p-Xylene from a Mixture of C8 Aromatics”, **Industrial and Chemical Research**, v. 44, pp. 5703–5714, 2005.

-
- [37] 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, pp. 41–50, 1999.
- [38] CHU, K. H., HASHIM, M. A., “Simulated countercurrent adsorption processes: a comparison of modelling strategies”, **The Chemical Engineering Journal**, v. 56, pp. 59–65, 1995.
- [39] GOMES, S. P., LEÃO, C. P., RODRIGUES, A. E., “Simulation of True Moving Bed Adsorptive Reactor: Detailed Particle Model and Linear Driving Force Approximations”, **Chemical Engineering Science**, v. 62, n. 4, pp. 1026–1041, 2006.
- [40] GOMES, P. S., MINCEVA, M., RODRIGUES, A. E. “Simulated moving bed technologies: old and new”, **Adsorption**, v. 12, pp. 375–392, 2006.
- [41] SANTACESARIA, E., MORBIDELLI, M., SERVIDA, A., STORTI, G., CARRÀ, S. “Separation of Xylenes on Y zeolites. 2. Breakthrough Curves and their interpretation”, **Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 21, pp. 446–451, 1982.
- [42] STORTI, G., SANTACESARIA, E., MORBIDELLI, M., CARRÀ, S. “Separation of Xylenes on Y zeolites in the vapour phase. 3. Choice of the suitable desorbent”, **Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 24, pp. 89–92, 1985.
- [43] MORBIDELLI, M., STORTI, G., CARRÀ, S. “Comparison of Adsorption Separation Processes in the Liquid and Vapor Phase. Application to the Xylene Isomer Mixture”, **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 25, pp. 89–95, 1986.
- [44] STORTI, G., MASI, M., PALUDETTO, R., MORBIDELLI, M., CARRÀ, S. “Adsorption Separation Processes: Countercurrent and Simulated Countercurrent Operations”, **Computers & Chemical Engineering**, v. 12, pp. 475–482, 1988.
- [45] HASHIMOTO, K., ADACHI, S., NOUJIMA, H., MARUYAMA, A., “Models for separation of glucose-fructose mixture using a simulated moving bed adsorber”, **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 16, pp. 400–406, 1983
- [46] CHING, C. B., RUTHVEN, D. M., “Separation of glucose and fructose by simulated counter-current adsorption”. **AIChE Symposium Series**, v. 81, n. 242, pp. 1–8, 1985.
- [47] CHING, C. B., RUTHVEN, D. M. “An experimental study of a simulated counter-current adsorption system-1. Isothermal steady state operation”, **Chemical Engineering Science**, v. 40, pp. 877–885, 1985.

-
- [48] STORTI, G., MASI, M., CARRÀ, S., MORBIDELLI, M., “Optimal design of multicomponent counter-current adsorption separation processes involving non-linear equilibria”. **Chemical Engineering Science**, v. 44, pp. 1329–1345, 1989.
- [49] STORTI, G., MAZZOTTI, M., MORBIDELLI, M., CARRÀ, S., “Robust Design of Binary Counter-Current Adsorption Separation Processes”, **AIChE Journal**, v. 39, pp. 471–492, 1993.
- [50] MIGLIORINI, C., MAZZOTTI, M., MORBIDELLI, M., “Design of Simulated Moving Bed Multicomponent Separations: Langmuir Systems”, **Separation and Purification Technology**, v. 20, pp. 79–96, 2000.
- [51] CHIANG, A. S. T., “Equilibrium Theory for Simulated Moving Bed Adsorption Processes”, **AIChE Journal**, v. 44, n. 11, pp. 2431–2441, 1998.
- [52] AZEVEDO, D.C., RODRIGUES, A. E., “Design of a Simulated Moving bed in the Presence of Mass-transfer Resistances”, **AIChE Journal**, v. 45, n. 5, pp. 956–966, 1999.
- [53] MA, Z., WANG, N.-H. L., “Standing Wave analysis of SMB Chromatography: Linear Systems”, **AIChE Journal**, v. 43, pp. 2488–2508, 1997.
- [54] MINCEVA, M., RODRIGUES, A. E., “Two-Level Optimization of an Existing SMB for p-xylene Separation”, **Computer & Chemical Engineering**, v. 29, pp. 2215–2228, 2005.
- [55] KURUP, A. S., HIDAJAT, K., RAY, A. K., “Comparative Study of Modified Simulated Moving bed Systems at Optimal Conditions for the Separation of Ternary mixtures Under Nonideal Conditions”, **Industry Engineering Chemical Research**, v. 45, n. 11, pp. 3902–3915, 2006.
- [56] KIM, J.K., ZANG, Y., WANKAT, P.C., “Single-Cascade Simulated Moving Bed Systems for the Separation of Ternary Mixtures”, **Industry Engineering Chemical Research**, v. 42, pp. 4849–4860, 2003.
- [57] ADAM, P.R., NICOUD, M., BAILLY, M., LUDEMANN-HOMBOURGER, O., U.S. Patent N° 6,136,198, 2000.
- [58] PAIS, L. S., RODRIGUES, A. E. “Design of simulated moving bed nad varicol processes for preparative separations with a low number of columns”, **Journal of Chromatography A**, v. 1006, pp. 33–44, 2003.
- [59] MORBIDELLI, M., MAZZOTTI, M., “Advances in Simulated Moving bed Chromatography,” In: *15th International Symposium, Exhibit Workshops on Preparative/Process Chromatography Ion Exchange, Adsorption/Desorption Processes & Related Separation Techniques*, pp. 53–54, Washington DC, USA, 2002.

-
- [60] ZHANG, Z., M., MAZZOTTI, M., MORBIDELLI, M., “PowerFeed Operation of Simulated Moving bed Units: Changing the Flowrates During the Switching Interval”, **Journal of Chromatography A**, v. 1006(1–2), pp. 87–99, Springer, 2003.
- [61] SCHRAMM, H., KASPEREIT, M., KIENLE, A., SEIDEL-MORGENSTERN, A., “Improving Simulated Moving Bed Processes by Cyclic modulation of the Feed Concentration”, **Chemical Engineering & Technology**, v. 25, n. 12, 1151–1155, 2002.
- [62] BAE, Y.-S., LEE, C. H., “Partial-discard strategy for obtaining high purity products using simulated moving bed chromatography”, **Journal of Chromatography**, v. 1122(1-2), pp. 161 – 173, 2006.
- [63] JUPKE, A., EPPING, A., SCHMIDT-TRAUB, H. “Optimal design of batch and simulated moving bed chromatographic separation processes”, **Journal of Chromatography A**, v. 944, pp. 93–117, 2002.
- [64] MA, Z., WANG, N.-H. L. “Standing wave analysis of SMB chromatography: linear systems”, **AIChE Journal**, v. 40, n. 10, pp. 2488–2508, 1997.
- [65] MEURER, M., ALTENHONER, U., STRUBE, J., SCHMIDT-TRAUB, H., “Dynamic simulation of simulated moving bed chromatographic reactors”, **Journal of Chromatography A**, v. 769, pp. 71–79, 1997.
- [66] DUNNEBIER, G., WEIRICH, I., KLATT, K.-U., “Computationally efficient dynamic modeling and simulation of simulated moving bed chromatographic processes with linear isotherms”, **Chemical Engineering Science**, v. 53, n. 14, pp. 2537–2546, 1998.
- [67] LIM, Y. I., Le LANN, J.M., JOULIA, X. “Accuracy, temporal performance and stability comparisons of discretization methods for the solution of partial differential equations (PDEs) in the presence of steep moving fronts”. **Computers and Chemical Engineering**, v. 25, pp. 1483–1492, 2001.
- [68] FINLAYSON, B.A., **The Method of Weighted Residuals and Variational Principles**, New York, USA, Academic Press, 1972.
- [69] PETZOLD, L. R. “DASSL, a software package for the solution of differential/algebraic systems of equations”. Sandia National Laboratories, Livermore, CA, 1991.
- [70] SECCHI, A. R. *DASSL: user’s manual - v3.6 (Differential-Algebraic System Solver in C)*, 2009. Disponível em: <<http://www.enq.ufrgs.br/englib/numeric>>. Acesso em 10 out. 2009.

ANEXO I

Este anexo fornece a fundamentação teórica e o passo a passo necessário para a aplicação do método da colocação ortogonal em elementos finitos que foi utilizado na solução do modelo obtido neste trabalho.

A solução aproximada para o problema de valor de contorno $L(y) = 0$, é dada por:

$$y_a(x) = y_0(x) + \sum_{i=1}^N a_i \phi_i(x) \quad (1)$$

Substituindo-se a solução $y_a(x)$, na EDO do problema, obtém-se a seguinte expressão do resíduo:

$$R(x) = L[y_0(x) + \sum_{i=1}^N a_i \phi_i(x)] \quad (2)$$

Em geral, o resíduo R não é nulo no domínio de interesse e será dependente de x , portanto, R deve ser minimizado sobre este domínio. A maneira de se fazer isso é definindo uma forma de ponderação de R no domínio, que pode ser feita através da integral:

$$\int_V R(x) w_k(x) dx \quad (3)$$

onde V é o domínio de interesse e w_k é o conjunto de funções independentes ($k = 1, 2, \dots, N$) que são chamadas de função teste.

Tal integral é chamada de produto interno, e pode ser representada por (R, w_k) . Assim como o produto interno de vetores é uma operação em que a partir de dois vetores obtém-se um escalar, neste caso, duas funções estão sendo representadas a partir de um escalar, que será utilizado no processo de minimização do resíduo R .

Como há N coeficientes a_i desconhecidos na solução proposta, o produto interno definido em 3 é igualado a zero, obtendo-se assim um conjunto de N equação algébricas não lineares, que pode ser solucionado de modo a se obter a solução aproximada do problema.

Há cinco variações do método dos resíduos ponderados, que diferem entre si pela forma como são escolhidas as funções teste usadas na minimização do resíduo. São elas: método da colocação, método dos subdomínios, método dos mínimos quadrados, método dos momentos e método de Galerkin.

Deste ponto em diante, será abordado o método da colocação, já que este método, em combinação com o método dos elementos finitos, foi o utilizado neste trabalho.

No método da colocação, a função teste é a função delta de Dirac (Equação 4) nos N pontos interiores do domínio de interesse (chamados de pontos de colocação).

$$w_k = \delta(x - x_k) \quad (4)$$

Onde x_k é o k -ésimo ponto de colocação.

Uma propriedade útil da função delta de Dirac é que:

$$\int_{x_k^-}^{x_k^+} f(x) \delta(x - x_k) dx = f(x_k) \quad (5)$$

Assim, igualar a Equação (3) a zero, significa igualar a zero o próprio resíduo.

Se estes N pontos interiores de colocação são escolhidos como as raízes de um polinômio ortogonal de Jacobi de grau N , o método da colocação é chamado de método da colocação ortogonal. É possível se utilizar outras funções ortogonais, mas o polinômio de Jacobi é o mais utilizado, por ser mais compacto.

O método da colocação é fácil de usar porque a sua formulação é direta, devido a função teste utilizada, e tem boa precisão.

Antes de serem apresentados detalhes adicionais do método da colocação, será apresentada uma discussão sobre polinômios de Jacobi e polinômios de Lagrange, que será necessária para a posterior aplicação do método da colocação ortogonal em elementos finitos (método que foi usado neste trabalho).

O polinômio de interpolação de Lagrange é escolhido como uma forma conveniente de interpolação entre dois pontos de colocação, o que é útil para a geração da solução aproximada. Os polinômios de Jacobi são importantes pois fornecem a posição ótima dos pontos de colocação.

Polinômios de Jacobi

Como todos os domínios finitos podem ser expressos em um domínio de 0 a 1 através de uma transformação linear, o polinômio de Jacobi será considerado como definido neste domínio. Isto é um ponto crítico uma vez que a condição de ortogonalidade para os polinômios dependem da escolha do domínio. O polinômio de Jacobi de grau n é definido como a solução $y = J_n^{(\alpha, \beta)}(x)$ da classe de equações diferenciais de segunda ordem definida por:

$$x(1-x)\frac{d^2y}{dx^2} + [\alpha - (1+\beta)x]\frac{dy}{dx} + n(\beta+n)y = 0 \quad (6)$$

em que α e β são constantes que caracterizam o polinômio.

O polinômio de Jacobi de grau N tem a seguinte representação em séries de potência:

$$J_N^{(\alpha, \beta)}(x) = \sum_{i=0}^N (-1)^{N-i} \gamma_{N,i} x^i \quad (7)$$

A palavra ortogonal implica que os polinômios de Jacobi satisfazem a condição de ortogonalidade:

$$\int_0^1 [x^\beta (1-x)^\alpha] J_j^{(\alpha, \beta)}(x) J_N^{(\alpha, \beta)}(x) dx = 0 \quad (8)$$

A integração é definida no domínio de 0 a 1. Fora deste domínio, a ortogonalidade não pode ser garantida. De qualquer modo, qualquer sistema físico tem um domínio finito que pode ser facilmente reescalado para o domínio de 0 a 1.

Há N equações de ortogonalidade, já que $j = 0, 1, 2, \dots, N-1$ e há exatamente N coeficientes desconhecidos do polinômio de Jacobi de grau N a serem determinados: $\gamma_{N,1}, \gamma_{N,2}, \gamma_{N,3}, \dots, \gamma_{N,N}$, sendo que $\gamma_{N,0} = 1$. Deste modo, solucionando estas N equações lineares para os N coeficientes desconhecidos, a seguinte solução explicita é obtida para γ .

$$\gamma_{N,i} = \frac{N!}{i!(N-1)!} \frac{\Gamma(N+i+\alpha+\beta+1)\Gamma(\beta+1)}{\Gamma(N+\alpha+\beta+1)\Gamma(i+\beta+1)} \quad (9)$$

Para implementação computacional, é mais fácil se obter os coeficientes a partir da seguinte fórmula de recorrência, começando com $\gamma_{N,0} = 1$.

$$\frac{\gamma_{N,i}}{\gamma_{N,i-1}} = \frac{N-1+i}{i} \cdot \frac{N+i+\alpha+\beta}{i+\beta} \quad (10)$$

Usando a fórmula obtida para os coeficientes, pode-se calcular os primeiros 4 polinômios de Jacobi, com $\alpha = \beta = 0$.

$$J_0 = 1, \quad J_1 = 2x-1 \quad J_2 = 6x^2 - 6x + 1 \quad J_3 = 20x^3 - 30x^2 + 12x - 1 \quad (11)$$

Analisando os polinômios, observa-se que (com exceção do primeiro) todos possuem zeros dentro do domínio $[0,1]$. Os zeros do polinômio serão os pontos de colocação escolhidos no método da colocação ortogonal.

Se o método de Newton Raphson é aplicado visando uma estimativa inicial $x = 0$, a primeira raiz encontrada será x_1 . Uma vez que esta raiz foi obtida, a próxima raiz pode ser obtida suprimindo-se este zero do polinômio. Em geral, se x_1, x_2, \dots, x_k são zeros previamente determinados, estas raízes podem ser suprimidas do polinômio, através da seguinte função:

$$G_{N-k} = \frac{p_N(x)}{\prod_{i=1}^k (x - x_i)} \quad (12)$$

onde $p_N(x)$ é o polinômio reescalado:

$$p_N(x) = \frac{J_N^{(\alpha,\beta)}(x)}{\gamma_{N,N}} \quad (13)$$

A fórmula de Newton-Raphson para determinar a raiz x_{k+1} na i -ésima iteração é:

$$x_{k+1}^{(i)} = x_{k+1}^{(i-1)} - \left(\frac{G_{N-k}(x)}{G'_{N-k}(x)} \right)_{x_{k+1}^{(i-1)}} \quad (14)$$

para $i = 1, 2, \dots$, e a estimativa inicial para x_{k+1} é:

$$x_{k+1}^{(0)} = x_k + \varepsilon \quad (15)$$

onde ε é um número de baixa ordem, sendo o valor de 10^{-4} uma boa estimativa inicial.

E o termo $G_{N-k}(x)/G'_{N-k}(x)$ é escrito, de forma explícita, como:

$$\frac{G_{N-k}(x)}{G'_{N-k}(x)} = \frac{\left[\frac{p_N(x)}{p'_N(x)} \right]}{1 - \frac{p_N(x)}{p'_N(x)} \sum_{i=1}^k \frac{1}{x - x_i}} \quad (16)$$

Com $p_N(x)$ e $p'_N(x)$, para fins de implementação computacional, determinados a partir da seguinte fórmula recursiva:

$$p_N(x) = (x - g_N)p_{N-1} - h_N p_{N-2} \quad (17)$$

$$p'_N(x) = p'_{N-1} + (x - g_N)p'_{N-1} - h_N p'_{N-2} \quad (18)$$

onde:

$$g_1 = \frac{\beta + 1}{\alpha + \beta + 2} \quad (19)$$

$$g_N = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{\alpha^2 - \beta^2}{(2N + \alpha + \beta - 1)^2 - 1} \right] \quad \text{para } N > 1 \quad (20)$$

$$h_1 = 0; \quad h_2 = \frac{(\alpha + 1)(\beta + 1)}{(\alpha + \beta + 2)^2(\alpha + \beta + 3)} \quad (21)$$

$$h_N = \frac{(N - 1)(N + \alpha - 1)(N + \beta - 1)(N + \alpha + \beta - 1)}{(2N + \alpha + \beta - 1)(2N + \alpha + \beta - 2)^2(2N + \alpha + \beta - 3)} \quad (22)$$

Interpolação Polinomial de Lagrange

Para um dado conjunto de pontos $(x_1, y_1), (x_2, y_2), \dots, (x_N, y_N)$ e (x_{N+2}, y_{N+2}) , a fórmula de interpolação passando através de todos $N+2$ pontos é um polinômio de grau $N+1$, que pode ser expresso como:

$$y_{N+1}(x) = \sum_{i=1}^{N+2} y_i l_i(x) \quad (23)$$

onde:

$y_{N+1}(x)$ é o polinômio de interpolação de grau $N+1$; y_i é o valor de y no ponto x_i ; $l_i(x)$ é o polinômio de interpolação de Lagrange, definido como:

$$l_i(x_j) = \begin{cases} 0 & i \neq j \\ 1 & i = j \end{cases} \quad (24)$$

$$l_i(x) = \prod_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N+2} \frac{(x - x_j)}{(x_i - x_j)} = \frac{p_{N+2}(x)}{(x - x_i) \left(\frac{dp_{N+2}(x)}{dx} \right)} \quad (25)$$

onde $p_{N+2}(x)$ é chamado de polinômio nodal. É um polinômio de grau $N+2$, definido como:

$$p_{N+2}(x) = (x - x_1)(x - x_2) \dots (x - x_{N+1})(x - x_{N+2}) \quad (26)$$

onde x_i ($i = 1, 2, \dots, N, N+2$) são as localizações dos valores y_i do conjunto de dados. O polinômio $p_{N+2}(x)$ é chamado de polinômio nodal porque ele passa através dos nós x_i ($i = 1, 2, \dots, N, N+2$).

O polinômio de interpolação definido através da Equação 23 é uma função contínua, e portanto pode ser diferenciada ou integrada. Tomando a primeira e a segunda derivada do polinômio de interpolação, obtém-se:

$$\frac{dy_{N+1}(x)}{dx} = \sum_{i=1}^{N+2} y_i \frac{dl_i(x)}{dx} \quad (27)$$

$$\frac{d^2 y_{N+1}(x)}{dx^2} = \sum_{i=1}^{N+2} y_i \frac{d^2 l_i(x)}{dx^2} \quad (28)$$

Em particular, se o objetivo é obter a primeira e segunda derivada nos pontos de interpolação, tem-se:

$$\frac{dy_{N+1}(x_i)}{dx} = \sum_{j=1}^{N+2} \frac{dl_j(x_i)}{dx} y_j \quad (29)$$

$$\frac{d^2 y_{N+1}(x_i)}{dx^2} = \sum_{j=1}^{N+2} \frac{d^2 l_j(x_i)}{dx^2} y_j \quad (30)$$

para $i = 1, 2, 3, \dots, N, N+2$

Definindo:

- o vetor das derivadas primeiras composto pelas $N+2$ primeiras derivadas nos $N+2$ pontos de interpolação, como:

$$y'_{N+1} = \left[\frac{dy_{N+1}(x_1)}{dx}, \frac{dy_{N+1}(x_2)}{dx}, \dots, \frac{dy_{N+1}(x_{N+1})}{dx}, \frac{dy_{N+2}(x_{N+2})}{dx} \right]^T \quad (31)$$

- o vetor das derivadas segundas composto pelas $N+2$ derivadas segundas nos $N+2$ pontos de interpolação, como:

$$y''_{N+1} = \left[\frac{d^2 y_{N+1}(x_1)}{dx^2}, \frac{d^2 y_{N+1}(x_2)}{dx^2}, \dots, \frac{d^2 y_{N+1}(x_{N+1})}{dx^2}, \frac{d^2 y_{N+2}(x_{N+2})}{dx^2} \right]^T \quad (32)$$

- o vetor y composto pelos valores de y nos $N+2$ pontos de interpolação, como:

$$y = [y_1, y_2, y_3, \dots, y_{N+1}, y_{N+2}]^T \quad (33)$$

Com estas definições, os vetores das primeiras e segundas derivadas, podem ser escritos em termos do vetor y , usando notação matricial, como:

$$y' = A \cdot y \quad (34)$$

$$y'' = B \cdot y \quad (35)$$

sendo as matrizes A e B definidas como:

$$A = \left\{ a_{ij} = \frac{dl_j(x_i)}{dx}; \quad i, j = 1, 2, \dots, N, N+2 \right\} \quad (36)$$

e

$$B = \left\{ b_{ij} = \frac{d^2 l_j(x_i)}{dx^2}; \quad i, j = 1, 2, \dots, N, N+2 \right\} \quad (37)$$

As matrizes A e B são matrizes quadradas $(N+2, N+2)$. Uma vez que os $N+2$ pontos de interpolação são conhecidos, as $N+2$ funções $l_j(x)$ também são conhecidas (a partir da Equação 25), e portanto, as matrizes A e B são conhecidas.

Para fins de implementação computacional, a_{ij} e b_{ij} são calculados da seguinte forma:

$$a_{ij} = \frac{dl_j(x_i)}{dx} = \begin{cases} \frac{1}{2} \frac{p_{N+1}^2(x_i)}{p_{N+1}^1(x_i)} & j = i \\ \frac{1}{x_i - x_j} \frac{p_{N+1}^1(x_i)}{p_{N+1}^1(x_j)} & j \neq i \end{cases} \quad (38)$$

$$b_{ij} = \frac{d^2 l_j(x_i)}{dx^2} = \begin{cases} \frac{1}{3} \frac{p_{N+1}^3(x_i)}{p_{N+1}^1(x_i)} & j = i \\ 2a_{ij} \left[a_{ii} - \frac{1}{x_i - x_j} \right] & j \neq i \end{cases} \quad (39)$$

onde p_{N+1}^1 , p_{N+1}^2 e p_{N+1}^3 são calculados a partir da seguinte fórmula de recorrência:

$$p_0(x) = 1 \quad (40)$$

$$p_j(x) = (x - x_j) p_{j-1}(x); \quad j = 1, 2, \dots, N+2 \quad (41)$$

$$p_j^{(1)}(x) = (x - x_j) p_{j-1}^{(1)}(x) + p_{j-1}(x) \quad (42)$$

$$p_j^{(2)}(x) = (x - x_j) p_{j-1}^{(2)}(x) + 2p_{j-1}^{(1)}(x) \quad (43)$$

$$p_j^{(3)}(x) = (x - x_j) p_{j-1}^{(3)}(x) + 3p_{j-1}^{(2)}(x) \quad (44)$$

$$p_0^{(1)}(x) = p_0^{(2)}(x) = p_0^{(3)}(x) = 0 \quad (45)$$

Em resumo, os passos que devem ser tomados na aplicação do método da colocação ortogonal a um dado problema são:

- i. normalize o domínio do problema, de modo que a variável dependente varie de 0 a 1;
- ii. Assuma uma solução aproximada, definindo a função tentativa e a função teste. O problema neste ponto fica então reduzido à determinação de N coeficientes desconhecidos (no caso de solução de uma EDO). Se as funções tentativas escolhidas forem os polinômios de interpolação de Lagrange, os coeficientes a_i se tornam os valores de y nos pontos de interpolação x_i .
- iii. Substitua a solução aproximada na expressão do resíduo, e resolva o sistema de equações algébricas resultante, para a obtenção dos coeficientes a_i .

O método da colocação ortogonal foi apresentado para solução de equações diferenciais ordinárias de problemas de valor inicial ou contorno. O método discutido, no entanto, também pode ser utilizado para solucionar equações diferenciais parciais (EDP's). Em alguns casos (equações diferenciais parciais elípticas), o método da colocação ortogonal é aplicado em ambos os domínios (espacial e temporal), o que permite a redução do problema a um sistema de equações algébricas. Em outros casos, o método da colocação ortogonal é aplicado ao domínio espacial, reduzindo o problema a um conjunto de equações diferenciais ordinárias (do tipo valor inicial).

Método da Colocação Ortogonal em Elementos Finitos

No método dos elementos finitos, o domínio de definição do problema é dividido numa série de subdomínios – os elementos finitos – e em cada um deles a solução é aproximada por funções em que existem um conjunto de parâmetros ajustáveis e que são valores aproximados das variáveis dependentes em determinados pontos – os nós – ou os valores a eles relacionados.

Assim, as funções que representam a solução aproximada são substituídas no sistema de equações diferenciais obtendo-se deste modo um sistema de equações algébricas, se o modelo corresponder a um modelo em estado estacionário, ou a um sistema de equações diferenciais ordinárias no tempo, se o modelo corresponder a um modelo dinâmico.

As equações obtidas desta maneira, devem ser resolvidas simultaneamente com as equações de continuidade da solução e da derivada para a linha de separação de dois elementos finitos contíguos e com as condições de fronteira para as partes das linhas de separação dos elementos finitos que coincidam com as fronteiras do problema, se o elemento finito em questão estiver na periferia do domínio de definição do sistema de equações diferenciais.

No caso do método da colocação ortogonal em elementos finitos (OCFE), o domínio do problema é subdividido em subdomínios, nos quais o método da colocação ortogonal é então aplicado.

O OCFE pode ser aplicado a EDP's lineares para redução do problema a um conjunto de equações diferenciais ordinárias lineares. Se as EDP's são não lineares, o sistema é reduzido a um conjunto de equações ordinárias não linear, que pode ser solucionado utilizando-se “solvers” de integração.

Aplicação do método ao modelo

Considerando a equação do modelo obtida após adimensionamento, temos:

$$\frac{\partial y_{ij}}{\partial \tau} + \eta \frac{\partial w_{ij}}{\partial \tau} = \frac{\beta_j}{Pe_j} \frac{\partial^2 y_{ij}}{\partial x^2} - \beta_j \frac{\partial y_{ij}}{\partial x} + \eta \frac{\partial w_{ij}}{\partial x} \quad (46)$$

$$\frac{\partial w_{ij}}{\partial \tau} = \frac{\partial w_{ij}}{\partial x} + St_j (w_{ij}^* - w_{ij}) \quad (47)$$

onde:

$$\eta = \frac{q_{\max}}{c_{\max}} \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \rho_p \quad (48)$$

$$\beta_j = \frac{v_j}{u_s} \quad (49)$$

$$Pe_j = \frac{v_j L_{leito}}{D_{Lj}} \quad (50)$$

$$St_j = k_i t_s \quad (51)$$

E as condições de contorno associadas, são:

$$\text{em } \tau = 0 \quad y_{ij} = y_d \quad e \quad w_{ij} = q_{ij}^*(c_d)/q_{\max} \quad (52)$$

$$\text{em } x = 0 \quad y_{ij}^{entra} = y_{ij} - \frac{1}{Pe_j} \frac{\partial y_{ij}}{\partial x} \quad (53)$$

$$\text{em } x = \frac{L_j}{L_{leito}} \quad \frac{\partial y_{ij}}{\partial x} = 0 \quad e \quad w_{ij} = w_{ij+1}^{entra} \quad (54)$$

O domínio é dividido em subintervalos iguais de comprimento Δx (os elementos finitos), como representado na Figura 1a. Em cada elemento finito, uma nova variável u é adotada, sendo $u = \frac{x - x_l}{x_{l+1} - x_l}$, de modo que conforme x varia de x_l a x_{l+1} , u varia de 0 a 1.

Como foi explicado, em cada elemento finito é aplicado o método da colocação ortogonal. Na Figura 1b está representado um elemento finito e os N pontos internos de colocação.

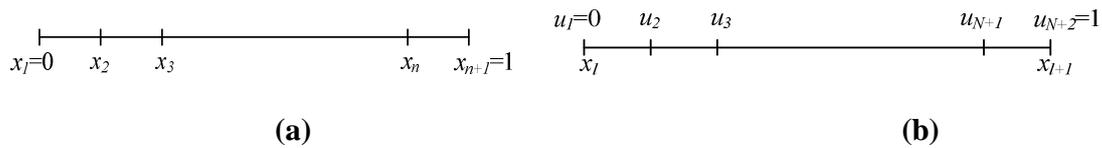


Figura 1: (a) Divisão do domínio em n elementos finitos; (b) representação dos N pontos internos de colocação em um elemento finito

Escrevendo então as equações 46 e 47 em termos da variável u , para um dado componente C , no elemento finito l e j -ésimo ponto de colocação, obtém-se:

$$\frac{\partial y_j^l}{\partial \tau} + \eta \frac{\partial w_j^l}{\partial \tau} = \frac{\beta_j}{Pe_j \Delta x^2} \frac{\partial^2 y_j^l}{\partial u^2} - \frac{\beta_j}{\Delta x} \frac{\partial y_j^l}{\partial u} + \frac{\eta}{\Delta x} \frac{\partial w_j^l}{\partial u} \quad (55)$$

$$\frac{\partial w_j^l}{\partial \tau} = \frac{1}{\Delta x} \frac{\partial w_j^l}{\partial u} + St(w_j^{l*} - w_j^l) \quad (56)$$

E as condições de contorno associadas são:

$$\text{em } \tau = 0 \quad y_j = y_d \quad e \quad w_j = q_j^*(c_d)/q_{\max} \quad (57)$$

$$\text{em } u = 0 \quad y_j^{entra} = y_j - \frac{1}{Pe_j \Delta x} \frac{\partial y_j}{\partial u} \quad (58)$$

$$\text{em } u = 1 \quad \frac{1}{\Delta x} \frac{\partial y_j}{\partial u} = 0 \quad e \quad w_j = w_{j+1}^{entra} \quad (59)$$

Substituindo-se as expressões das derivadas na variável discretizada, nas equações acima, obtém-se, para o l -ésimo elemento e j -ésimo ponto de colocação:

$$\frac{\partial y_j^l}{\partial \tau} + \eta \frac{\partial w_j^l}{\partial \tau} = \frac{\beta_j}{Pe_j \Delta x^2} \sum_{i=1}^{N+2} B_{ji} y_i^l - \frac{\beta_j}{\Delta x} \sum_{i=1}^{N+2} A_{ji} y_i^l + \frac{\eta}{\Delta x} \sum_{i=1}^{N+2} A_{ji} w_i^l \quad (60)$$

$$\frac{\partial w_j^l}{\partial \tau} = \frac{1}{\Delta x} \sum_{i=1}^{N+2} A_{ji} w_i^l + St(w_j^{l*} - w_j^l) \quad (61)$$

com $j = 2, 3, 4, \dots, N+1$ e $l = 1, 2, 3, \dots, n$

Nas fronteiras dos elementos finitos, as seguintes equações devem ser satisfeitas para garantia da continuidade da função e de sua derivada primeira

$$y_{N+2}^l = y_1^{l+1} \quad (62)$$

$$w_{N+2}^l = w_1^{l+1} \quad (63)$$

$$\frac{1}{\Delta x_l} \sum_{i=1}^{N+2} A_{N+2,i} y_i^l = \frac{1}{\Delta x_{l+1}} \sum_{i=1}^{N+2} A_{1,i} y_i^{l+1} \quad (64)$$

$$\frac{1}{\Delta x_l} \sum_{i=1}^{N+2} A_{N+2,i} w_i^l = \frac{1}{\Delta x_{l+1}} \sum_{i=1}^{N+2} A_{1,i} w_i^{l+1} \quad (65)$$

Condições de contorno:

$$\text{em } \tau = 0 \quad y_j = y_d \quad e \quad w_j = q_j^*(c_d)/q_{\max} \quad (66)$$

$$\text{em } u = 0 \quad y_j^{entra} = y_j - \frac{1}{Pe_j \Delta x} \sum_{i=1}^{N+2} A_{ji} y_i^l \quad (67)$$

$$\text{em } u = 1 \quad \frac{1}{\Delta x} \sum_{i=1}^{N+2} A_{ji} y_i^l = 0 \quad e \quad w_j = w_{j+1}^{entra} \quad (68)$$

As equações algébricas foram agrupadas em um sistema de equações, cuja solução fornece os valores das variáveis nas fronteiras das zonas e dos elementos finitos. As equações ordinárias foram resolvidas nos pontos internos de colocação, sendo o número de equações ordinárias de $NE = 2 * C * n * (NEF_1 + NEF_2 + NEF_3 + NEF_4) + 4 * C$, em que NEF_j é o número de elementos finitos de cada zona.

Referências Bibliográficas:

RICE, R. G., DO, D. D., **Applied Mathematics and Modeling for Chemical Engineers**, New York, USA, John Wiley & Sons, 1994.