



## **PROGRAMA EQ-ANP**

**Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria  
do Petróleo e Gás Natural**



### **Separação de Xilenos em Leito Móvel Simulado**

**Mariana Malek Costa Silva**

### **Projeto de Final de Curso**

**Orientadores**

**Márcio Nele de Souza, D.Sc.  
Amaro Gomes Barreto Júnior, D.Sc.**

**Agosto de 2014**

# SEPARAÇÃO DE XILENOS EM LEITO MÓVEL SIMULADO

*Mariana Malek Costa Silva*

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente do Programa Escola de Química/Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria de Petróleo e Gás Natural, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenharia Química com ênfase na área de Petróleo e Gás Natural – Engenharia de Petróleo.

Aprovado por:

---

Carlos André Vaz Junior, D.Sc.

---

Maurício Bezerra de Souza Junior, D.Sc.

---

Hermes Ribeiro Sant'Anna, M. Sc.

Orientado por:

---

Márcio Nele de Souza, D.Sc.

---

Amaro Gomes Barreto Jr, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Agosto de 2014



Silva, Mariana Malek Costa.

Separação de xilenos em Leito Móvel Simulado/ Mariana Malek Costa Silva. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2014

xiv, 78 p.; il.

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2014.

Orientadores: Márcio Nele de Souza; Amaro Gomes Barreto Jr.

1. Xilenos. 2. Leito Móvel Simulado. 3. Adsorção. 4. Monografia. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Márcio Nele de Souza I. D.Sc. 6. Amaro Gomes Barreto Jr I. D.Sc.



## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Márcio Nele de Souza, pela paciência e compreensão durante todo o projeto, estando sempre solícito e incentivando o estudo nesse longo processo. Agradeço os conselhos e orientações quando precisei.

Ao Prof. Dr. Amaro Gomes Barreto Jr. por todo o aprendizado, a preocupação no meu entendimento, o tempo gasto sempre com muita paciência e atenção. Agradeço à sua boa vontade, principalmente nessa reta final.

Aos meus pai, Leyla e Manoel, que sem eles eu não teria chegado até aqui. Agradeço pelo apoio, conselhos, conversas, cobranças que, sem dúvida, foram essenciais na finalização dessa etapa na minha vida.

À minha irmã, Laís, pela força dada, torcida e incentivo. Conversas leves me ajudaram a relaxar nos últimos meses.

Aos meus padrinhos, primos, tios e avós, pelo carinho, torcida e pensamentos positivos que sempre chegaram até mim.

Ao Pedro, que aguentou com muita paciência a minha angústia nas horas difíceis e sempre me deu força quando precisava.

À Deus, por me iluminar e dar forças para conclusão do trabalho.

Ao apoio financeiro da **Agência Nacional do Petróleo** – ANP – e da **Financiadora de Estudos e Projetos** – FINEP – por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCT, em particular ao **PRH 13**, da Escola de Química - Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria do Petróleo e Gás Natural.

Resumo do Projeto Final apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheira Químico com ênfase na área de Petróleo e Gás Natural – Engenharia de Petróleo

## **SEPARAÇÃO DE XILENOS EM LEITO MÓVEL SIMULADO**

Mariana Malek Costa Silva

Agosto, 2014

Orientadores: Prof. Márcio Nele de Souza, D.Sc.  
Prof. Amaro Gomes Barreto Jr, D.Sc.

O processo de Leito Móvel Simulado (LMS) é um processo cromatográfico que atua de forma contínua e contracorrente e vem tendo crescente importância na indústria química e petroquímica. É um processo de separação por adsorção, aplicado para casos nos quais as técnicas convencionais de destilação não são viáveis.

Neste trabalho, o LMS é estudado do ponto de vista da simulação, a partir de uma modelagem descrita na literatura, a qual considera a aproximação do Leito Móvel Verdadeiro para o LMS, modelo LDF (linear driving force) para taxa de transferência de massa e equilíbrio de adsorção descrito por isoterma linear. A simulação foi feita para o caso de purificação do p-xileno. O objetivo é analisar a separação do p-xileno, por meio de variáveis de desempenho, utilizando a simulação como ferramenta para identificar as características do processo e selecionar as melhores condições de operação.

O problema foi resolvido analiticamente, usando o Mathcad para solução de sistema de equações algébricas. Foram perturbadas, separadamente, variáveis de entrada para avaliar o efeito de tais perturbações nas variáveis de saída. Os resultados se deram em gráficos que relacionam as variáveis de desempenho (pureza, recuperação, produtividade e consumo de dessorvente) e, primeiramente a variação da vazão de alimentação e em seguida, a vazão da seção I.

O estudo de purificação do p-xileno foi bem sucedido e foram apresentadas sugestões para trabalhos futuros.

Abstract of a Final Project presented to Escola de Química/UFRJ as partial fulfillment of the requirements for the degree of Engenharia Química with emphasis on Petroleum and Natural Gas – Engenharia de Petróleo.

## **SIMULATED MOVING BED FOR XYLENES SEPARATION**

Mariana Malek Costa Silva

Agosto, 2014

Supervisors: Prof. Márcio Nele de Souza, D.Sc.  
Prof. Amaro Gomes Barreto Jr, D.Sc.

Simulated Moving Bed (SMB) is chromatographic process which acts in a continuous, countercurrent system and it has been having a growing importance in the petrochemical industry. The process is an efficient adsorption separation process and it is applied in cases in which conventional distillation is not possible.

In this study, SMB is examined from a simulation point of view. The modeling uses parameters described in the literature, which considers the approximation of the True Moving Bed to the SMB, Linear Driving Force (LDF) model to mass transfer rate and adsorption equilibrium described by linear isotherm. The simulation was done for the p-xylene purification. The objective of this work is to analyze the separation of p-xylene, using different values for its performance variables, using simulation as a tool to identify the process main characteristics and select the optimum operation conditions.

The problem was solved analytically, using Mathcad software to solve a system of algebraic functions. Different variables had its values disturbed separately in order to analyze the effect of said disturbances in the outcome variables. The results are given in graphs that relate the performance variables (purity, recovery, productivity and desorbent consumption) by varying the feed flow rate and then the flow of section I.

The study of p-xylene purification was successful and suggestions for future work were presented.



# ÍNDICE

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	1
1.1	Objetivos .....	2
1.2	Estrutura do texto .....	2
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	4
2.1	p-Xileno .....	4
2.1.1	Mercado .....	4
2.1.2	Processo de Produção .....	6
2.2	Leito Móvel Simulado (LMS).....	20
2.2.1	Otimização dos parâmetros de operação.....	25
2.3	Otimização sob incerteza .....	34
2.3.1	Erros associados ao problema em estudo (Cenário).....	35
2.3.2	Erros associados ao modelo conceitual.....	35
2.3.3	Erros associados às estimativas dos valores dos parâmetros.....	36
2.3.4	Metodologia para estudo da sensibilidade e incertezas associadas às previsões feitas por um modelo	36
2.3.5	Programação estocástica .....	36
2.3.6	Programação fuzzy.....	38
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA</b> .....	39
3.1	Modelo matemático na unidade LMS .....	39
3.2	Separação de p-xileno .....	43
3.2.1	Variáveis de desempenho.....	45
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	46
4.1	Variáveis de entrada iniciais .....	46
4.2	Definição das variáveis ótimas de operação .....	47
4.2.1	Método de otimização.....	48
4.3	Diagrama do Triângulo .....	50
4.4	Variáveis de desempenho.....	50
4.4.1	Perturbação na vazão de alimentação ( $Q_F$ ).....	50
4.4.1.1	Extrato .....	51
4.4.1.2	Rafinado .....	56
4.4.2	Perturbação na vazão da seção I ( $Q_I$ ) .....	61
4.4.2.1	Extrato .....	61
4.4.2.2	Rafinado .....	66
4.4.3	Análise das perdas nas variáveis de desempenho .....	70
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES E SUGESTÕES</b> .....	72
5.1	Conclusões .....	72
5.2	Sugestões para trabalhos futuros.....	72
<b>6</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	74



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Fórmula estrutural do p-Xileno.....	4
Figura 2 - Produção e demanda de mercado de xilenos no mundo (Klafke, 2011) .....	4
Figura 3 - Balanço de oferta e demanda do p-Xileno, 1999 - 2000 (Ashraf, 2013) .....	5
Figura 4 - Exemplo de aplicações dos xilenos (Sousa, 2011).....	6
Figura 5 - Comparação da distribuição de padrões de produção e demanda de mercado de BTX no mundo (Klafke, 2011) .....	7
Figura 6 - Esquema simplificado de um processo petroquímico típico de produção de aromáticos (adaptado de Reboucas et al, 2010).....	7
Figura 7- Comparação da taxa de produção de BTX através de vários esquemas de integração, utilizando o processo de Reforma Catalítica como caso base (adaptado de TSAI et al, 1998). .....	9
Figura 8 - Conversão do tolueno em benzeno e xileno.....	9
Figura 9 - Metilação do Tolueno .....	10
Figura 10 - Sistema cromatográfico (Schmidt-Traub, 2005).....	11
Figura 11 - Princípio da adsorção cromatográfica (Schmidt-Traub, 2005). .....	12
Figura 12 - Cromatograma para três componentes (Schmidt-Traub, 2005). .....	13
Figura 13 - Estrutura do leito na coluna (Schmidt-Traub, 2005).....	13
<b>Figura 14 - Influência do tipo de isoterma no cromatograma (Schmidt-Traub, 2005).</b> .....	15
<b>Figura 15 - Isoterma de Langmuir (Schmidt-Traub, 2005).</b> .....	16
Figura 16 - Processo de separação por adsorção: operação em batelada cíclica (Cerutti, 2003). .....	18
Figura 17 - Processo de separação por adsorção: operação contínua contracorrente (Cerutti, 2003).....	19
Figura 18 - Diagrama mostrando a seqüência das trocas de coluna em um sistema de adsorção contracorrente em um leito móvel simulado (adaptado de Thomas, 1998). .....	20
Figura 19 - Leito Móvel Verdadeiro com 4 seções (adaptado de Schimidt-Traub, 2005).....	21
Figura 20 - Esquema de uma unidade de Leito Móvel Verdadeiro (Cerutti, 2003).....	22
Figura 21 - Fotografia de uma planta LMS (Schimidt-Traub, 2005).....	23
Figura 22 - Diagrama esquemático do processo LMS (adaptado de Schimidt-Traub, 2005). .....	23
Figura 23 - Perfil de concentração e fluxograma para um processo LMS (adaptado de Schimidt-Traub, 2005).....	24
Figura 24 - LMS com válvulas de duas direções (adaptado de Schimidt-Traub, 2005). .....	24
Figura 25 - Diagrama esquemático de um Leito Móvel Simulado de configuração 3-3-3-3 (Neves, 2000). .....	25
Figura 26 - Perfil de concentração ótimo no LMS (adaptado de Schimidt-Traub, 2005).....	26
Figura 27 - Direções de migração dos componentes A e B no LMV (adaptado de Schimidt-Traub, 2005). .....	28
Figura 28 - Diagrama do triângulo para isoterma linear (Schimidt-Traub, 2005). .....	29
Figura 29 - Exemplo de diagrama triângulo para isoterma não linear (Schimidt-Traub, 2005). .....	30
Figura 30 - Influência da concentração de alimentação no diagrama de operação (Schimidt-Traub, 2005). .....	31
Figura 31 - Perfil de concentração com extrato contaminado (Schimidt-Traub, 2005).....	33
Figura 32 - Deslocamento do ponto ótimo (Schimidt-Traub, 2005).....	34
Figura 33 - Modelo de leito móvel verdadeiro com suas notações (adaptado de Rodrigues et al., 2004)..	40
Figura 34 - Perfil de concentrações na unidade para as condições iniciais .....	47
Figura 35 - Perfil de concentrações na unidade para as condições ótimas .....	49
Figura 36 - Diagrama do triângulo para separação do p-Xileno.....	50
Figura 37 - Efeito da vazão de alimentação na pureza do p-Xileno .....	51
Figura 38 - Aumento da vazão de alimentação no diagrama do triângulo .....	51
Figura 39 - Efeito da vazão de alimentação na pureza e produtividade do p-Xileno .....	52
Figura 40 - Efeito da vazão de alimentação na pureza e consumo de solvente no extrato .....	52
Figura 41 - Efeito da vazão de alimentação na produtividade e consumo de solvente no extrato .....	53
Figura 42 - Efeito da vazão de alimentação na recuperação e produtividade do p-Xileno .....	54
Figura 43 - Variação de QF no extrato com a pureza de p-Xileno .....	54
Figura 44 - Variação de QF no extrato com a recuperação de p-Xileno .....	55
Figura 45 - Variação de QF no extrato com a produtividade de p-Xileno.....	55
Figura 46 - Variação de QF no extrato com o consumo de solvente de p-Xileno .....	56
Figura 47 - Efeito da vazão de alimentação na pureza do m-Xileno .....	56
Figura 48 - Efeito da vazão de alimentação na pureza do m-Xileno e produtividade do p-Xileno .....	57

Figura 49 - Efeito da vazão de alimentação na pureza e produtividade do m-Xileno .....	57
Figura 50 - Efeito da vazão de alimentação na pureza e consumo de solvente do m-Xileno .....	58
Figura 51 - Efeito da vazão de alimentação na pureza e recuperação do m-Xileno .....	59
Figura 52 - Variação de QF no refinado com a pureza de m-Xileno.....	59
Figura 53 - Variação de QF no refinado com a recuperação de m-Xileno .....	60
Figura 54 - Variação de QF no refinado com a recuperação de m-Xileno .....	60
Figura 55 - Variação de QF no refinado com o consumo de dessorvente .....	61
Figura 56 - Efeito da vazão da seção I na pureza do p-Xileno .....	61
Figura 57 - Variação de QI no diagrama do triângulo .....	62
Figura 58 - Efeito da vazão da seção I na pureza e produtividade do p-Xileno .....	62
Figura 59 - Efeito da vazão da seção I no consumo de solvente no extrato .....	63
Figura 60 - Efeito da vazão da seção I na produtividade e consumo de solvente no extrato.....	64
Figura 61 - Efeito da vazão da seção I na recuperação e produtividade no extrato .....	64
Figura 62 - Variação de Q1 no extrato com a pureza de p-Xileno .....	65
Figura 63 - Variação de Q1 no extrato com a recuperação de p-Xileno.....	65
Figura 64 - Variação de Q1 no extrato com a produtividade do p-Xileno.....	66
Figura 65 - Variação de Q1 no extrato com o consumo de dessorvente.....	66
Figura 66 - Efeito da vazão da seção I na pureza do m-Xileno .....	67
Figura 67 - Efeito da vazão da seção I na pureza e produtividade do p-Xileno .....	67
Figura 68 - Efeito da vazão da seção I na pureza do m-Xileno e consumo de solvente no refinado .....	68
Figura 69 - Efeito da vazão da seção I na recuperação e produtividade do m-Xileno.....	68
Figura 70 - Variação de Q1 no refinado com a pureza de m-Xileno .....	69
Figura 71 - Variação de Q1 no refinado com a recuperação de m-Xileno .....	69
Figura 72 - Variação de Q1 no refinado com a produtividade de m-Xileno.....	70
Figura 73 - Variação de Q1 no refinado com o consumo de solvente .....	70

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Pontos de ebulição dos isômeros C <sub>8</sub> aromáticos.....	8
<b>Tabela 2 - Dados de cinética e equilíbrio de adsorção a 180°C (Rodrigues, 2002) .....</b>	<b>44</b>
Tabela 3 - Configuração da unidade LMS.....	44
Tabela 4 - Condições iniciais adotadas.....	45
Tabela 5 - Desempenho apresentado por Rodrigues et al, 2002.....	46
Tabela 6 - Desempenho da unidade nas condições iniciais .....	47
Tabela 7 - Condições ótimas de operação .....	49
Tabela 8 - Desempenho da unidade nas condições ótimas .....	49
Tabela 9 - Comparação das variáveis de desempenho nos valores médio e ótimo.....	71

## NOMENCLATURA

### LETRAS LATINAS

<b>Símbolo</b>	<b>Descrição</b>	<b>Dimensão</b>
A	Parâmetro n equação 3.31	-
b	Coefficiente da isoterma de Langmuir	$L^3M^{-1}$
B	Parâmetro na equação 3.32	-
c	Concentração na fase líquida	$ML^{-3}$
C	Parâmetro na equação 3.33	-
$d_c$	Diâmetro da coluna	L
$d_p$	Diâmetro da partícula	L
H	Coefficiente de Henry	$L^{-1}MT^{-2}$
k	Coefficiente de transferência de massa	$T^{-1}$
K	Constante de equilíbrio de adsorção	$L^3M^{-1}T^{-1}$
$k'_i$	Fator de retenção	-
L	Comprimento da coluna	L
$L_c$	Comprimento total do leito	L
M	Parâmetro na equação 3.23	-
$\dot{m}$	Taxa de massa	$MT^{-1}$
$m_j$	Vazão adimensional na seção j	-
n	Número de moles	N
N	Parâmetro na equação 3.24	-
$N_c$	Número total de colunas	-
PR	Produtividade	$ML^{-3}T^{-1}$
PU	Pureza	-
q	Concentração na fase sólida	$ML^{-3}$
$\bar{q}$	Concentração média do sólido	$ML^{-3}$
$q^*$	Concentração do sólido no equilíbrio	$ML^{-3}$
Q	Vazão volumétrica	$L^3T^{-1}$
RC	Recuperação	-
SC	Consumo de dessorvente	$L^3M^{-1}$

$t_o$	Tempo morto da coluna	T
$t_R$	Tempo de retenção	T
$t_s$	Tempo de troca do LMS	T
$u_s$	Velocidade da fase sólida	$LT^{-1}$
$v$	Velocidade da fase líquida	$LT^{-1}$
$V_{ads}$	Volume intersticial do adsorvente	$L^3$
$V_c$	Volume da coluna	$L^3$
$V_{int}$	Volume intersticial da fase fluida	$L^3$
$V_{poro}$	Volume do poro	$L^3$
$V_{sólido}$	Volume do material sólido	$L^3$
$x$	Coordenada	L
$z$	Coordenada adimensional	-

### LETRAS GREGAS

<b>Símbolo</b>	<b>Descrição</b>	<b>Dimensão</b>
$\alpha$	Seletividade	-
$\beta$	Razão sólido/líquido	-
$\gamma$	Razão das velocidades líquida/sólida	-
$\varepsilon$	Porosidade do leito	-
$\varepsilon_p$	Porosidade da fase sólida	-
$\varepsilon_t$	Porosidade total	-
$\rho$	Densidade	-
$\tau$	Tempo adimensional	-
$\omega$	Raíz da equação 2.28	-

### SUBSCRITOS

<b>Símbolo</b>	<b>Descrição</b>
D	Dessorvente
F	Alimentação
mX	meta-Xileno
pX	para-Xileno

R            Rafinado

X            Extrato



# 1 INTRODUÇÃO

A importância do petróleo na economia brasileira atualmente é evidente, principalmente depois da descoberta do Pré-Sal, onde a produção já superou 100 milhões de barris de petróleo, desde 2008. A expectativa da Petrobras é que em 2017 a produção já alcance 1 milhão de barris por dia. Tão importante quanto produzir o petróleo bruto, é refiná-lo, transformá-lo em derivados, para serem aproveitados na indústria. A capacidade de refino, portanto, é um fator extremamente importante para a economia. Segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), em 2013 o volume de petróleo refinado no Brasil foi de mais de 2 milhões de barris por dia. A nafta é um desses produtos resultantes do processo de refino do petróleo e, apesar de representar aproximadamente 4% do total, é a principal matéria-prima da indústria petroquímica nacional, para produção de benzeno, tolueno e xilenos (Cerutti, 2003).

O p-xileno é, dentre os xilenos, o composto com maior demanda de mercado, devido a sua utilização na indústria de poliéster e um petroquímico de alto valor agregado. É usado em grande escala para a produção de ácido tereftálico puro (ATP) e dimetil tereftalato (DMT), matérias-primas utilizadas para produção de polietileno tereftalato, o PET.

A destilação é um processo de separação amplamente utilizado e a primeira tecnologia a ser considerada nesses casos. No entanto, quando se trata de separação de compostos com volatilidades relativas muito próximas, a destilação fica inviabilizada, devido aos altos custos energéticos que seriam necessários para realizar a separação, além dos limites de pureza que a diferença de volatilidades relativas permite obter.

Processos de separação por adsorção em larga escala podem ser convenientemente divididos em duas grandes classes: sistemas cíclicos em batelada, nos quais o leito de adsorvente é alternadamente saturado e regenerado de forma cíclica, e sistemas de fluxo contínuo, geralmente envolvendo um contato contracorrente contínuo entre a alimentação e o adsorvente. Estes processos também podem se distinguir uns dos outros na maneira pela qual o adsorvente é regenerado durante o ciclo de dessorção, algumas delas mais comuns nos processos cíclicos em batelada (Neves, 2000).

Dentre as diversas técnicas de cromatografia contínua, o Simulated Moving Bed (SMB) ou Leito Móvel Simulado (LMS) vem apresentando destaque devido às suas características de produtividade e rendimento de separação. Seu conceito deriva do True Moving Bed (TMB) ou Leito Móvel Verdadeiro (LMV).

O Leito Móvel Simulado é um processo eficiente de separação cromatográfica contínua e em contracorrente, apresentando vantagens frente aos processos convencionais. A possibilidade de obtenção de elevada produtividade, com alta pureza, aliada aos baixos gastos de energia envolvidos tornam o processo bastante atrativo e seu desenvolvimento e aplicação vem crescendo nos últimos anos. A tecnologia do LMS foi desenvolvida na década de 1960, pela Universal Oil Products (UOP) e usada em

processos conhecidos como SORBEX, uma série de processos em leito móvel simulado com o objetivo de separar e/ou recuperar compostos petroquímicos. Dentre estes, destaca-se o processo PAREX, de recuperação de p-xileno de uma mistura de hidrocarbonetos aromáticos, com oito átomos de carbono (C8). Ao longo dos últimos anos, tal tecnologia tem se expandido para áreas de biotecnologia, química fina e farmacêutica. Em aplicações recentes, o processo é utilizado na separação de enantiômeros, os quais apresentam acentuada importância na área da saúde.

O processo de adsorção em LMS conseguiu obter os benefícios da operação em contracorrente sem as desvantagens que vem associadas à movimentação da fase sólida adsorvente. Tal movimento do sólido é simulado com a mudança das posições de entrada e saída das correntes líquidas, através da comutação da válvula. A tecnologia baseia-se em um sistema que muda, periodicamente, as posições de alimentação, dessorvente, extrato e refinado, ao longo do leito. Devido ao deslocamento discreto, o processo atinge um estado estacionário cíclico. Como em qualquer outro processo de adsorção, a seletividade do adsorvente, efeito da capacidade de adsorção e a ação do dessorvente são parâmetros que influenciam na separação final.

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 (Sousa, 2011).

## 1.1 Objetivos

O objetivo geral do trabalho é estudar a separação do p-xileno de uma mistura contendo compostos aromáticos, em Leito Móvel Simulado, por meio de uma simulação analítica utilizando uma programação no software Mathcad, como ferramenta para analisar e identificar como os parâmetros de entrada afetam as variáveis de saída. Esses parâmetros incluem as vazões volumétricas de cada seção do LMS, e as variáveis de saída são representadas por variáveis de desempenho, como pureza, recuperação, produtividade e consumo de solvente.

Os objetivos específicos incluem:

- i. Construção do diagrama do triângulo para a mistura de xilenos
- ii. A determinação do ponto ótimo de operação da separação da mistura de xilenos na coluna cromatográfica.
- iii. Análise dos resultados por meio de histogramas

## 1.2 Estrutura do texto

Esse trabalho fundamenta-se na simulação, através de modelagem matemática, da separação do p-xileno de uma mistura de hidrocarbonetos aromáticos de oito carbonos. É organizado em 6 capítulos:

1. Introdução: Este presente capítulo é o introdutório. Ele fornece uma visão geral do processo de separação de Leito Móvel Simulado.
2. Revisão Bibliográfica: Capítulo que fornece a revisão na literatura da produção e mercado de p-xileno, a modelagem LMS e otimização sob incertezas.
3. Metodologia: Capítulo no qual a metodologia da simulação é desenvolvida e as variáveis de desempenho a serem avaliadas são definidas.
4. Resultados e Discussão: Nesse capítulo serão apresentados os resultados das simulações da separação do p-xileno e serão discutidos e analisados como as variáveis de entrada interferiram nas variáveis de saída.
5. Conclusões e Sugestões: Capítulo que discute os resultados apresentados no capítulo anterior e apresenta sugestões para estudos futuros.
6. Referências Bibliográficas.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 p-Xileno

#### 2.1.1 Mercado

Xilenos são hidrocarbonetos aromáticos compostos por 8 átomos de carbono, com dois grupo metil ligados ao anel benzênico. O p-Xileno (p-X) é um dos três isômeros do xileno com o grupo metil ligado ao anel benzênico na posição para. Os outros isômeros são o o-Xileno (o-X) e m-Xileno (m-X), como o grupo metil ligado ao anel benzênico nas posições orto e meta, respectivamente.

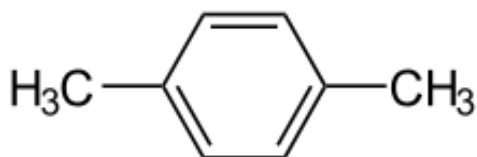


Figura 1 - Fórmula estrutural do p-Xileno

O p-X é mais importante industrialmente que os outros dois isômeros do xileno, devido ao seu uso como matéria-prima para vários compostos. A Figura 2 mostra a produção dos isômeros do xileno e a demanda industrial. Apesar da produção do p-X corresponder a apenas 24% do total, o p-X apresenta a maior demanda - 80%.



Figura 2 - Produção e demanda de mercado de xilenos no mundo (Klafke, 2011)

Como a quantidade de p-Xileno obtida diretamente a partir da mistura de reação não pode cumprir a exigência do mercado, o excedente de m-Xileno e o-Xileno são ainda isomerizados a p-Xileno para equilibrar a demanda (Klafke, 2011).

O p-X é usado em grande escala como matéria-prima na produção de ácido tereftálico puro (ATP) e dimetil tereftalato (DMT), os quais são base para a fabricação do polietileno tereftalato (PET). O PET é uma resina que possui uma ampla variedade

de aplicações, na forma de fibras têxteis, embalagens processadas, filmes, plásticos moldados, garrafas, polímeros de engenharia, entre outros.

O sucesso desse material deve-se à sua excelente relação entre as propriedades mecânicas, térmicas e o custo de produção. No Brasil, a principal aplicação do PET é na indústria de embalagens (71%) (Romão et al, 2009).

A demanda do p-Xileno vem crescendo ao longo dos anos. Uma maior capacidade de produção vem sendo usada, no entanto, ainda não tem acompanhado o aumento da demanda, a qual tem crescido 6-8% anualmente, quando se analisa o mercado mundial. A Figura 3 mostra essa crescente demanda. Apesar disso, a capacidade de expansão do p-Xileno tende a seguir um padrão mais cíclico, com altos e baixos, resultando em oscilações das margens operacionais para os produtores.

De acordo com um estudo feito em 2007 pela Universal Oil Products (UOP), as condições favoráveis, em meados da década de 1990, incentivaram os produtores a ampliar a capacidade de produção, o que levou a um excesso de oferta no fim da década. Em 2001, a capacidade de produção mundial de p-xileno excedeu a demanda por mais de 4,5 milhões de toneladas métricas por ano, diminuindo a capacidade de utilização média a menos de 80%. Até 2002, os produtores tiveram dificuldade para cobrir seus custos operacionais. Com pouca nova capacidade de entrar em funcionamento, no período de 2001-2004, o crescimento da demanda consumiu todo o excedente de p-Xileno do final da década de 1990. Em 2005, o superávit havia caído para menos de 1,5 milhões de toneladas métricas e a capacidade de utilização aumentou para 94%. Apesar disso, a partir de 2007, a capacidade de utilização vem aumentando e sendo capaz de suprir a demanda.

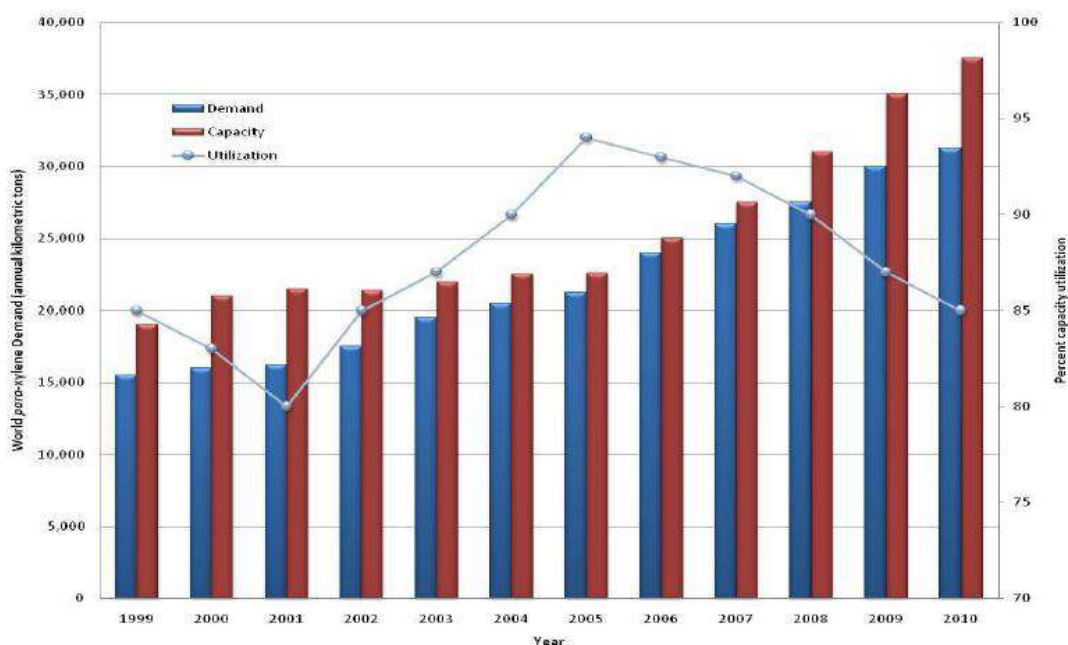


Figura 3 - Balanço de oferta e demanda do p-Xileno, 1999 - 2000 (Ashraf, 2013)

Desde 2012 existe uma séria preocupação sobre a oferta de p-Xileno, devido à demanda pelo ATP e pela capacidade de desenvolvimento da indústria de poliéster. Outro fator de aumento de demanda é o preço do algodão. A produção global de fibra

de algodão continua flutuando e declinou em torno de 20% de 2004 a 2009. Esse declínio é equivalente a uma queda de 5 milhões de toneladas. Devido a esse declínio, a fibra de poliéster ganhou participação no fornecimento global, passando os 50% em 2011, o que resultou um aumento na demanda de p-Xileno. O mercado de fibra de poliéster hoje é substancialmente maior do que o algodão. Como a maioria das plantas está operando à capacidade máxima, futuros aumentos podem requerer algum tipo de modificação. Os produtores podem capitalizar esse ambiente maximizando a produção de p-Xileno através da conversão de compostos menos importantes, como o tolueno, em p-Xileno (Ashraf, 2013).

Sobre os outros isômeros do xileno, o o-Xileno é usado como matéria-prima na produção de anidrido ftálico, que é amplamente usado na fabricação de plastificantes, resinas e corantes sintéticos. Já o m-Xileno pode ser usado na produção de ácido isoftálico, que é aplicado como aditivo na formulação de resinas de poliéster modificadas. A Figura 4 apresenta os isômeros do xileno e alguns exemplos de suas aplicações.



Figura 4 - Exemplo de aplicações dos xilenos (Sousa, 2011)

### 2.1.2 Processo de Produção

O xileno é produzido principalmente pela reforma catalítica, juntamente com o benzeno e tolueno, os quais formam o BTX, que são os três materiais básicos para produção dos intermediários derivados de aromáticos na indústria química e petroquímica. Outros métodos de produção incluem a conversão do tolueno, como o desproporcionamento de tolueno e a metilação de tolueno com metanol. O tolueno tem a demanda mais baixa em relação ao benzeno e xileno e, por isso, existe um incentivo econômico para que essa conversão aconteça. A Figura 5 apresenta a comparação da oferta e demanda de BTX no mercado mundial.

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 sua separação direta. 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 + hidrotreatamento de nafta de coqueamento retardado; hidrocraqueamento catalítico (ainda inexistente no Brasil) (Sousa, 2011).



Figura 5 - Comparação da distribuição de padrões de produção e demanda de mercado de BTX no mundo (Klafke, 2011)

Klafke (2011) apresenta um esquema típico de produção de aromáticos e as seguintes seções:

1. Seção de Produção de Aromáticos ou Unidade de Reforma Catalítica;
2. Seção de Extração para separar os compostos aromáticos BTX do refinado não aromático;
3. Seção de Conversão de tolueno que inclui os processos de Desproporcionamento e Transalquilação;
4. Seção de Recuperação de Produtos que inclui as Colunas de benzeno, tolueno, o-xileno e Aromáticos Pesados ( $A_9$  ou  $C_9$  aromáticos);
5. Seção de Recuperação de p-xileno pelo processo de cristalização ou adsorção;
6. Seção de Isomerização para conversão do refinado da Seção de Recuperação de p-xileno em isômeros de xilenos.

A Figura 6 apresenta a configuração típica de um complexo.

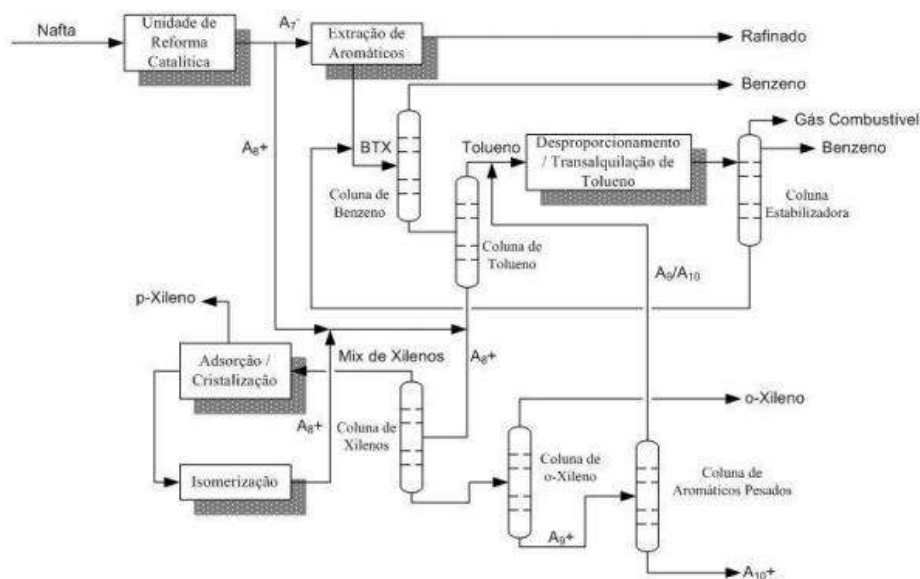


Figura 6 - Esquema simplificado de um processo petroquímico típico de produção de aromáticos (adaptado de Reboucas et al, 2010).

i. Reforma catalítica do nafta

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 (Lapinski et al, 2004).

O produto da reforma catalítica é chamado de reformado e dependendo do objetivo do processo, ele pode ter dois destinos: ser encaminhado para a formulação de gasolina das refinarias; ou ser submetido a processos de separação, de modo a se obter 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 (Sousa, 2011).

Por convenção, no grupo dos hidrocarbonetos aromáticos C<sub>8</sub> são incluídos quatro isômeros; além dos três isômeros orto, meta e para do xileno, o etilbenzeno (EB) também é considerado e essa mistura diluída de p-xileno deve ser purificada a fim de separar o p-xileno. Os quatro isômeros possuem propriedades físicas bastante semelhantes. A Tabela 1 apresenta algumas características desses isômeros.

A reforma catalítica da nafta consiste em uma seção de reforma e uma de pirólise. Os aromáticos BTS produzidos são separados do refinado não-aromático através do processo de extração. O p-Xileno é normalmente recuperado por algum método de cristalização ou adsorção.

**Tabela 1: Pontos de ebulição dos isômeros C<sub>8</sub> aromáticos**

<b>Isômero</b>	<b>p-Xileno</b>	<b>m-Xileno</b>	<b>o-Xileno</b>	<b>Etilbenzeno</b>
Massa Molar	106,17	106,17	106,17	106,17
Densidade a 25°C	0,8610	0,8642	0,8802	0,8671
Ponto de ebulição (°C)	138,4	139,1	144,4	136,2
Ponto de fusão (°C)	13,263	-47,872	-25,182	-94,975

ii. Processo Transalquilação e Desproporcionamento de tolueno

No processo de desproporcionamento de tolueno, duas moléculas de tolueno reagem sob um leito catalisador zeólitas para formar uma molécula de xileno e um de benzeno. Esse processo engloba três principais áreas de processamento: seção do reator, destilação do produto e recuperação do p-Xileno. Seletividade de 90% de p-Xileno na mistura de xilenos é alcançada e o composto pode ser separado por cristalização ou adsorção. Esse processo também produz benzeno e portanto, é viável quando se deseja também obter ambos os produtos: xileno e benzeno.



É um processo que tem a finalidade de aumentar a produção de xileno e benzeno a partir da reforma catalítica, visto que esses dois produtos são mais importantes para a indústria petroquímica e apresentam uma maior demanda de mercado do que o tolueno (Figura 8).

O processo de desproporcionamento pode ser empregado associado com o processo de transalquilação. TSAI et al, 1998 estudou a produção de BTX com o uso da reforma catalítica sozinha e associada a esses dois processos: Reforma e Desproporcionamento (Ref + DPT); Reforma e Transalquilação (Ref + Trans) e o processo particular Transplus, de transalquilação e desproporcionamento combinados (Ref + Transplus). Os resultados, apresentados na Figura 7, são comparados e relacionados com o caso base (Reforma).

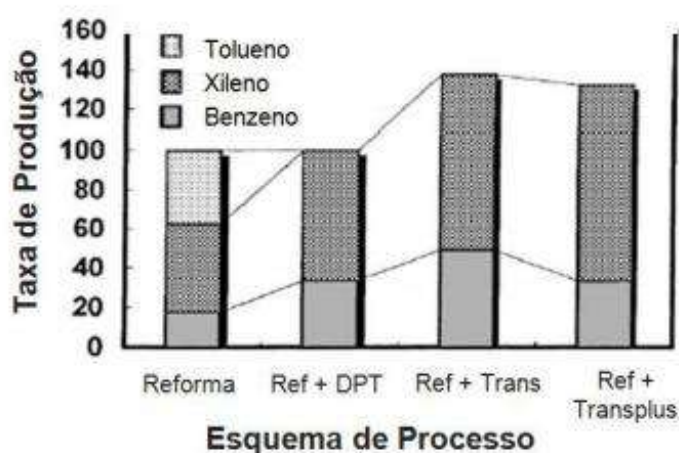


Figura 7- Comparação da taxa de produção de BTX através de vários esquemas de integração, utilizando o processo de Reforma Catalítica como caso base (adaptado de TSAI et al, 1998).

O esquema reacional do processo abrange uma complexa rede de reações. As principais são: desalquilação de alquilaromáticos, transalquilação e desproporcionamento.

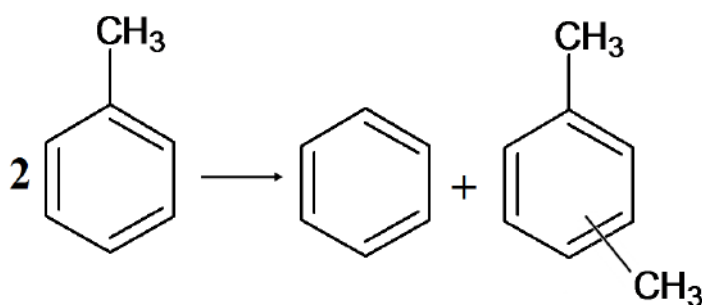


Figura 8 - Conversão do tolueno em benzeno e xileno

### iii. Processo de Metilação do tolueno

A metilação catalítica do tolueno é uma alternativa potencial de produção do p-Xileno. Através de uma reação entre tolueno e metanol sob um catalisador zeólita, água e xileno são formados. O equilíbrio termodinâmico alcançado dos isômeros do xileno é o seguinte: 52,42% m-Xileno, 24,03% o-Xileno e 23,55% p-Xileno (Ashraf, 2013).

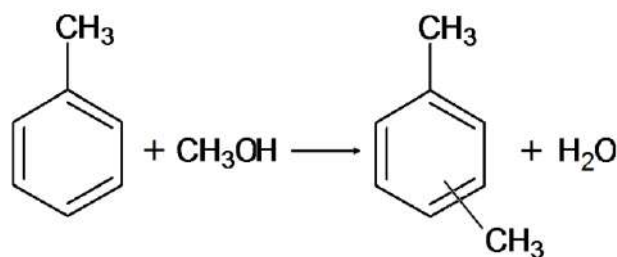


Figura 9 - Metilação do Tolueno

A metilação do tolueno é uma alternativa cabível de produção do p-Xileno se puder ser produzido com alta seletividade, o que está diretamente ligado ao catalisador zeólita.

#### iv. Processo de Purificação de p-Xileno - Cristalização

A pureza mínima de p-Xileno exigida pela indústria é de 99,5%. 99,8% de pureza é considerado ultrapuro. Todos os processos de produção discutidos anteriormente necessitam da separação do p-Xileno dos outros isômeros.

Devido aos pontos de ebulição dos diferentes isômeros do xileno serem muito próximos, como apresentado na Tabela 1, a separação do p-xileno de uma mistura de xilenos é difícil e representa uma etapa de grande gasto de energia no processo global de produção. Além disso, os valores volatilidade relativa a 138°C, para os isômeros meta e para, são muito próximos, 1,00 e 0,981, respectivamente. Por tais motivos, a separação desses compostos através do processo de destilação é inviável.

O o-Xileno pode ser separado da mistura através de uma destilação fracionada, visto que seu ponto de ebulição apresenta uma diferença considerável em relação aos demais isômeros.

O etilbenzeno pode ser recuperado também por destilação, mas não seria economicamente viável, o processo resultaria em uma coluna com número muito elevado de pratos teóricos.

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. 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, 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 (Sousa, 2011).

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. 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.

v. Processo de Purificação de p-Xileno - Adsorção

Outro processo de separação do p-Xileno é o processo de adsorção. A cromatografia é um processo adsorptivo de separação e é baseado no depósito ou acúmulo das moléculas em uma superfície. De acordo com o estado físico da fase que contém as moléculas a serem de interesse e da superfície da fase adsorvente, a adsorção pode ser dividida nas seguintes combinações das fases:

- Gás/Superfície sólida
- Líquido/Superfície sólida
- Gás/Superfície líquida
- Líquido/Superfície líquida

No caso do p-Xileno, a maioria de suas separações são do tipo líquido/superfície sólida. O sólido no qual a adsorção ocorre é definido como adsorvente. A Figura 10 exemplifica um sistema cromatográfico composto por dois componentes, A e B, o adsorvente, o solvente e as fases móvel e estacionária.

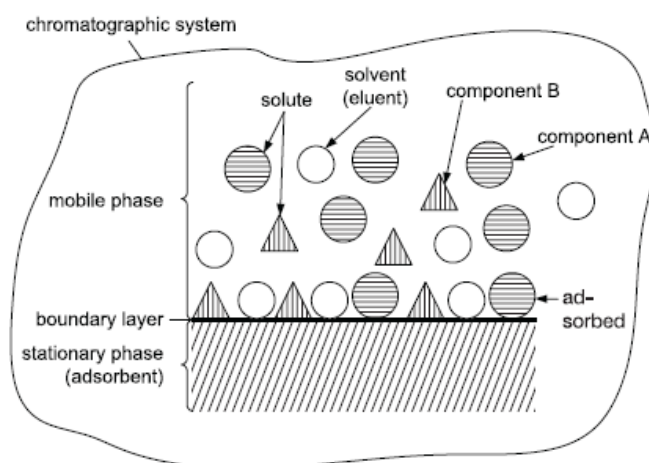


Figura 10 - Sistema cromatográfico (Schmidt-Traub, 2005).

Em nível molecular, o processo de adsorção é a formação de interações entre a superfície do adsorvente e as moléculas da fase fluida (líquida). As interações podem ser de natureza variada, e então, mais ou menos fortes. Basicamente, dois tipos de interações podem ser distinguidos (Atkins, 1990):

- Adsorção física, na qual a interação é fraca e baseada na força de Van der Waals (dipolo, dispersão ou força de indução). As moléculas adsorvidas fisicamente mantêm sua identidade química.
- Adsorção química, na qual as interações são mais fortes. É promovida por forças de valência, geralmente covalentes. A energia das valências livres do adsorvente é forte o suficiente para quebrar as forças atômicas entre as moléculas adsorvidas e o adsorvente. Há o compartilhamento de

elétrons, o que pode ocasionar a mudança estrutural da molécula e tornar a adsorção irreversível.

Na cromatografia em fase líquida, a fase móvel é forçada a escoar por uma coluna, embalada com partículas do adsorvente (fase estacionária). A Figura 11 mostra a injeção de uma mistura homogênea (triângulos e círculos) em um sistema na entrada da coluna. Os triângulos representam o componente B (triângulos) com mais afinidade à fase estacionária. O tempo de adsorção sobre a superfície da fase estacionária é portanto, maior do que o do componente A (círculos), com afinidade mais baixa à essa fase. Essa diferença de afinidade, e assim, de tempo de adsorção, resulta em uma velocidade de migração mais lenta pela coluna do componente B, mais adsorvido. Isto atrasa sua chegada no final da coluna em comparação com o componente menos adsorvido, A. Se as condições de processo são bem escolhidas, esses dois componentes A e B podem ser completamente separados e recolhidos como componentes puros na saída da coluna.

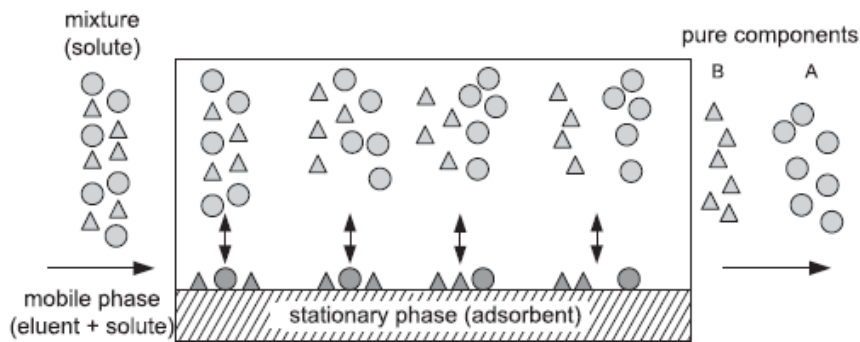


Figura 11 - Princípio da adsorção cromatográfica (Schmidt-Traub, 2005).

Informações básicas do desenvolvimento de uma separação cromatográfica são obtidas por meio de experimentos em um típico cromatógrafo. As intensidades de interação de cada componente com a fase estacionária são proporcionais ao seu tempo de retenção, representado na Figura 12 por  $t_{R,i}$ . O tempo de retenção é determinado do pico máximo, no caso de picos simétricos. O tempo morto total,  $t_{total}$ , é o tempo decorrido da injeção até a detecção do primeiro componente. O tempo morto da planta,  $t_{plant}$ , é obtido ao se passar um composto inerte de igual diâmetro molecular, para avaliação do tempo de passagem pela coluna, se o comprimento, diâmetro, detector e sistema de injeção da coluna, influenciam. O tempo morto então,  $t_o$ , é a subtração do  $t_{plant}$  do  $t_{total}$ .

O tempo de retenção de uma substância depende da geometria da coluna e da vazão da fase móvel, portanto, o comportamento de retenção deve ser normalizado. Conseqüentemente, o fator de capacidade,  $k'_i$ , o qual é chamado de fator de retenção, é definido como (Schmidt-Traub, 2005) :

$$k'_i = \frac{t_{R,i} - t_o}{t_o} \quad (2.1)$$

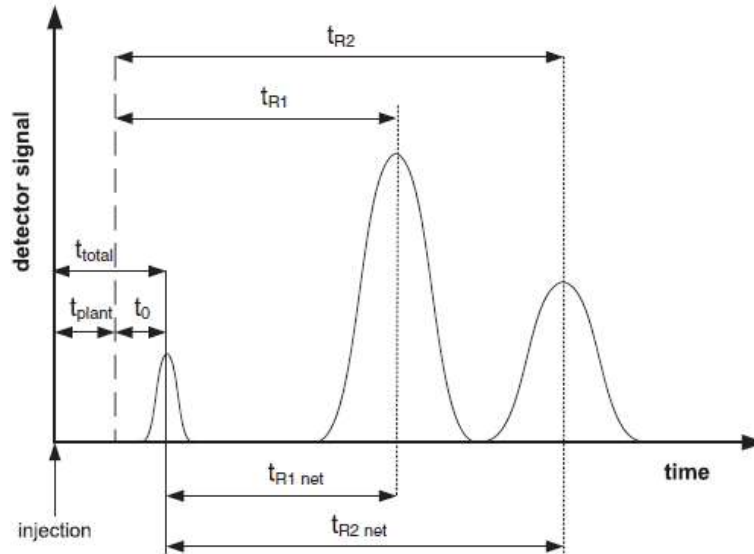


Figura 12 - Cromatograma para três componentes (Schmidt-Traub, 2005).

Esse fator depende da distribuição do componente de interesse entre as fases móvel e estacionária. Pode ser também expresso pela razão do número de moles presentes na fase estacionária e do número de moles presentes na fase móvel:

$$k'_i = \frac{n_{i,estac}}{n_{i,móv}} \quad (2.2)$$

A seletividade,  $\alpha$ , é determinada pela divisão dos fatores de retenção. Por convenção, o componente mais retido é o denominador e assim a seletividade de uma separação de dois componentes é sempre maior que 1. A seletividade também é chamada de fator de separação.

$$\alpha = \frac{k'_j}{k'_i} = \frac{t_{R,j} - t_0}{t_{R,i} - t_0} \quad (2.3)$$

Outros fatores extremamente importantes que devem ser considerados em uma separação cromatográfica são a porosidade e a fração de vazios. Eles são a base para a modelagem e a simulação de um processo de purificação. Como apresentado na Figura 13, o volume da coluna,  $V_c$ , é dividido em dois sub volumes, volume intersticial da fase fluida ( $V_{int}$ ) e volume intersticial da fase estacionária, do adsorvente ( $V_{ads}$ ).

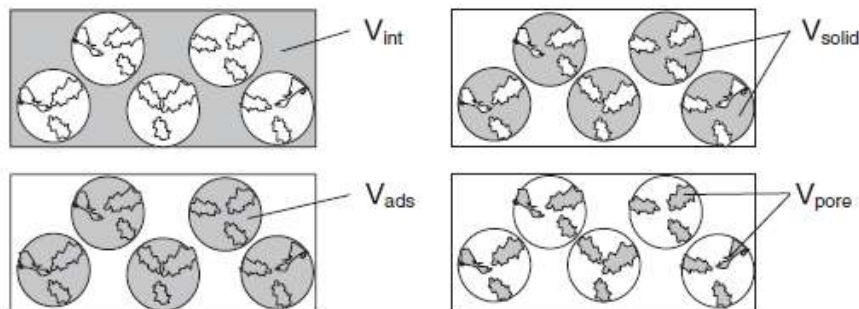


Figura 13 - Estrutura do leito na coluna (Schmidt-Traub, 2005).

$$V_c = \pi \frac{d_c^2}{4} L_c = V_{ads} + V_{int} \quad (2.4)$$

O volume do adsorvente,  $V_{ads}$ , é a soma do material sólido,  $V_{sólido}$  e do volume do poro,  $V_{poro}$ .

$$V_{ads} = V_{sólido} + V_{poro} \quad (2.5)$$

De acordo com essas duas equações acima, é possível definir a fração de vazios,  $\varepsilon$ , fração de vazios da fase sólida,  $\varepsilon_p$  e a fração de vazios total,  $\varepsilon_t$ :

$$\varepsilon = \frac{V_{int}}{V_c} \quad (2.6)$$

$$\varepsilon_p = \frac{V_{poro}}{V_{ads}} \quad (2.7)$$

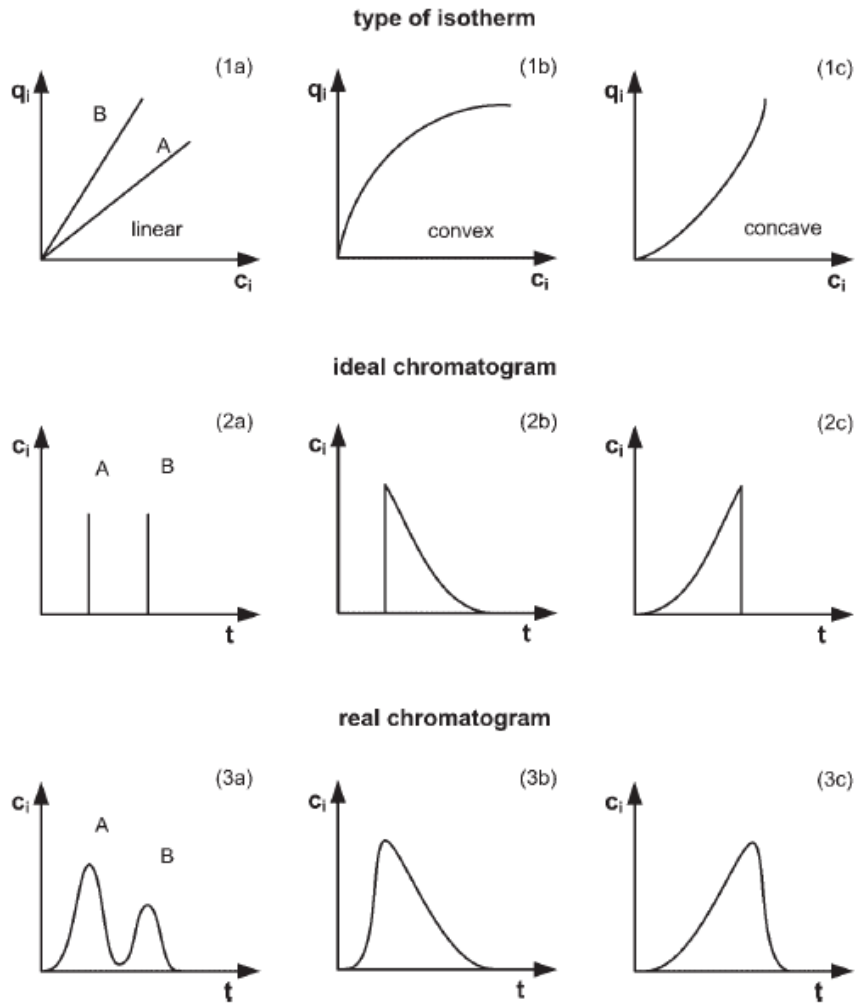
$$\varepsilon_t = \frac{V_{int} + V_{poro}}{V_c} = \varepsilon + (1 - \varepsilon)\varepsilon_p \quad (2.8)$$

O comportamento de uma frente de massa é influenciada por diversos fatores, tais como a dinâmica do fluido dentro do leito, o fenômeno de transferência de massa e, o mais importante, o equilíbrio de adsorção na temperatura do sistema.

O equilíbrio de adsorção pode ser representado por uma isoterma, a qual dá a correlação entre a quantidade de soluto no adsorvente  $q_i$ , nas diferentes concentrações da fase fluida,  $c_i$ . Essa correlação pode ser vista no perfil de separação no cromatógrafo, uma vez que o tempo de retenção de um componente  $i$ ,  $t_{R,i}$ , depende de  $q_i$  (Guiochon, 1994) (Seidel-Morgenstern, 1995).

$$t_{R,i}(c_i^+) = t_o \left( 1 + \frac{1-\varepsilon_t}{\varepsilon_t} \frac{\partial q_i}{\partial c_i} \Big|_{c_i^+} \right) \quad (2.9)$$

O termo diferencial representa o declive da isoterma na concentração  $c_i^+$ . Para isotermas lineares, é equivalente à constante de Henry da isoterma  $H_i$  e o tempo de retenção se torna independente da concentração da fase móvel. Para sistemas reais, efeitos de transferência de massa e da dinâmica do fluido também são considerados. A Figura 14 apresenta a variação do comportamento do tempo de retenção,  $t_{R,i}$ , e da concentração  $c_i$ , de acordo com o tipo de isoterma.



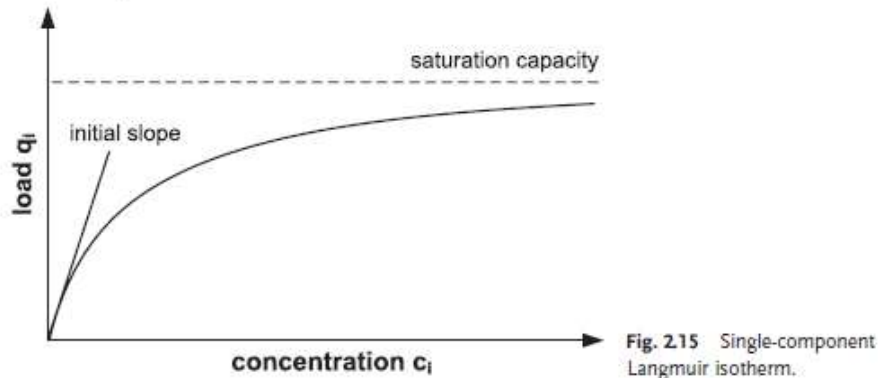
**Figura 14 - Influência do tipo de isoterma no cromatograma (Schmidt-Traub, 2005).**

Na isoterma convexa, o termo diferencial depende da concentração do soluto para cada concentração  $c_i$ , que irá representar um tempo de retenção próprio. A curva, tanto da isoterma quanto do tempo de retenção, diminui com o aumento da concentração. Isso significa que para altas concentrações, temos um tempo de retenção baixo, já para baixas concentrações, um longo tempo de retenção.

Da mesma forma que a isoterma convexa, a côncava depende de  $q_i$  para cada  $c_i$ , porém com um comportamento oposto: baixas concentrações se movem rápido, enquanto altas concentrações, devagar.

A isoterma do tipo Langmuir é o tipo de isoterma mais comum na cromatografia, de acordo com Schmidt-Traub (2005). Enquanto a concentração do soluto na fase móvel aumenta, a quantidade adsorvida na fase estacionária não aumenta linearmente. Somente na primeira região, como pode ser observado na Figura 15, com uma baixa concentração da fase móvel é que se tem um comportamento linear. Essa região é usada para análise quantitativa e analítica cromatográfica, visto que somente

essa região de trabalho garante que o tempo de retenção não é deslocado para se diferentes quantidade são injetadas.



**Figura 15 - Isotherma de Langmuir (Schimidt-Traub, 2005).**

Na região linear, para um componente adsorvido, a relação entre as fases móvel e estacionária pode ser dada por:

$$q = Hc \quad (2.10)$$

Essa região é importante também para a determinação do coeficiente de Henry:

$$H = \left( \frac{t_R}{t_o} - 1 \right) \frac{\varepsilon_t}{1 - \varepsilon_t} \quad (2.11)$$

Quanto maior for o coeficiente de Henry para uma substância, mais forte é a sua adsorção e então maior é o tempo de retenção. Portanto, para que dois componentes tenham uma boa separação, é necessário que tenham coeficientes de Henry bem distintos. A seletividade pode ser rescrita em função dos coeficientes de Henry:

$$\alpha = \frac{H_j}{H_i} \quad (2.12)$$

A isoterma completa de Langmuir é representada por:

$$q = q_{sat} \frac{bc}{1+bc} = \frac{Hc}{1+bc} \quad (2.13)$$

O fator b de Langmuir é dado por:

$$b = \frac{H}{q_{sat}} \quad (2.14)$$

As seguintes considerações são feitas para a isoterma de Langmuir:

- Todos os sítios de adsorção são considerados energeticamente equivalentes (superfície homogênea);
- Cada sítio de adsorção adsorve apenas uma molécula de soluto;
- Uma monocamada de soluto adsorvido é formada;
- Não há interferência lateral entre as moléculas adsorvidas.



No caso de misturas, não interfere apenas a relação entre a quantidade de cada componente e adsorvente, mas também entre as próprias moléculas dos diferentes componentes. O resultado do efeito de deslocamento não pode ser descrito como isotermas de componentes únicos independentes. Para tanto, é necessário uma extensão da isoterma de Langmuir, que leve em consideração essa interferência. Essa extensão é conhecida como isoterma de Langmuir competitiva, ou de multicomponentes.

$$q_i = q_{sat} \frac{b_i c_i}{1 + \sum_{j=1}^n b_j c_j} = \frac{H_i c_i}{1 + \sum_{j=1}^n b_j c_j} \quad (2.15)$$

Devido às diferentes posições do grupo metil nos xilenos, os diâmetros cinéticos são também diferentes: 6,7 Å para p-Xileno, 7,3 Å para o-Xileno e 7,4 Å para m-Xileno. Isso resulta em um relativamente elevado coeficiente de difusão do p-Xileno em relação aos outros isômeros e a seletividade de adsorção do p-Xileno é usada para separá-lo dos outros. A principal vantagem do processo de adsorção, em comparação com o processo de cristalização, é a recuperação do isômero de interesse. Na adsorção é possível recuperar até 97% de p-Xileno, contra apenas 65% por passe na cristalização, sendo necessária a recirculação de produto.

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 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 (Comissaris, 2004).

Adsorção é uma operação de transferência de massa, no qual as moléculas de um certo fluido se aderem a uma superfície sólida, permitindo a separação deste fluido dos demais componentes de uma solução. Este fenômeno depende muito do sólido que será usado como adsorvente, um bom adsorvente deve ter uma área específica alta, o que significa que o sólido deve ser altamente poroso. Além dessa característica, é necessário também que o adsorvente possua grande vida útil e alta seletividade.

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. 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 (Sousa, 2011).

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 e evitam os tempos de parada do processo (Cerutti, 2003).

O processo em batelada é um processo mais antigo e amplamente empregado, no qual o adsorvente é alternadamente saturado e regenerado em colunas de leito fixo. Em uma coluna ocorre a adsorção e na outra, a regeneração, em um processo cíclico.

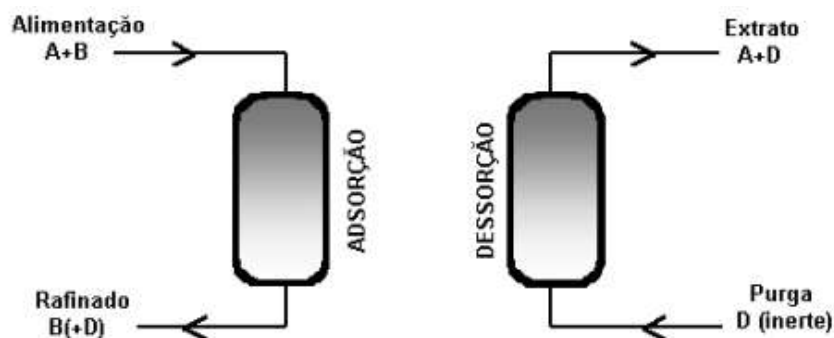


Figura 16 - Processo de separação por adsorção: operação em batelada cíclica (Cerutti, 2003).

O processo contínuo em contra-corrente possibilita uma maior utilização da capacidade adsorviva da fase sólida. Nesse processo, o sólido deve ter movimento contracorrente, o qual pode ocorrer de duas formas: as partículas do adsorvente se movimentam efetivamente em relação à parede (Leito Móvel Verdadeiro); as partículas do adsorvente permanecem em uma posição fixa em relação à parede, o movimento relativo do sólido em apenas simulado (Leito Móvel Simulado).

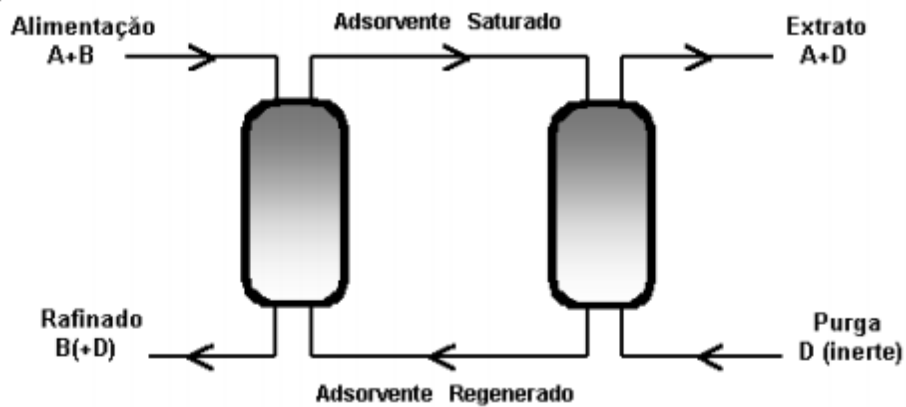
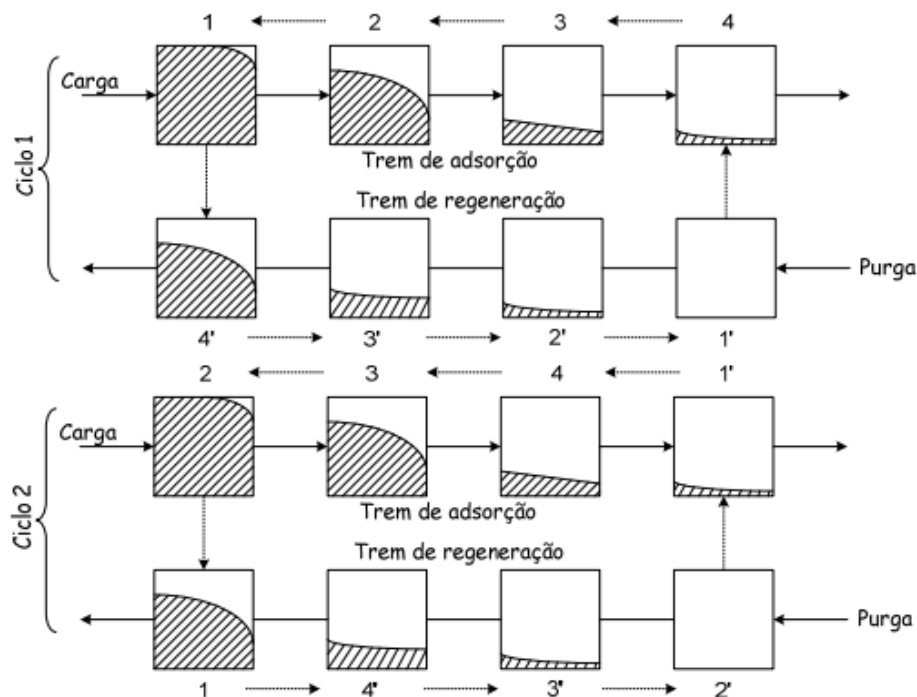


Figura 17 - Processo de separação por adsorção: operação contínua contracorrente (Cerutti, 2003).

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 (Thomas, 1998).

Duas 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 18. 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 (Thomas, 1998).



**Figura 18 - Diagrama mostrando a sequência das trocas de coluna em um sistema de adsorção contracorrente em um leito móvel simulado (adaptado de Thomas, 1998).**

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 (Sousa, 2011).

O processo LMS, que será abordado neste trabalho, é discutido em detalhes, a seguir.

## 2.2 Leito Móvel Simulado (LMS)

O processo de Leito Móvel Simulado apresenta maior eficiência de separação se comparado ao processo de Leito Móvel Verdadeiro (LMV) e seu conceito deriva do LMV, portanto, uma breve explicação do LMV deve ser feita.

No True Moving Bed, ou Leito Móvel Verdadeiro, há uma vazão real de sólidos circulando no meio. A fase móvel e a fase estacionária se movem em sentidos opostos e ambas são totalmente recicladas. O processo apresenta quatro correntes externas:

corrente de alimentação, contendo os componentes a serem separados; corrente de dessorvente; corrente de extrato, contendo o componente mais retido; corrente de refinado, contendo o componente menos retido.

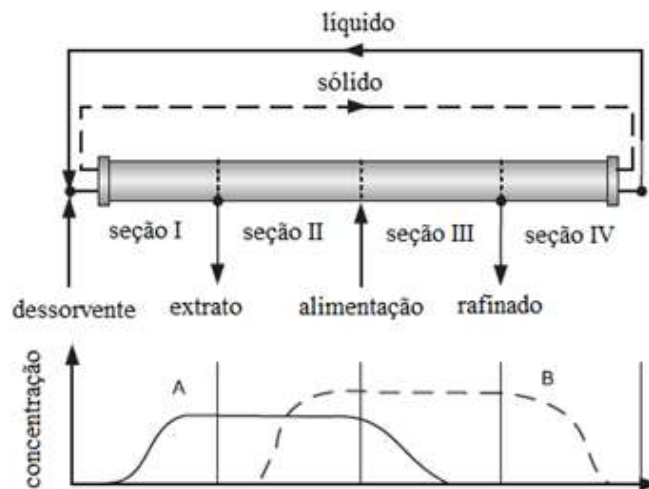


Figura 19 - Leito Móvel Verdadeiro com 4 seções (adaptado de Schimidt-Traub, 2005).

Essas correntes dividem a coluna em 4 seções com diferentes vazões da fase líquida, e cada uma dessas seções desempenham um papel específico no processo. Exemplificando uma separação de dois componentes, A e B, sendo o A a espécie mais fortemente adsorvida. A separação ocorre nas seções II e III. Na seção I, a fase sólida é regenerada com injeção de solvente puro, através da dessorção do componente mais fortemente adsorvido. Na seção IV, o líquido é regenerado pela adsorção do componente menos retido que não saiu na corrente de refinado.

- Seção I - É injetado o eluente que vai promover a dessorção do componente mais fortemente adsorvido (A). A é dessorvido pelo contato contracorrente e retirado em parte da corrente de extrato. Conseqüentemente, nesta seção, acontece a regeneração do adsorvente.
- Seção II - O componente mais fracamente adsorvido (B) é removido do sólido pelo componente A e carregado pela fase fluida em direção da seção III.
- Seção III - O componente A é adsorvido. A seção III recebe a alimentação e nela ocorre o enriquecimento da fase fluida com o componente B que é retirado em parte, como produto refinado.
- Seção IV - O componente B é adsorvido. Ocorre também a regeneração do dessorvente, que será recirculado para seção I.

Com escolhas apropriadas da condição de operação, como as vazões internas nas seções de I a IV e a velocidade da fase estacionária, a corrente de alimentação pode ser completamente separada. A Figura 19 mostra o perfil de concentração dos componentes A e B ao longo das 4 seções. Pode-se observar que o extrato é rico em componente B e o refinado em componente A.

A Figura 20 apresenta o um outro esquema de uma unidade de LMV de 4 seções.

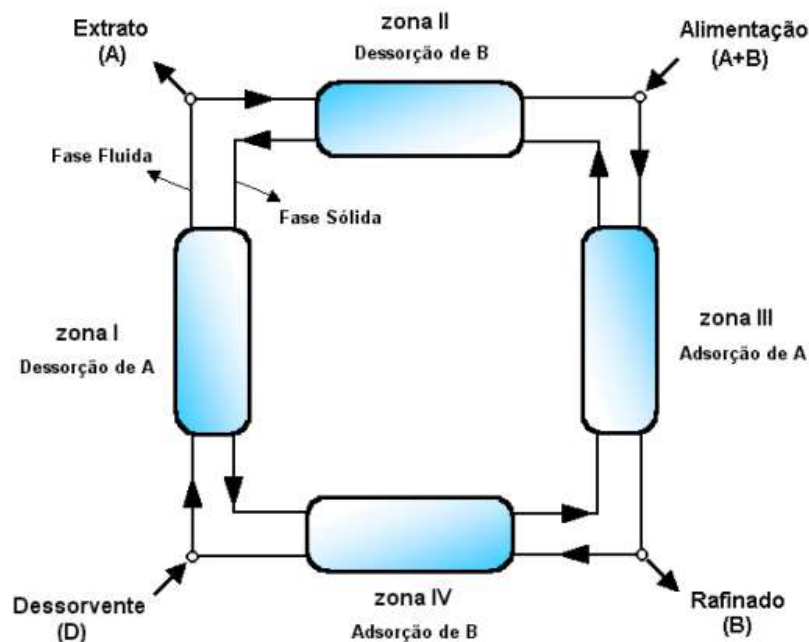


Figura 20 - Esquema de uma unidade de Leito Móvel Verdadeiro (Cerutti, 2003).

As principais desvantagens do Leito Móvel Verdadeiro estão associadas com o movimento da fase sólida adsorvente. Entre estas desvantagens pode-se citar a complexidade mecânica do equipamento e o atrito das partículas (Cerutti, 2003). Para solucionar os problemas relacionados ao movimento da fase sólida, foi desenvolvido o modelo de separação do Leito Móvel Simulado.

O processo de Leito Móvel Simulado promove, através de um projeto apropriado do sistema de circulação do líquido, uma simulação da circulação do adsorvente. Com isso muitos dos problemas decorrentes da circulação do sólido adsorvente são evitados. O coração da tecnologia de LMS é um sistema capaz de mudar periodicamente, durante a operação da unidade, as posições das linhas de alimentação, dessorvente, extrato e refinado ao longo do leito, simulando assim o movimento do sólido (Neves, 2000).

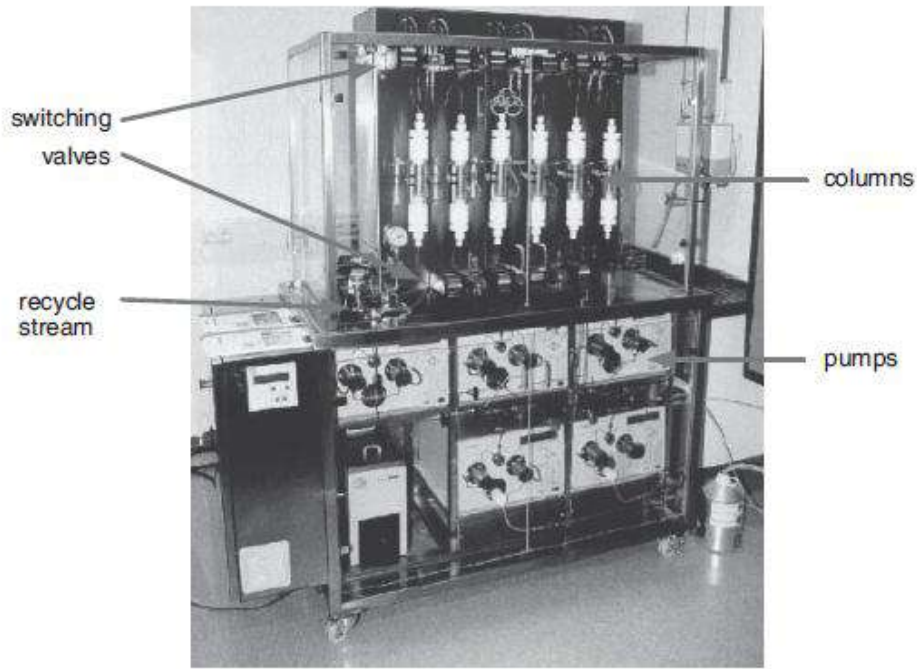


Figura 21 - Fotografia de uma planta LMS (Schmidt-Traub, 2005).

A Figura 22 é um diagrama esquemático do princípio do LMS. A cada intervalo, as correntes de alimentação, dessorvente, extrato e refinado mudam de posição, no sentido contrário ao do líquido. Depois de um número de trocas, quando as posições iniciais de todas as correntes externas são restabelecidas, um ciclo é completado.

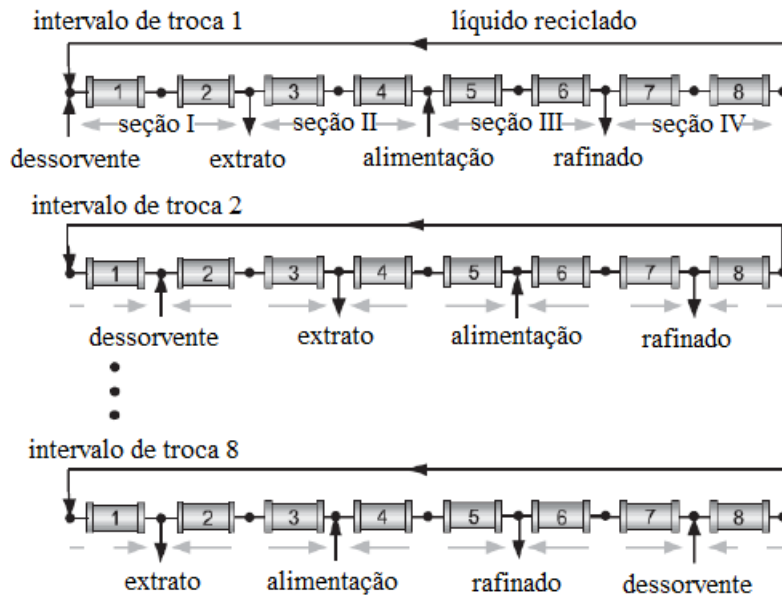


Figura 22 - Diagrama esquemático do processo LMS (adaptado de Schmidt-Traub, 2005).

A Figura 23 mostra o perfil de concentração dos componentes A e B nas seções do processo LMS.

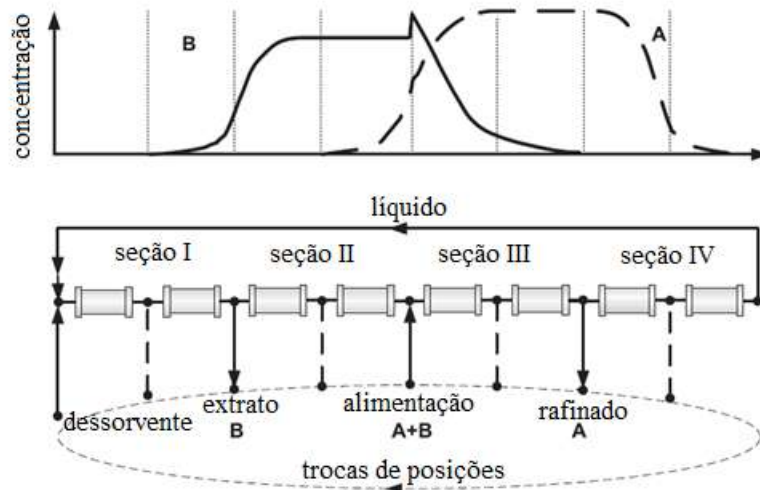


Figura 23 - Perfil de concentração e fluxograma para um processo LMS (adaptado de Schmidt-Traub, 2005).

Essa troca de posições é conseguida por válvulas instaladas entre cada par de leitos, que permitem fluxos de entrada e saída direcionados adequadamente para a corrente de interesse no tempo. Existem dois tipos de válvulas, rotativa ou de duas direções. A Figura 23 mostra um exemplo de um processo LMS com válvulas de duas direções.

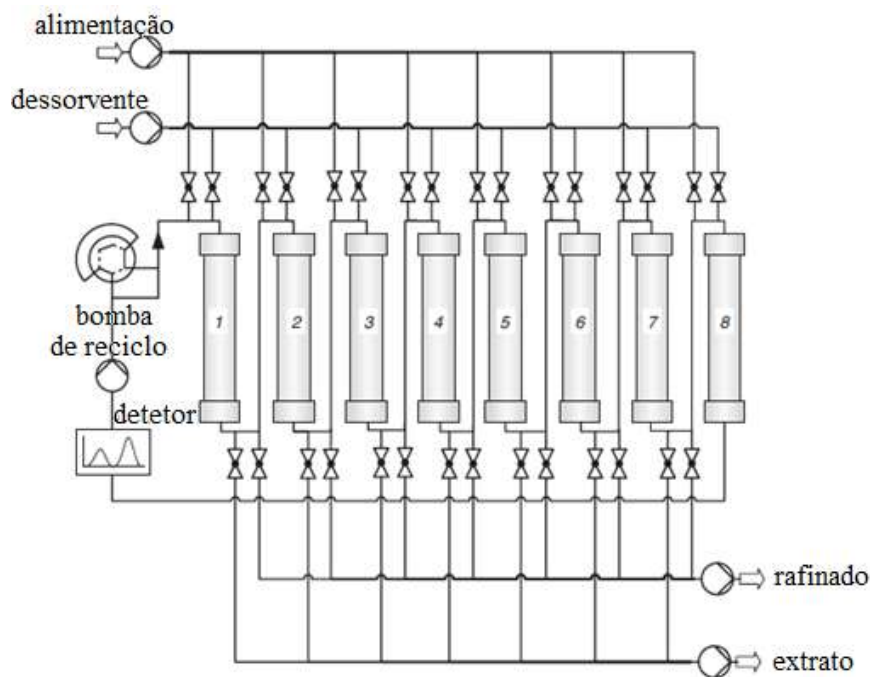


Figura 243 - LMS com válvulas de duas direções (adaptado de Schmidt-Traub, 2005).

A determinação do número de leitos a serem empregados tem sido objeto de muitos estudos, uma vez que poucos leitos podem não ser suficientes para aproximar o processo do equivalente ao Leito Móvel Verdadeiro, o que tomaria o mesmo menos eficiente; por outro lado, o emprego de leitos em excesso tendem a encarecer excessivamente o investimento, devido ao sistema de válvulas necessário para fazer as mudanças nas posições das alimentações e retiradas (Neves, 2000). Os perfis de



concentração do LMS se aproximam do LMV para um elevado número de colunas. Na Figura 25 uma configuração de 12 leitos, de forma 3-3-3-3 é apresentada.

Embora existam equipamentos com outras configurações, o LMS de quatro seções é o mais empregado industrialmente, geralmente com 12 ou 24 colunas (Ruthven e Ching, 1989; Mazzotti et al., 1996). Ressalta-se ainda, que unidades com quatro seções podem apresentar diversas outras configurações, como 5-9-7-3 (Azevedo et al., 1997), 5-1-3-3 (Storti et al., 1995) ou 2-1-2-1 (Furlan, 1997), seja em escala industrial ou em plantas-piloto.

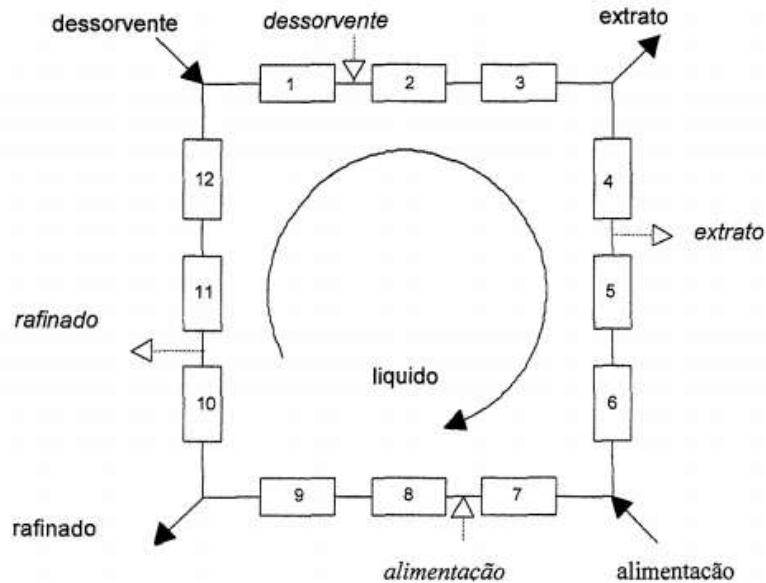


Figura 25 - Diagrama esquemático de um Leito Móvel Simulado de configuração 3-3-3-3 (Neves, 2000).

### 2.2.1 Otimização dos parâmetros de operação

A operação de uma unidade LMS é caracterizada pelas vazões das fases líquidas nas quatro seções,  $Q_{j,LMS}$ , assim como o tempo de troca,  $t_s$ . Outro grau de liberdade é a concentração do soluto na corrente de alimentação; de acordo com Charton (1995), a concentração da alimentação deve ser a máxima para atingir a melhor produtividade. Para as próximas considerações, as concentrações da alimentação e as temperaturas são mantidas constantes.

A Figura 26 mostra um perfil axial ótimo das concentrações do líquido no final de um troca de intervalo depois do processo ter atingido um estado estacionário cíclico. As fronteiras de adsorção e dessorção de ambos os componentes tem que começar ou parar em certos pontos para atingir a completa separação na máxima produtividade. A saída do componente de menor tempo de retenção é o refinado e o de maior tempo, o extrato.

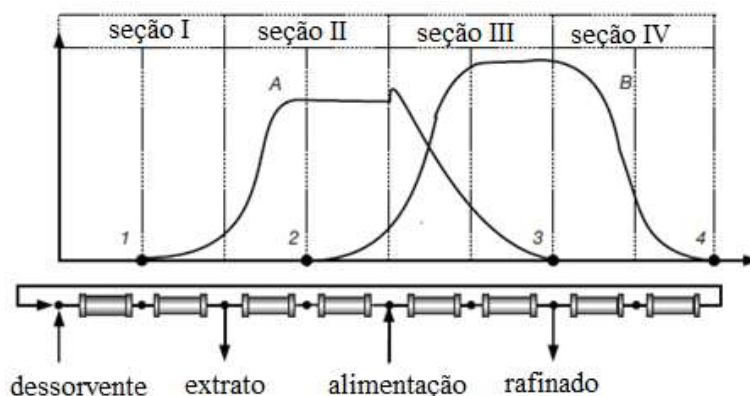


Figura 26 - Perfil de concentração ótimo no LMS (adaptado de Schmidt-Traub, 2005).

Para completa separação, as fronteiras de dessorção de dois componentes A e B não devem exceder os pontos 1 e 2, respectivamente. Se A ultrapassar 1, o solvente será contaminado com o componente A, que será reciclado para a seção IV, carregado para o refinado, que será contaminado. Para fronteiras de adsorção, componentes A e B não devem violar os pontos 3 e 4, respectivamente. Se A ultrapassar 3, irá contaminar o refinado e se B ultrapassar 4, irá para a seção I e contaminará o extrato.

Para atingir 100% de pureza para os dois componentes, é necessário cumprir as restrições mencionadas anteriormente. Além disso, é favorável empurrar as fronteiras o mais pra frente possível, em direção aos pontos de 1 a 4, para obter o maior rendimento, assim como o consumo mais baixo de solvente.

Se a pureza do produto aceita é mais baixa que 100%, existem duas possibilidades de alcançar um menor custo no processo:

- Uma maior vazão de alimentação a consumo de solvente constante pode ser realizado quando a fronteira de adsorção do componente A excede o ponto 3 e/ou a fronteira de dessorção do componente B excede o ponto 2.
- Um baixo consumo de solvente a uma vazão de alimentação constante pode ser realizado quando a fronteira de adsorção do componente B excede o ponto 4 e/ou a fronteira de dessorção do componente A excede o ponto 1.

Sempre que se lida com operação de unidade LMS, deve considerar o tempo que o processo precisa para atingir o estado estacionário periódico. Dependendo do sistema cromatográfico, do set-up do processo e da geometria das colunas, levará quinze ou mais ciclos completos para atingir o estado estacionário. Por tais motivos, um modelo matemático é necessário para que se possa prever o comportamento da unidade e as condições de processo ótimas.

Devido à similaridade entre LMS e LMV, a abordagem LMV é usada para estimar parâmetros LMS. 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 (Sousa, 2011). Estas relações de equivalência estão apresentadas nas equações abaixo.

Velocidade da fase sólida no LMV:

$$\mathbf{u}_s = \frac{L_c}{t_s} \quad (2.16)$$

A velocidade da fase s3lida no LMS 3 igual a zero, n3o h3a movimento do s3lido. A velocidade da fase l3quida no LMV 3 definida como  $v_{LMV}$ . Para o LMS, a velocidade da fase l3quida 3 descrita como:

$$\mathbf{v}_{LMS} = \mathbf{v}_{LMV} + \mathbf{u}_s \quad (2.17)$$

Vaz3o da fase s3lida no LMV:

$$Q_s = \frac{V_c(1-\varepsilon)}{t_s} \quad (2.18)$$

No LMS, novamente pela raz3o de n3o ter movimento do s3lido, n3o existe vaz3o da fase s3lida.

Vaz3o da fase l3quida no LMV 3 representada como  $Q_{j,LMV}$ . A rela33o de equival3ncia para o LMS 3:

$$Q_{j,LMS} = Q_{j,LMV} + \frac{\varepsilon V_c}{t_s} \quad (2.19)$$

Onde  $t_s$  3 o tempo de troca das correntes externas,  $u_s$  3 a velocidade do s3lido no LMV,  $L_c$  3 o comprimento total do leito (soma dos comprimentos dos leitos no caso do LMS),  $V_c$  3 o volume da coluna e  $\varepsilon$  3 a porosidade do leito.

#### i. Isoterma Linear

Sob a 3tima de um modelo ideal e de isotermas lineares, Em cada se33o  $j$  do processo LMV, a fase l3quida move com a vaz3o  $Q_{j,LMV}$  em uma dire33o e a fase s3lida com  $Q_s$  na dire33o contr3ria. Por isso, no modelo ideal, o equil3brio 3 assumido a ser atingido imediatamente, a vaz3o m3ssica  $\dot{m}_{i,j}$  do componente  $i$  depende dessas duas vaz3es e da isoterma de equil3brio. O balan3o de massa de um componente  $i$ , em uma se33o  $j$ , no estado estacion3rio, 3 dado por:

$$\dot{m}_{i,j} = (Q_{j,LMV} - Q_s \varepsilon_p) c_{i,j} - Q_s (1 - \varepsilon_p) q_{i,j} \quad (2.20)$$

Onde:

$\dot{m}_{i,j}$  = vaz3o m3ssica na se33o  $j$

$Q_{j,LMV} \cdot c_{i,j}$  = massa que chega 3 se33o  $j$  pelo fluido no sentido positivo

$Q_s \varepsilon_p c_{i,j}$  = massa que chega 3 se33o  $j$  pelo fluido no sentido negativo

$Q_s (1 - \varepsilon_p) q_{i,j}$  = massa que chega 3 se33o  $j$  pelo s3lido

O movimento na dire33o do fluxo l3quido 3 o referencial e ent3o considerado positivo, enquanto que a migra33o do s3lido resulta em um sinal negativo. A Figura 27 retrata as dire33es de migra33o dos dois componentes para uma separa33o LMV e ilustra os sinais positivos e negativos em cada se33o.

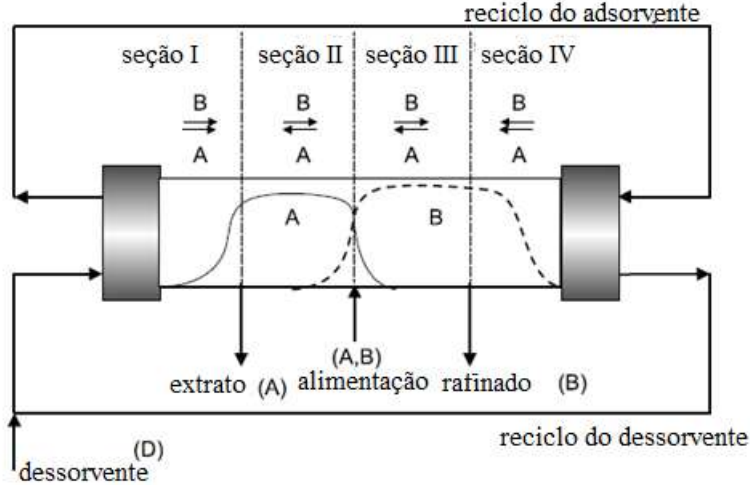


Figura 27 - Direções de migração dos componentes A e B no LMV (adaptado de Schmidt-Traub, 2005).

O parâmetro  $\gamma_{i,j}$  indica a direção de movimento dos componentes em cada seção. É definido com a razão da vazão mássica do componente  $i$  dissolvido na fase líquida e a vazão mássica do componente  $i$  adsorvido na fase estacionária. Para uma isoterma linear, onde  $q_i = H_i \cdot c_i$ , a igualdade pode ser reescrita.

$$\gamma_{i,j} = \frac{(Q_{j,LMV} - Q_s \varepsilon_p) c_{i,j}}{Q_s (1 - \varepsilon_p) q_{i,j}} = \frac{Q_{j,LMV} - Q_s \varepsilon_p}{Q_s (1 - \varepsilon_p) H_i} \quad (2.21)$$

Em  $\gamma_{i,j} > 1$  os componentes irão se mover na direção da fase líquida, enquanto  $\gamma_{i,j} < 1$  indica migração no sentido do sólido. A Figura 27 mostra o movimento requerido para uma separação completa de dois componentes. Nesse caso, as seguintes restrições devem ser satisfeitas:

$$\text{Seção I: } \gamma_{A,I} > 1, \gamma_{B,I} > 1$$

$$\text{Seção II: } \gamma_{A,II} < 1, \gamma_{B,II} > 1$$

$$\text{Seção III: } \gamma_{A,III} < 1, \gamma_{B,III} > 1$$

$$\text{Seção IV: } \gamma_{A,IV} < 1, \gamma_{B,IV} < 1$$

Storti et. al (1993) apresentou uma abordagem similar introduzindo a vazão mássica adimensional, como razão entre os fluxos de líquido e sólido em cada seção.

$$m_j = \frac{Q_{j,LMV} - Q_s \varepsilon_p}{Q_s (1 - \varepsilon_p)} \quad (2.22)$$

Dessa forma, é possível reescrever  $\gamma_{i,j}$ :

$$\gamma_{i,j} = \frac{m_j}{H_i} \quad (2.23)$$

Isso leva as seguintes restrições para separação de uma mistura de dois componentes de alimentação:

Seção I:  $m_I \geq H_B, m_I \geq H_A$

Seção II:  $H_A \geq m_{II} \geq H_B$

Seção III:  $H_A \geq m_{III} \geq H_B$

Seção IV:  $m_{IV} \leq H_B, m_{IV} \leq H_A$  e  $H_B \leq m_{II} \leq m_{III} \leq H_A$

Para atingir a melhor performance no que diz respeito à produtividade, a diferença entre  $m_{II}$  e  $m_{III}$  deve ser a maior possível, representando a maior vazão possível. A vazão de dessorvente e então o consumo de solvente pode ser minimizado escolhendo  $m_I$  baixo e  $m_{IV}$  o maior possível.

Para visualizar todas as possibilidades de pontos de operação para as seções II e III, é plotado um gráfico de vazão mássica adimensional  $m_{III}$  x  $m_{II}$  no chamado diagrama do triângulo. Para isoterma lineares todas as possibilidades de pontos de operação que atendam as restrições estão dentro do triângulo mostrado na Figura 28.

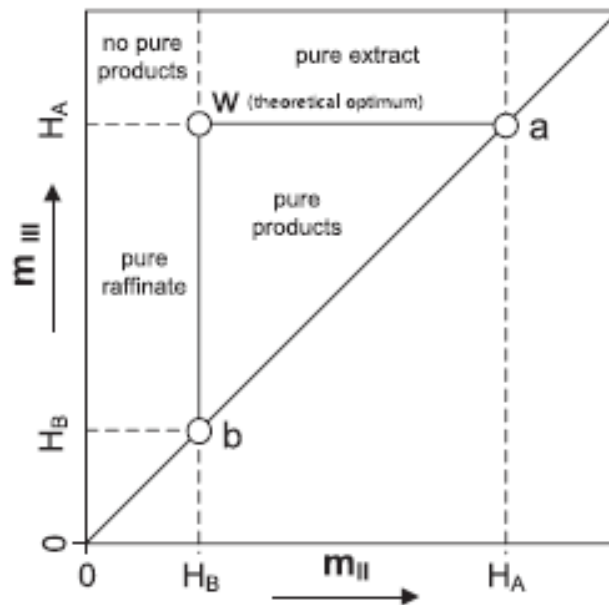


Figura 28 - Diagrama do triângulo para isoterma linear (Schimidt-Traub, 2005).

Nesse diagrama, os pontos a e b resultam do coeficiente de Henry. O ótimo teórico para a produtividade do processo é alcançada no ponto W, onde a diferença entre  $m_{II}$  e  $m_{III}$  é máxima e a separação completa é alcançada. Para  $m_{II} \leq H_B$  e  $m_{III} \geq H_A$  não ocorre a separação.

ii. Isoterma não-linear

A aplicação do método descrito se torna mais complicada quando as isotermas não são lineares e as velocidades de migração dos componentes são fortemente influenciadas pelas concentrações do líquido. Uma abordagem para determinação dos parâmetros de operação é a solução do modelo LMV ideal, como proposto por Storti et al, 1993. Introduzindo o tempo adimensional:

$$\tau = \frac{(t\dot{V}_{ads})}{V_c} \quad (2.24)$$

e a posição axial adimensional:

$$z = \frac{x}{L_c} \quad (2.25)$$

Assim como para a vazão mássica  $m_j$ , o balanço para o processo LMV sob suposições de condições ideais é:

$$\frac{\partial}{\partial t} [\varepsilon_t c_{i,j} + (1 - \varepsilon_t) q_{i,j}] + (1 - \varepsilon_t) \frac{\partial}{\partial z} [m_j c_{i,j} - q_{i,j}] = 0 \quad (2.26)$$

Essa equação diferencial parcial pode ser resolvida analiticamente para certos tipos de isotermas. Seguindo essa abordagem, soluções diretas estão disponíveis para isotermas com seletividade constante, como a isoterma de Langmuir multicomponente ou a isoterma de Langmuir modificada. O equilíbrio de adsorção desse sistema pode ser assim descrito:

$$q_i = \frac{H_i c_i}{1 + \sum b_i c_i} \quad (2.27)$$

Baseado nessa isoterma, as raízes  $\omega_G$  e  $\omega_F$  ( $\omega_G > \omega_F > 0$ ) devem ser determinadas de acordo com a seguinte equação:

$$(1 + a_A c_{F,A} + a_B c_{F,B}) \omega^2 - [H_A (1 + a_B c_{F,B}) + H_B (1 + a_A c_{F,A})] \omega - H_A H_B = 0 \quad (2.28)$$

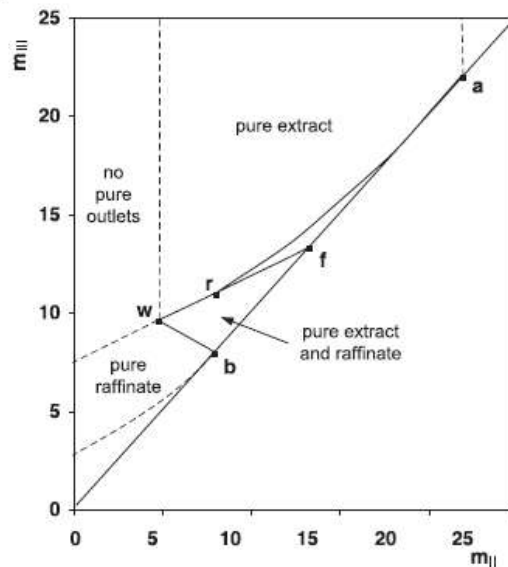


Figura 29 - Exemplo de diagrama triângulo para isoterma não linear (Schimidt-Traub, 2005).

O triângulo bfw engloba a separação completa. A máxima produtividade ocorre no ponto w. As curvas do gráfico são calculadas por:

Linha wf:

$$[H_A - \omega_G(1 + b_A c_{F,A})]m_{II} + b_A c_{F,A} \omega_G m_{III} = \omega_G(H_A - \omega_G) \quad (2.29)$$

Linha wb:

$$[H_A - H_A(1 + b_A c_{F,A})]m_{II} + b_A c_{F,A} H_B m_{III} = H_B(H_A - H_B) \quad (2.30)$$

Curva ra:

$$m_{III} = m_{II} + \frac{(\sqrt{H_A} - \sqrt{m_{II}})^2}{b_A c_{F,A}} \quad (2.31)$$

Ponto a:  $(H_A, H_A)$

Ponto b:  $(H_B, H_B)$

Ponto f:  $(\omega_G, \omega_G)$

Ponto w:  $\left( \frac{H_B \omega_G}{H_A}, \frac{\omega_G [\omega_F (H_A - H_B) + H_B (H_B - \omega_F)]}{H_B (H_A - \omega_F)} \right)$

Devido à não linearidade das isotermas, juntamente com o comportamento de adsorção competitiva, o triângulo é totalmente diferente do triângulo das isotermas lineares. Uma vez que a inclinação dessas isotermas é fortemente dependente da concentração do fluido, a concentração de alimentação tem uma influência notável na forma da região de separação. A Figura 30 mostra a correlação entre a concentração da alimentação e de operação. A região de separação é deslocada com o aumento da concentração de alimentação, ficando cada vez menor.

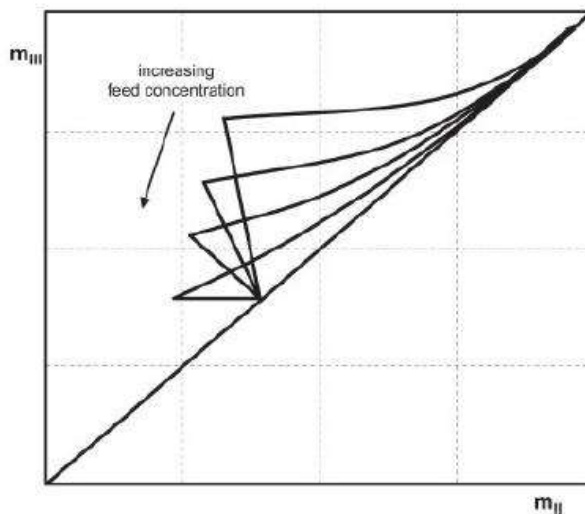


Figura 30 - Influência da concentração de alimentação no diagrama de operação (Schmidt-Traub, 2005).

Para completar o conjunto de possíveis parâmetros de operação para uma unidade LMS de 4 seções, valores para a vazão mássica adimensional  $m_I$  e  $m_{IV}$  devem ser determinados. Como a fase sólida é regenerada na seção I, o componente mais fortemente retido, A, tem que ser dessorvido pelo fluxo do fluido. Isso pode ser garantido para todas as isotermas de Langmuir, através da seguinte condição:

$$m_I \geq m_{I,min} = H_A \quad (2.32)$$

Na seção IV, o componente menos retido B tem que ser adsorvido e carregado para a saída da corrente de refinado, a fim de regenerar a fase líquida. A restrição da vazão mássica adimensional  $m_{IV}$  é:

$$\frac{-\varepsilon_p}{1-\varepsilon_p} < m_{IV} \leq m_{IV,max} = \frac{1}{2} \left[ H_B + m_{III} + b_B c_{F,B} (m_{III} - m_{II}) - \sqrt{[H_B + m_{III} + b_B c_{F,B} (m_{III} - m_{II})]^2 - 4H_B m_{III}} \right] \quad (2.33)$$

As vazões das correntes externas, dessorvente, alimentação, extrato e refinado são determinadas de acordo com os seguintes balanços:

Nó do dessorvente:

$$Q_D = Q_I - Q_{IV} \quad (2.34)$$

Nó do extrato:

$$Q_X = Q_I - Q_{II} \quad (2.35)$$

Nó da alimentação:

$$Q_F = Q_{III} - Q_{II} \quad (2.36)$$

Nó do refinado:

$$Q_R = Q_{III} - Q_{IV} \quad (2.37)$$

iii. Estratégia de otimização para isotermas lineares

A Figura 31 ilustra os perfis de concentração interna no final de um intervalo de troca para um sistema de isotermas lineares, sem interação competitiva, para dois componentes, A e B. Depois de todas as trocas na direção do fluxo do líquido, o extrato está contaminado com o componente B, como pode ser observado pelo fato de que a fronteira dessorvente de B ultrapassou o ponto 2.



A fim de melhorar a performance do processo e alcançar a separação completa dos dois componentes, a fronteira dessorvente de B deve ser empurrada na direção da corrente de alimentação. Como as isotermas são lineares e a isoterma de um componente não é influenciada pela presença do outro, a fronteira pode ser movida na direção desejada pelo simples aumento da vazão na seção II,  $Q_{II}$ . Esse aumento pode ser conseguido pelo decréscimo, de mesmo valor, na vazão do extrato e de alimentação.

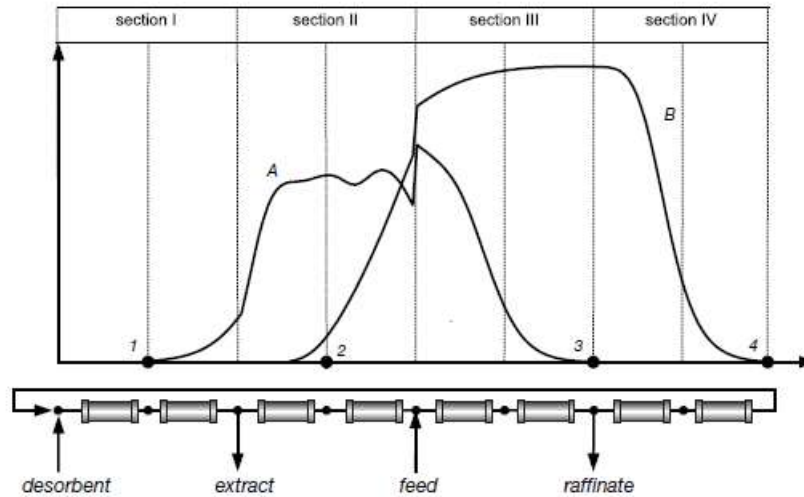


Figura 31 - Perfil de concentração com extrato contaminado (Schimidt-Traub, 2005).

Após o deslocamento da fronteira, o perfil obtido será o de comportamento de separação total, sem contaminação, estando de acordo com perfil apresentado na Figura 26. Somente a fronteira dessorvente do componente B é influenciada pelo aumento da vazão na seção II; nenhuma outra fronteira é alterada e todas permanecem em suas posições iniciais.

Esse procedimento de deslocamento de fronteira é aplicado para todas as seções do processo LMS, a fim de otimizar o perfil de concentração e melhorar a performance do processo no que diz respeito à pureza, produtividade e consumo de solvente.

#### iv. Estratégia de otimização para isotermas não lineares

A otimização de processos fica mais difícil quando as isotermas não são lineares e o equilíbrio de um componente é fortemente influenciado pela presença do outro. Considerando novamente o caso da fronteira dessorvente do componente B violar o critério de otimização do ponto 2, novamente o extrato é contaminado.

Aplicando a mesma estratégia usada para isotermas lineares, somente a vazão da seção II é aumentada por meio do decréscimo de ambas as correntes de extrato e alimentação. A fronteira dessorvente do componente B é novamente empurrada para a direção correta. No entanto, nesse caso, uma mudança na vazão da seção II afeta a situação das outras seções. Por exemplo, a fronteira de adsorção do componente A é deslocada para longe do ponto 3, saída de refinado. Mesmo que os dois produtos possam ser retirados com pureza máxima, o processo como todo não é operado na sua condição ótima, no que diz respeito à produtividade.

Para atingir o objetivo, uma nova estratégia de otimização deve ser aplicada. O passo mais difícil é ajustar as vazões nas seções II e III. Para isso, o plano  $m_{II}$ - $m_{III}$  é dividido em dois segmentos por linhas paralelas na diagonal. Depois de ter ajustado as vazões em todas as seções, as condições de processo para separação completa, com a maior produtividade e o menor consumo de solvente, são encontradas. O perfil de concentração, então exibe mesma características do mostrado na Figura 26, sem violar nenhuma restrição.

Devido à suposição simplificada feita para determinar o diagrama de operação, o ponto ótimo "real" do processo LMS, não coincide com o ponto ótimo teórico, como pode ser visto na Figura 32.

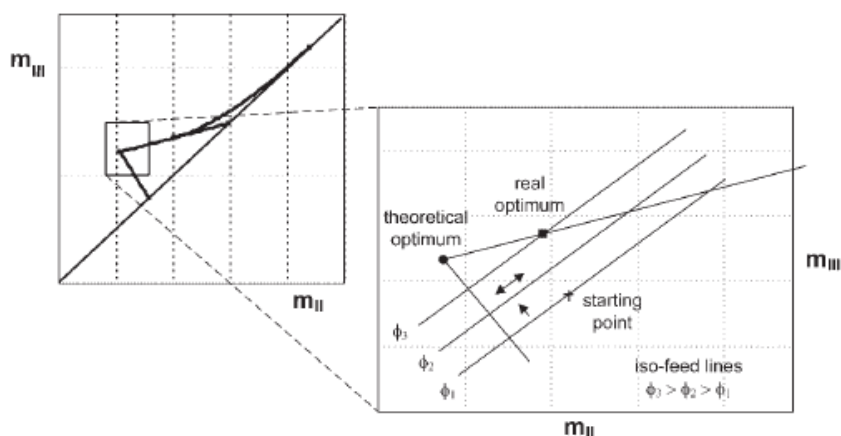


Figura 32 - Deslocamento do ponto ótimo (Schimidt-Traub, 2005).

### 2.3 Otimização sob incerteza

Otimizar a operação de um LMS consiste em prever as condições de operação tais como vazões em cada seção, tempo de permutação, que produzam, dada uma configuração física da unidade, uma ótima separação a um custo mínimo (Azevedo e Rodrigues, 1999). Portanto, o objetivo é obter-se os produtos desejados nas correntes de extrato e refinado, com a maior pureza possível, fazendo uso efetivo da maior capacidade adsorptiva possível do sólido adsorvente e minimizando o consumo de eluente. Dependendo do caso, o procedimento de otimização pode pretender minimizar e/ou maximizar um ou mais critérios de desempenho, que irão variar de acordo com cada processo em particular, dependendo principalmente de fatores econômicos (Cerutti, 2003).

O uso de modelos de processo detalhados no projeto e na escolha dos parâmetros operacionais e separação cromatográfica pode levar a melhorias consideráveis. Entretanto, os ajustes ótimos dos parâmetros operacionais não garantem uma operação otimizada da planta real. Isso ocorre devido à não idealidade das colunas e dos periféricos, aos efeitos da perturbação externa, às mudanças no comportamento da planta ao longo do tempo, e às discrepâncias inevitáveis entre o modelo e o sistema real.

Jacomino (1997) cita que a utilidade de um certo modelo está diretamente relacionada à exatidão e confiabilidade de suas previsões. Entretanto, uma vez que os modelos nada mais são do que uma abstração da realidade e em decorrência do fato de que dados considerados críticos, na maioria das vezes não se encontram disponíveis, todas as previsões estão submetidas a incertezas.

As incertezas associadas às previsões feitas por um modelo são resultantes de todos os erros envolvidos nos processos de construção do modelo, estimativa dos parâmetros e escolha dos cenários para os quais as simulações serão feitas. Esses erros não são independentes entre si e podem interagir de um forma imprevisível para produzir incertezas nos resultados finais (Jacomino, 1997).

Os principais fatores que afetam a confiabilidade das previsões feitas por um modelo podem ser classificados basicamente em 4 grupos:

- Especificação do problema (cenário);
- Formulação do modelo conceitual;
- Estimativa dos valores dos parâmetros;
- Erros decorrentes das estimativas dos valores dos parâmetros.

### **2.3.1 Erros associados ao problema em estudo (Cenário)**

A primeira etapa na avaliação do grau de confiabilidade dos modelos consiste na análise do cenário a ser estudado, incluindo fatores tais como: objetivo do uso dos resultados, resolução temporal e espacial necessárias, etc. (Jacomino, 1997).

Uma fonte de erro comum é utilizar o modelo para uma situação distinta da qual o modelo foi desenvolvido. Um exemplo, no caso da separação de compostos por adsorção em leito móvel simulado, é usar um modelo baseado em uma mistura binária para um processo de separação multicomponente. Pode-se obter, neste caso, resultados diferentes da realidade.

### **2.3.2 Erros associados ao modelo conceitual**

Erros decorrentes de uma representação não adequada irão sempre existir, uma vez que os sistemas naturais são extremamente complexos. Além disso, são sempre feitas suposições simplificadas no desenvolvimento de modelos conceituais, as quais nada mais são do que uma descrição qualitativa dos processos, geometria e condições de contorno associadas ao local em estudo. Estas ideias qualitativas são transformadas em um modelo matemático quantitativo, o qual constitui em uma série de equações para representar o comportamento do modelo conceitual. O modelo matemático pode ser solucionado analiticamente fornecendo-se os parâmetros de entrada específicos do local de análise, ou por meio de aproximações numéricas (Jacomino, 1997).

Os erros associados ao modelo englobam tanto aqueles associados às incertezas na concepção do sistema, incertezas na representação matemática e incertezas na solução desta representação matemática (Bonano e Cranwell, 1988). Existem também as incertezas que são decorrentes das simplificações introduzidas para minimizar os problemas a serem analisados.

Além das incertezas relacionadas à concepção do problema a ser analisado, erros também poderão surgir em decorrência dos métodos usados para a solução das equações de interesse (Davis e Olague, 1991) e da impossibilidade de se representar o modelo conceitual de uma forma matemática adequada.

Um modelo complexo poderá acarretar em um maior número de erros associados às previsões feitas por ele do que um modelo mais simples, principalmente se o aumento na complexidade implicar em uma maior dificuldade na obtenção de dados.

### **2.3.3 Erros associados às estimativas dos valores dos parâmetros**

Os resultados dos trabalhos associados aos efeitos das incertezas dos parâmetros nas previsões feitas por um modelo demonstram que geralmente apenas alguns parâmetros contribuem de forma significativa para estas incertezas, e que portanto, não são necessárias informações sobre todos os parâmetros para se obter resultados mais exatos e confiáveis.

### **2.3.4 Metodologia para estudo da sensibilidade e incertezas associadas às previsões feitas por um modelo**

A análise de sensibilidade proposta por Rose e Swartzman, (1981) sugere dois métodos: um é o da *amostragem sistemática* e outro o da *amostragem aleatória* (método de Monte Carlo). Os dois métodos são descritos basicamente em duas etapas: a primeira, em que é feita a geração ou amostragem dos valores dos parâmetros, assim como as simulações para posterior avaliação da sensibilidade dos parâmetros e a segunda, em que é feita a análise dos dados de saída do modelo e estudo da sensibilidade dos parâmetros.

Na amostragem sistemática, os valores dos parâmetros são variados de uma quantidade selecionada previamente de acordo com algum procedimento estatístico. A amostragem aleatória envolve a variação prévia da distribuição de probabilidades dos valores de cada parâmetro (Jacomino, 1997).

### **2.3.5 Programação estocástica**

Para Kallrath (2005), a otimização sob incerteza tem como objetivo a exploração dos dados futuros incertos e informações incompletas, de forma a melhorar a qualidade final do desempenho global, isto é, a qualidade de decisões através do horizonte de tempo, ou aumentar a robustez do modelo. Em seu artigo, é feita uma revisão de várias abordagens de técnicas que foram usadas em problemas reais ou que foram citadas na literatura. A partir destas abordagens, o autor pode suportar o argumento que as dificuldades em modelar problemas de otimização sob a incerteza são muito maiores do que aqueles de otimização determinística (Carneiro, 2008).

Uma outra revisão da teoria e metodologias que foram desenvolvidas para lidar com a complexidade de problemas de otimização sob incertezas foi feita por Sahinidis

(2004). Pode-se dividir em dois grupos: programação estocástica e programação fuzzy (não estocástica).

Segundo Kallrath (2005), a primeira etapa para modelar o problema do mundo real envolvendo dados de entrada incertos é analisar com cuidado a natureza da incerteza. Apesar das dificuldades conceituais, recomenda-se fortemente que se alguns dados, como por exemplo, previsão de demanda em modelos de planejamento e/ou dados da produção em scheduling, forem sujeitos às incertezas, estas devem ser consideradas. É crucial que as suposições sejam verificadas, pois são a base de várias abordagens de solução. Programação estocástica é uma técnica utilizada para modelar as incertezas e é uma das abordagens contemplada em seu artigo (Carneiro, 2008).

Kallrath (2005) afirma que programação estocástica, particularmente, modelos estocásticos multi-estágios, chamados também modelos recursivos, têm sido reportados há algum tempo. Na programação estocástica os modelos contêm a informação da probabilidade da incerteza estocástica e a distribuição não depende da decisão na maioria dos casos. Ultimamente, a maioria das linguagens de modelagem usadas na otimização matemática usa programação estocástica baseada em cenário para problemas de programação linear (LP) (Kallrath, 2005).

Duas características essenciais de problemas típicos de programação estocástica são a incerteza nos dados do problema e a sequência de decisões, em que alguns dos parâmetros do modelo são considerados variáveis aleatórias que assumem valores a partir de determinada distribuição de probabilidade discreta ou contínua. A decisão deve ser feita antes dos valores reais destes parâmetros aleatórios se realizarem (Khor, 2006).

Na programação estocástica de dois estágios, as variáveis da decisão de um problema de otimização sob incerteza são divididas em dois grupos. As variáveis do primeiro estágio são aquelas que têm que ser decididas antes da realização real dos parâmetros incertos. Subsequentemente, uma vez que os eventos aleatórios se apresentaram, melhorias de projeto ou políticas operacionais podem ser feitas, selecionando a certo custo, os valores do segundo estágio. Tradicionalmente, as variáveis de segundo estágio são interpretadas como medidas corretivas ou recurso contra alguma inviabilidade devido a alguma particular realização de incerteza. Entretanto, o problema de segundo estágio pode também ser um problema de decisão no nível operacional, seguindo o planejamento do primeiro estágio e realizações de incertezas. Devido às incertezas, o custo do segundo estágio é uma variável aleatória. (Sahinidis, 2004).

Sahinidis (2004) mostra uma formulação padrão de programação estocástica linear de dois estágios, onde o parâmetro incerto do segundo estágio é uma variável aleatória que possui uma distribuição de probabilidade contínua. O autor afirma ainda que, face à suposição de distribuições discretas dos parâmetros incertos, o problema pode ser equivalentemente formulado como um problema de programação linear de grande porte, que possa ser resolvido usando a tecnologia padrão de programação linear. Adicionalmente, o autor descreve métodos presentes na literatura para formulação de programação estocástica inteira, onde as variáveis de decisão possuem natureza inteira. É mostrada também uma formulação para programação estocástica não linear, que pode

ser aplicada especialmente em projetos de engenharia, assim como em planejamento e scheduling (Carneiro, 2008).

### **2.3.6 Programação fuzzy**

Como a programação estocástica, a programação fuzzy também se dirige a problemas de otimização sob a incerteza. Uma diferença principal entre as abordagens de otimização estocástica e fuzzy está na maneira que a incerteza é modelada. No caso de programação estocástica, a incerteza é modelada com as funções discretas ou contínuas da probabilidade. Por outro lado, a programação fuzzy considera parâmetros aleatórios como números fuzzy e as restrições são tratadas como conjuntos fuzzy. Alguma violação à restrição é permitida e o grau de satisfação de uma restrição é definido como uma associação de funções de restrições (Sahinidis, 2004). Esta metodologia é muito mais nova do que a programação estocástica e é usada quando, do ponto de vista da programação estocástica, a informação for incompleta. Se as distribuições de probabilidade para os dados de entrada incertos puderem ser fornecidas, a programação estocástica é a melhor escolha (Kallrath 2005).

### 3 METODOLOGIA

#### 3.1 Modelo matemático na unidade LMS

A unidade de LMS foi modelada usando o conceito do modelo equivalente do LMV do estado estacionário, a partir das considerações feitas no Capítulo 2, devido a similaridade explicitada anteriormente, na seção 2.2.1. A abordagem utilizada será uma solução analítica de um modelo LMS de isoterma linear, considerando modelo do tipo "plug-flow" e a presença de transferência de massa interna descrita pelo modelo LDF (linear driving force - força motriz linear). A modelagem foi baseada no trabalho de Rodrigues et. al, 2004. O modelo de equações no estado estacionário para uma seção j segue descrito abaixo.

$$0 = \gamma_j \frac{dc_{i,j}}{dx} + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \alpha_i (q_{i,j}^* - \bar{q}_{i,j}) \quad (3.1)$$

$$0 = \frac{d\bar{q}_{i,j}}{dx} + \alpha_i (q_{i,j}^* - \bar{q}_{i,j}) \quad (3.2)$$

$$q_{i,j}^* = K_i c_{i,j} \quad (3.3)$$

No qual,  $c_{i,j}$  é a concentração da fase líquida do componente i, na seção j;  $\bar{q}_{i,j}$  é a média da concentração da fase sólida do componente i, na seção j;  $q_{i,j}^*$  é a concentração de equilíbrio da fase sólida do componente i, na seção j;  $\varepsilon$  é a porosidade do leito e  $K_i$  é a constante de equilíbrio de adsorção do componente i. Os parâmetros adimensionais são:

$$x = \frac{z}{L} \quad (3.4)$$

$$\gamma_j = \frac{v_j}{u_s} \quad \text{razão } \frac{\text{líquido}}{\text{sólido}} \text{ da velocidade intersticial} \quad (3.5)$$

$$\alpha_i = \frac{Lk_h}{u_s} \quad (3.6)$$

Onde L é o comprimento total da seção da unidade LMS e  $k_h$  é o coeficiente de transferência de massa. As velocidades intersticiais  $v_j$  e  $u_s$  são definidas como:

$$u_s = \frac{L_c}{t_s} \quad (3.7)$$

$$v_j = \frac{Q_j}{\varepsilon \frac{\pi d_c^2}{4}} \quad (3.8)$$

Introduzindo a vazão de sólido,  $Q_s$ , definida abaixo (Equação 3.9), a velocidade intersticial da fase sólida pode ser reescrita como na Equação 3.10, considerando  $V_c$  o volume da coluna ( $V_c = L_c \cdot \pi \cdot d_c^2 / 4$ ).

$$Q_s = \frac{(1-\varepsilon)V_c}{t_s} \quad (3.9)$$

$$u_s = \frac{Q_s}{\frac{v_c(1-\varepsilon)}{L_c}} \quad (3.10)$$

$L_c$  é o comprimento de cada coluna,  $t_s$  é o tempo de troca e  $Q_j$  é a vazão da fase líquida na seção  $j$ .

As condições de contorno são as seguintes:

$$Q_I c_{i,I,0} = Q_{IV} c_{i,IV,1} \quad (3.11)$$

$$c_{i,III,0} = c_{i,I,1} \quad (3.12)$$

$$Q_{III} c_{i,III,0} = Q_{II} c_{i,II,1} + Q_F c_{i,F} \quad (3.13)$$

$$c_{i,IV,0} = c_{i,III,1} \quad (3.14)$$

A Figura 33 mostra um diagrama esquemático de um modelo com suas notações para as condições de operação.

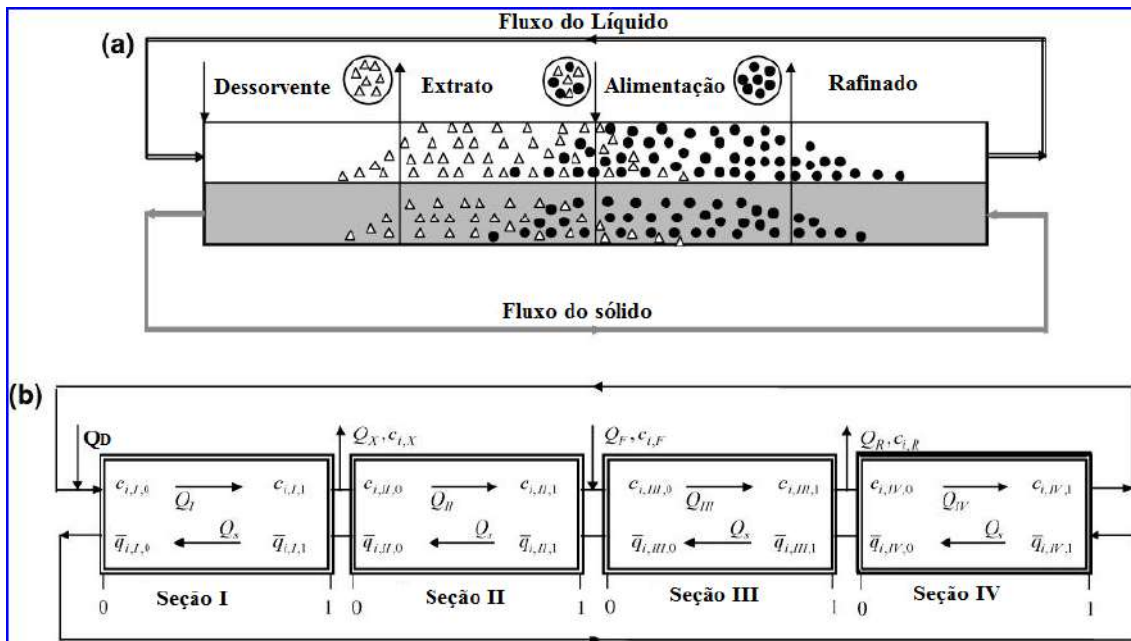


Figura 33 - Modelo de leito móvel verdadeiro com suas notações (adaptado de Rodrigues et al., 2004)

Os balanços de massa nos nós são:

Nó do dessorvente

$$Q_I = Q_{IV} + Q_D \quad (3.15)$$

Nó do extrato

$$Q_{II} = Q_I - Q_X \quad (3.16)$$

Nó da alimentação

$$Q_{III} = Q_{II} + Q_F \quad (3.17)$$

Nó do refinado



$$Q_{IV} = Q_{III} - Q_R \quad (3.18)$$

Substituindo a Equação 3.2 na Equação 3.1 e considerando  $\beta = (1-\varepsilon)/\varepsilon$ , vamos obter:

$$\gamma_j \frac{dc_{ij}}{dx} - \beta \frac{d\bar{q}_{ij}}{dx} = 0 \quad (3.19)$$

Integrando a Equação 3.19 nos limites entre o começo de cada seção e uma posição axial qualquer ao longo na seção:

$$\gamma_j \int_{c_{i,j,0}}^{c_{ij}} dc_{ij} = \beta \int_{\bar{q}_{i,j,0}}^{\bar{q}_{ij}} d\bar{q}_{ij} \quad (3.20)$$

Então, a linha de operação relacionando  $\bar{q}_{i,j}(x)$  e  $c_{i,j}(x)$  é obtida.

$$\bar{q}_{i,j}(x) = \bar{q}_{i,j,0} + \frac{\gamma_j}{\beta} [c_{ij}(x) - c_{i,j,0}] \quad (3.21)$$

Substituindo a Equação 3.21 na Equação 3.1 e rearranjando:

$$\frac{\gamma_j}{\alpha_i} \frac{dc_{ij}}{dx} + (\beta K_i - \gamma_j) c_{ij} = \beta \bar{q}_{i,j,0} - \gamma_j c_{i,j,0} \quad (3.22)$$

Definindo  $M_{i,j}$  e  $N_{i,j}$ :

$$M_{i,j} = \beta K_i - \gamma_j \quad (3.23)$$

$$N_{i,j} = \beta \bar{q}_{i,j,0} - \gamma_j c_{i,j,0} \quad (3.24)$$

Pode-se reescrever a Equação 3.22

$$\frac{\gamma_j}{\alpha_i} \frac{dc_{ij}}{dx} + M_{i,j} c_{ij} = N_{i,j} \quad (3.25)$$

Para as condições de contorno no começo da seção:

$$x = 0 \quad c_{ij} = c_{i,j,0}$$

A solução da Equação 25 é dada por:

$$c_{ij}(x) = \beta \frac{K_i c_{i,j,0} - \bar{q}_{i,j,0}}{\beta K_i - \gamma_j} e^{-\left[\frac{\alpha_i (\beta K_i - \gamma_j)}{\gamma_j}\right] x} + \frac{\beta \bar{q}_{i,j,0} - \gamma_j c_{i,j,0}}{\beta K_i - \gamma_j} \quad (3.26)$$

A Equação 3.26 pode ser rearranjada (Equação 3.27) e então substituída na Equação 3.21 (resultando na Equação 3.28). Dessa forma, os perfis das concentrações das fases líquida e sólida são obtidas como função da concentração no começo de cada seção, de acordo com as expressões:

$$c_{i,j}(x) = c_{i,j,0} + \beta \frac{\bar{q}_{i,j,0} - K_i c_{i,j,0}}{\beta K_i - \gamma_j} \left( 1 - e^{-\left[ \frac{\alpha_i (\beta K_i - \gamma_j)}{\gamma_j} \right] x} \right) \quad (3.27)$$

$$\bar{q}_{i,j}(x) = \bar{q}_{i,j,0} + \gamma_j \frac{\bar{q}_{i,j,0} - K_i c_{i,j,0}}{\beta K_i - \gamma_j} \left( 1 - e^{-\left[ \frac{\alpha_i (\beta K_i - \gamma_j)}{\gamma_j} \right] x} \right) \quad (3.28)$$

Para calcular as concentrações das fases líquida e sólida no começo de cada seção, é necessário reescrever as equações 3.27 e 3.28 no final de cada seção e conectar todas as seções usando as equações de balanço de massa nos nós.

Para a  $x = 1$ , por exemplo, as relações das concentrações das fases sólida e líquida no final e no início da seção podem ser obtidas da seguinte forma:

$$c_{i,j,1} = \frac{\beta K_i e^{-\left[ \frac{\alpha_i}{\gamma_j} \right] M_{i,j}} - \gamma_j}{M_{i,j}} c_{i,j,0} + \beta \frac{1 - e^{-\left[ \frac{\alpha_i}{\gamma_j} \right] M_{i,j}}}{M_{i,j}} \bar{q}_{i,j,0} \quad (3.29)$$

$$\bar{q}_{i,j,1} = \bar{q}_{i,j,0} + \frac{\gamma_j}{\beta} c_{i,j,1} - \frac{\gamma_j}{\beta} c_{i,j,0} \quad (3.30)$$

A fim de simplificar essas expressões, os seguintes parâmetros são introduzidos:

$$A_{i,j} = \frac{\beta K_i e^{-\left[ \frac{\alpha_i}{\gamma_j} \right] M_{i,j}} - \gamma_j}{M_{i,j}} \quad (3.31)$$

$$B_{i,j} = \beta \frac{1 - e^{-\left[ \frac{\alpha_i}{\gamma_j} \right] M_{i,j}}}{M_{i,j}} \quad (3.32)$$

$$C_j = \frac{\gamma_j}{\beta} \quad (3.33)$$

Então as Equações 3.29 e 3.30 se tornam:

$$c_{i,j,1} = A_{i,j} c_{i,j,0} + B_{i,j} \bar{q}_{i,j,0} \quad (3.34)$$

$$\bar{q}_{i,j,1} = \bar{q}_{i,j,0} + C_j c_{i,j,1} - C_j c_{i,j,0} \quad (3.35)$$

Introduzindo os balanços de massa nos nós, é possível eliminar as concentrações das fases sólida e líquida no final de cada seção, como mostrado a seguir.

Seção I

$$c_{i,II,0} = c_{i,I,1} = A_{i,I} c_{i,I,0} + B_{i,I} \bar{q}_{i,I,0} \quad (3.36)$$

$$\bar{q}_{i,II,0} = \bar{q}_{i,I,1} = \bar{q}_{i,I,0} + C_I c_{i,II,0} - C_I c_{i,I,0} \quad (3.37)$$

Seção II

$$\frac{\gamma_{III}}{\gamma_{II}} c_{i,III,0} - \frac{v_F}{u_s \gamma_{II}} c_{i,F} = c_{i,II,1} = A_{i,II} c_{i,II,0} + B_{i,II} \bar{q}_{i,II,0} \quad (3.38)$$

$$\bar{q}_{i,III,0} = \bar{q}_{i,II,1} = \bar{q}_{i,II,0} + C_{II} \left( \frac{\gamma_{III}}{\gamma_{II}} c_{i,III,0} - \frac{v_F}{u_s \gamma_{II}} c_{i,F} \right) - C_{II} c_{i,II,0} \quad (3.39)$$

Seção III

$$c_{i,IV,0} = c_{i,III,1} = A_{i,I} c_{i,III,0} + B_{i,III} \bar{q}_{i,III,0} \quad (3.40)$$

$$\bar{q}_{i,IV,0} = \bar{q}_{i,III,1} = \bar{q}_{i,III,0} + C_{III} c_{i,IV,0} - C_{III} c_{i,III,0} \quad (3.41)$$

Seção IV

$$\frac{\gamma_I}{\gamma_{IV}} c_{i,I,0} = c_{i,IV,1} = A_{i,IV} c_{i,IV,0} + B_{i,IV} \bar{q}_{i,IV,0} \quad (3.42)$$

$$\bar{q}_{i,I,0} = \bar{q}_{i,IV,1} = \bar{q}_{i,IV,0} + C_{IV} \frac{\gamma_I}{\gamma_{IV}} c_{i,I,0} - C_{IV} c_{i,IV,0} \quad (3.43)$$

As equações 3.36 - 3.43 são então escritas na forma de uma matriz  $P.X = Q$ , na qual  $X$  é o vetor de variáveis (concentrações das fases sólida e líquida no começo de cada seção).

O trabalho de Rodrigues et al. (2004) foi aplicado analiticamente para uma separação de frutose e glicose e obteve valores concordantes e muito próximos em comparação com uma solução numérica.

$$\begin{bmatrix} A_{i,I} & -1 & 0 & 0 & B_{i,I} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & A_{i,II} & -\frac{\gamma_{III}}{\gamma_{II}} & 0 & 0 & B_{i,II} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & A_{i,III} & -1 & 0 & 0 & B_{i,III} & 0 \\ -\frac{\gamma_I}{\gamma_{IV}} & 0 & 0 & A_{i,IV} & 0 & 0 & 0 & B_{i,IV} \\ -C_I & C_I & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & -C_{II} & C_{II} \frac{\gamma_{III}}{\gamma_{II}} & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -C_{III} & C_{III} & 0 & 0 & 1 & -1 \\ C_{IV} \frac{\gamma_I}{\gamma_{IV}} & 0 & 0 & -C_{IV} & -1 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} c_{i,I,0} \\ c_{i,II,0} \\ c_{i,III,0} \\ c_{i,IV,0} \\ \bar{q}_{i,I,0} \\ \bar{q}_{i,II,0} \\ \bar{q}_{i,III,0} \\ \bar{q}_{i,IV,0} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ -C_F \frac{v_F}{u_s \gamma_{II}} \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ C_F \frac{v_F}{u_s \beta} \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

## 3.2 Separação de p-xileno

Este trabalho tem por objetivo analisar como as oscilações das variáveis de entrada afetam os critérios de desempenho na saída do modelo simulado, de uma mistura binária contendo p-Xileno (pX) e m-Xileno (mX), em uma simulação sob incertezas. A simulação do processo é uma ferramenta útil para se obter as melhores condições de operação para uma dada unidade, avaliando diversos critérios de desempenho.

As vazões iniciais utilizadas em cada seção na unidade, que precisam atender a certas restrições para que se atinja a separação desejada, foram buscadas no trabalho de Rodrigues et. al, 2002, bem como os dados de cinética e equilíbrio de adsorção dos isômeros xilenos em zeólitas, em fase líquida, na temperatura de 180°C. O dessorvente considerado é o para-dietilbenzeno (PDEB). Os dados estão apresentados na Tabela 3.

É importante lembrar que o trabalho de Rodrigues et. al (2002) envolve uma separação multicomponente e portanto, uma isoterma não-linear, de Langmuir competitiva. Os valores da Tabela abaixo foram usado, portanto, somente para a parte linear, para um mistura de dois componentes.

**Tabela 2 - Dados de cinética e equilíbrio de adsorção a 180°C (Rodrigues, 2002)**

Pe	2000
q <sub>m</sub>	130,3 mg/g
K <sub>MX</sub>	0,2299 cm <sup>3</sup> /mg
K <sub>PX</sub>	1,0658 cm <sup>3</sup> /mg
q <sub>m</sub> (PDEB)	107,7 mg/g
K <sub>PDEB</sub>	1,2935 cm <sup>3</sup> /mg
ε <sub>p</sub>	0,39
d <sub>p</sub>	0,092 cm
ρ	1,39 g/cm <sup>3</sup>
k	2 min <sup>-1</sup>

Para os parâmetros da configuração inicial da unidade foram também utilizados os valores do trabalho de Rodrigues et al, 2002, apresentados para uma simulação de uma separação de p-xileno em escala industrial. Estão apresentados na Tabela 4.

**Tabela 3 - Configuração da unidade LMS**

N° de colunas	24
Lc	113,5 cm
dc	411,7 cm
Zonas	4
Configuração	6-9-6-3

O número de colunas está de acordo com o processo comercial, visto que a literatura utiliza 12 ou 24 colunas. É necessário lembrar também que um maior número de colunas se aproxima melhor do modelo real.

As condições iniciais encontram-se na Tabela 5.

**Tabela 4 - Condições iniciais adotadas**

$t_s$ (min)	1,16
Vazão volumétrica de Alimentação ( $\text{cm}^3/\text{min}$ )	$1,45 \times 10^6$
Vazão volumétrica de Extrato ( $\text{cm}^3/\text{min}$ )	$1,65 \times 10^6$
Vazão volumétrica de Refinado ( $\text{cm}^3/\text{min}$ )	$2,69 \times 10^6$
Vazão volumétrica de Dessorvente ( $\text{cm}^3/\text{min}$ )	$2,89 \times 10^6$
Vazão volumétrica da seção IV ( $\text{cm}^3/\text{min}$ )	$5,39 \times 10^6$
Concentração do p-xileno na alimentação	0,236

### 3.2.1 Variáveis de desempenho

As variáveis de desempenho permitem avaliar a unidade de separação simulada e obter as condições ótimas de operação. Pureza das correntes de extrato e refinado, recuperação das correntes (espécie mais adsorvida no extrato e espécie menos adsorvida no refinado), consumo de dessorvente (solvente) e produtividade do adsorvente são as variáveis de desempenho mais abordadas na literatura em trabalhos de projeto e otimização de unidade de separação por leito móvel simulado.

A pureza de uma corrente é a fração do componente desejado naquela corrente em relação ao somatório total. A recuperação está relacionada com a fração do componente desejado naquela corrente em relação à quantidade alimentada.

As equações abaixo definem as variáveis de desempenho usadas nesse trabalho na obtenção das variáveis operacionais ótimas.

Pureza

$$P_{UX} (\%) = \frac{c_{pX,I}}{c_{pX,I} + c_{mX,I}} \times 100 \quad \text{Extrato} \quad (3.44)$$

$$P_{UR} (\%) = \frac{c_{mX,III}}{c_{pX,III} + c_{mX,III}} \times 100 \quad \text{Refinado} \quad (3.45)$$

Recuperação

$$R_{CX} (\%) = \frac{c_{pX,I} Q_X}{c_F Q_F} \times 100 \quad \text{Extrato} \quad (3.46)$$

$$R_{CR} (\%) = \frac{c_{mX,III} Q_R}{c_F Q_F} \times 100 \quad \text{Refinado} \quad (3.47)$$

Produtividade

$$PRX = \frac{c_{pX,I}Q_X}{V_{ADS}} \quad \text{Extrato} \quad (3.48)$$

$$PRR = \frac{c_{mX,III}Q_R}{V_{ADS}} \quad \text{Extrato} \quad (3.49)$$

Onde  $V_{ADS}$  é o volume de adsorvente e é definido como:

$$V_{ADS} = (1 - \varepsilon)V_c N_c \quad (3.50)$$

$N_c$  é o número total de colunas.

Consumo de solvente

$$SCX = \frac{Q_D}{c_{pX,I}Q_X} \quad \text{Extrato} \quad (3.51)$$

$$SCR = \frac{Q_D}{c_{mX,III}Q_R} \quad \text{Refinado} \quad (3.52)$$

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Variáveis de entrada iniciais

Os resultados das variáveis de desempenho do trabalho de Rodrigues et al, 2002, estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Desempenho apresentado por Rodrigues et al, 2002

Desempenho do LMS	Extrato
Pureza (%)	99,8%
Recuperação (%)	98,2%
Produtividade (mg/cm <sup>3</sup> .min)	1,85
Consumo de dessorvente (cm <sup>3</sup> /mg)	0,012

Para esse trabalho, o sistema de equações de 3.36 a 3.43, apresentado na forma de matriz, foi resolvido usando o Mathcad, a partir dos parâmetros de entrada mostrados na seção 3.2 obteve-se o resultado apresentado na Figura 34, de acordo com as vazões iniciais descritas na Tabela 4.

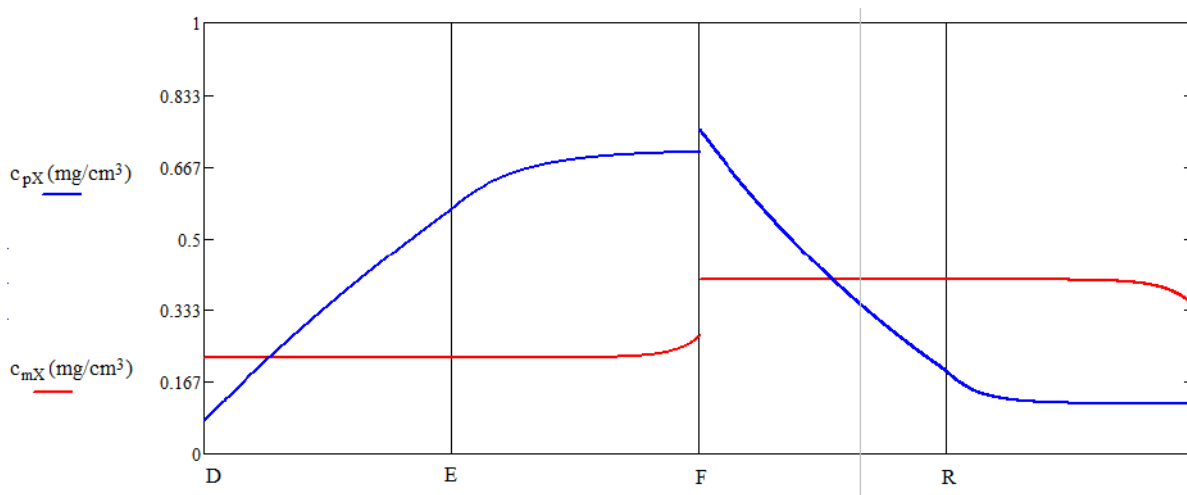


Figura 34 - Perfil de concentrações na unidade para as condições iniciais

Como é possível observar, a separação não foi bem-sucedida, visto que o p-Xileno está presente tanto no ponto de retirada de extrato como de refinado, misturado ao m-Xileno. Tal fato é comprovado quando se realiza o cálculo das variáveis de desempenho. Percebe-se que a porcentagem de pureza e recuperação do p-Xileno e do m-Xileno tanto no extrato quanto no refinado não chegam a 80%, o que torna a separação insatisfatória. Além disso, a produtividade apresenta um valor baixo e o consumo de dessorvente alto, se comparado aos valores obtidos por Rodrigues et al, 2002.

Tabela 6 - Desempenho da unidade nas condições iniciais

Desempenho do LMS	Extrato	Rafinado
Pureza (%)	71,9%	67,9%
Recuperação (%)	64,7%	74,7%
Produtividade (mg/cm <sup>3</sup> .min)	0,25	0,29
Consumo de dessorvente (cm <sup>3</sup> /mg)	3,08	2,67

Esse resultado ineficiente e contraditório com o demonstrado pelo trabalho de Rodrigues et al, 2002, pode ser explicado por meio da disposição das colunas nas seções. Apesar de ambos os trabalhos usarem 24 colunas, Rodrigues et al., 2002 usa a configuração 6-9-6-3, o que torna o comprimento das seções não-uniforme, varia conforme o número de colunas. A modelagem utilizada nesse trabalho parte da premissa que o comprimento de cada seção deve ser o mesmo para todas as seções, portanto, a configuração usada para o modelo de 24 colunas se torna 6-6-6-6, o que pode ter contribuído para a separação inadequada obtida.

## 4.2 Definição das variáveis ótimas de operação

O objetivo de uma separação de uma mistura utilizando adsorção é obter a maior pureza possível em uma situação na qual seja maximizada o uso da capacidade

adsortiva do sólido adsorvente, além da preocupação em minimizar o consumo do solvente.

#### 4.2.1 Método de otimização

A função "Maximize", no Mathcad, retorna os maiores valores das variáveis que satisfazem as restrições impostas. A função utiliza um método apropriado para resolução do problema. Por se tratar de um problema não-linear, o método usado nesse caso foi o Quasi-Newton. Métodos Quasi-Newton são métodos, que buscam simplificar o método de Newton, tornando-o mais rápido, porém com resultados igualmente satisfatórios para a resolução do problema alvo. Para a resolução do método de Newton se faz necessário resolver uma matriz  $J(x)$  que constitui de derivadas das funções  $F(x)$  que se está buscando otimizar. Tal cálculo de derivadas a cada iteração é custoso computacionalmente, métodos Quasi-Newton buscam substituir a matriz  $J(x)$  por uma  $B(x)$  de resolução computacionalmente mais simples. Tal simplicidade computacional tem o preço de se necessitar de mais iterações necessárias para a convergência da resolução das funções. A formulação matemática do problema é apresentada abaixo:

$$VarOP = \begin{pmatrix} Q_X \\ Q_R \\ Q_F \\ Q_1 \\ t_s \end{pmatrix}$$

$$PRX(VarOP) = \frac{c_{pX,I} Q_X}{V_{ADS}}$$

**Given**

$$PUX(VarOP) > 96$$

$$PUR(VarOP) > 96$$

$$VarOP_1 > 0$$

$$VarOP_2 > 0$$

$$VarOP_3 > 0$$

$$VarOP_4 > 0$$

$$VarOP_5 > 0$$

$$\mathbf{Result = Maximize(PRX, VarOP)}$$

Portanto, a fim de se obter pureza mínima de 96% tanto no extrato quanto no refinado e as demais variáveis de operação deveriam ser positivas, foi usado o Mathcad para maximizar a função objetivo da produtividade no extrato (PRX) e então se obter as variáveis ótimas de operação. Os valores encontrados das variáveis de operação e de desempenho encontram-se nas Tabelas 7 e 8.



Tabela 7 - Condições ótimas de operação

$t_s$ (min)	1,1
Vazão volumétrica de Alimentação (cm <sup>3</sup> /min)	5,053 x 10 <sup>6</sup>
Vazão volumétrica de Extrato (cm <sup>3</sup> /min)	7,863 x 10 <sup>6</sup>
Vazão volumétrica de Refinado (cm <sup>3</sup> /min)	5,163 x 10 <sup>6</sup>
Vazão volumétrica de Dessorvente (cm <sup>3</sup> /min)	7,973 x 10 <sup>6</sup>
Vazão volumétrica da seção IV (cm <sup>3</sup> /min)	1,839 x 10 <sup>6</sup>

Tabela 8 - Desempenho da unidade nas condições ótimas

Desempenho do LMS	Extrato	Rafinado
Pureza (%)	96,0%	96,0%
Recuperação (%)	96,0%	96,0%
Produtividade (mg/cm <sup>3</sup> .min)	1,315576	1,315718
Consumo de dessorvente (cm <sup>3</sup> /mg)	1,643624	1,643697

A Figura 35 apresenta os perfis das concentrações do p-Xileno e do m-Xileno considerando as variáveis ótimas de operação.

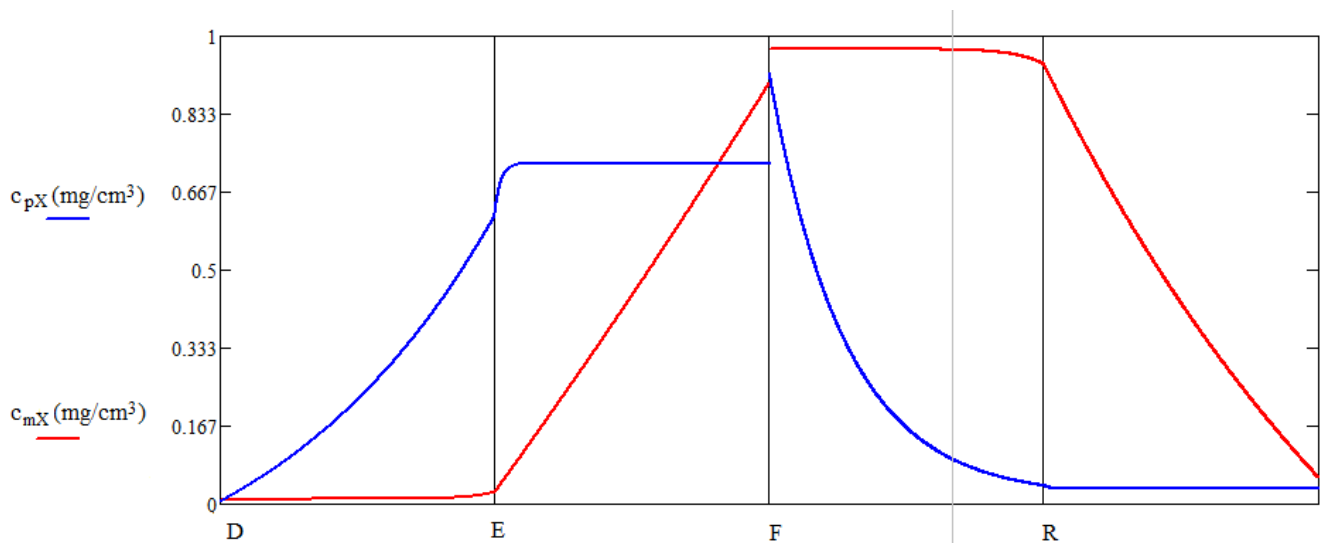


Figura 35 - Perfil de concentrações na unidade para as condições ótimas

Fica evidente a melhora na separação, sendo visível tanto nas variáveis de desempenho quanto no perfil de concentrações. A pureza do extrato aumentou em 25%. A melhora foi ainda maior na pureza do refinado, que aumentou em 29%. A recuperação no extrato ganhou um acréscimo de 32,6% e no refinado de 22,2%. Os ganhos nas variáveis de produtividade e consumo de dessorvente foram ainda superiores e melhores do que o esperado. A produtividade no extrato cresceu 81% e no refinado 78%. O consumo de dessorvente caiu 87% no extrato e 62% no refinado.

### 4.3 Diagrama do Triângulo

O modelo usado neste trabalho considera isoterma linear, logo a zona de separação, contendo os pontos operacionais pode ser plotada no gráfico do diagrama do triângulo. Os pontos do triângulo foram obtidos multiplicando as constantes de equilíbrio,  $K_i$ , com a densidade,  $\rho$ .

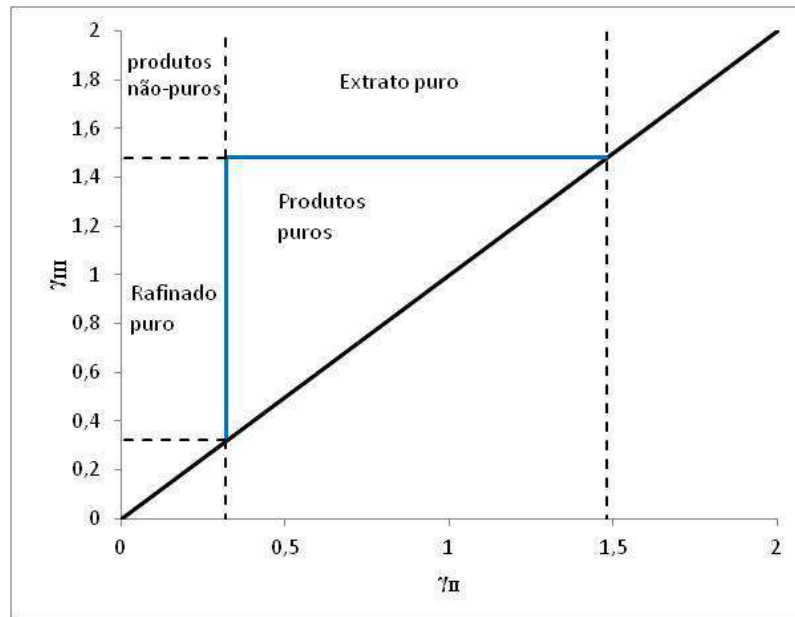


Figura 36 - Diagrama do triângulo para separação do p-Xileno

### 4.4 Variáveis de desempenho

Com as condições operacionais definidas, o sistema já pode ser perturbado para a análise de como a variação das vazões de alimentação e dessorvente influenciam nas variáveis de desempenho, que é o objetivo do trabalho.

As vazões de extrato, refinado, dessorvente e da seção IV e o tempo de troca foram mantidos constantes e a vazão de alimentação foi variada aleatoriamente dentro de um limite estabelecido. A influência da vazão de alimentação na pureza, recuperação, produtividade e consumo de dessorvente pode então ser discutida.

Da mesma forma, mantiveram-se fixos as vazões de extrato, refinado, alimentação, e o tempo de troca e a vazão de dessorvente foram perturbadas.

#### 4.4.1 Perturbação na vazão de alimentação ( $Q_F$ )

A vazão de alimentação ótima selecionada foi de  $5,053 \cdot 10^6 \text{ cm}^3/\text{min}$ . A vazão de alimentação,  $Q_F$ , foi 1000 vezes variada aleatoriamente com limite inferior de  $4 \cdot 10^6 \text{ cm}^3/\text{min}$  e limite superior de  $6 \cdot 10^6 \text{ cm}^3/\text{min}$ .

#### 4.4.1.1 Extrato

Com relação à variável de desempenho pureza, o resultado é apresentado abaixo, para a seção do extrato (PUX) - pureza do p-Xileno.

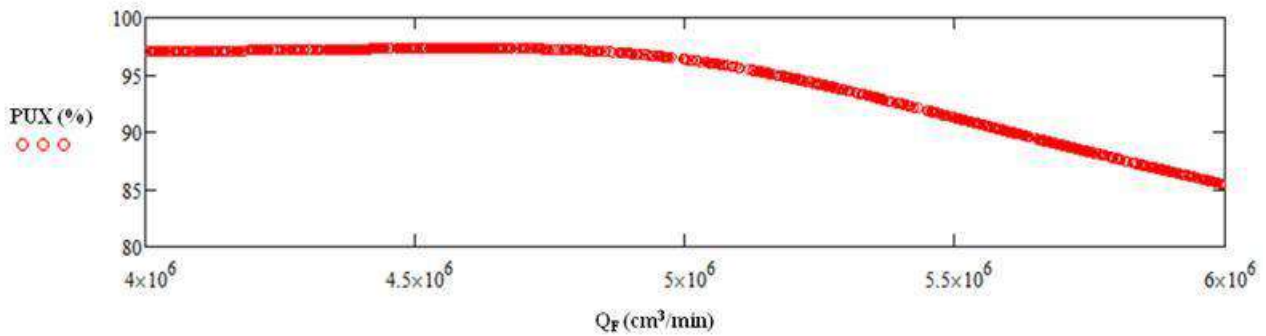


Figura 37 - Efeito da vazão de alimentação na pureza do p-Xileno

A vazão de alimentação que apresenta a maior porcentagem de pureza do p-Xileno está em torno de  $4,5 \cdot 10^6$  cm<sup>3</sup>/min, com 97,3%. A variável de desempenho da pureza não possui uma relação direta com a vazão de alimentação, portanto seu comportamento não varia linearmente, com a concentração de p-Xileno.

No entanto, a pureza se reduz quando a  $Q_F$  se aproxima do seu limite superior. Pode ser explicado pelo motivo de que, quando a vazão de alimentação aumenta, a vazão da seção III aumenta (Equação 3.17) e como as demais variáveis são mantidas constantes, a vazão na seção II se mantém constante. Pelo diagrama do triângulo, a situação fica mais clara.

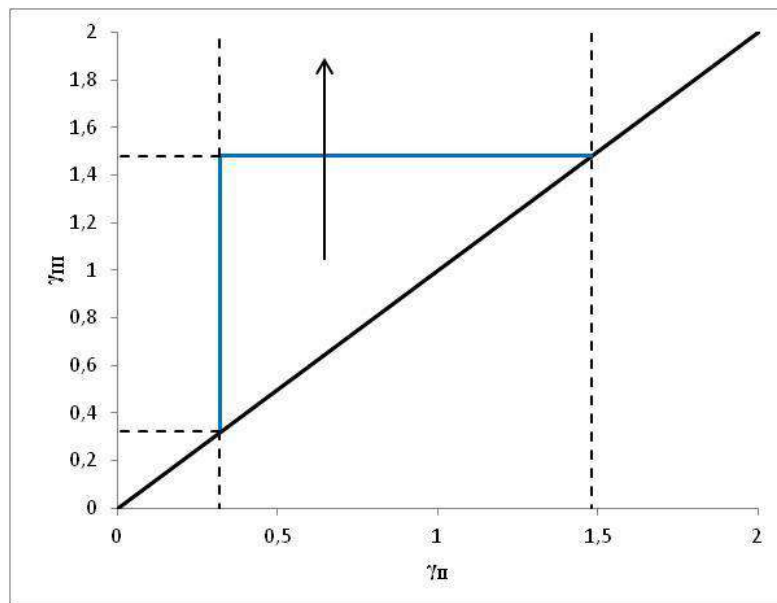


Figura 38 - Aumento da vazão de alimentação no diagrama do triângulo

Aumentar  $Q_F$  significa, no diagrama do triângulo, mover-se no sentido da seta. A partir de uma condição de separação total, a vazão de alimentação é aumentada sem prejuízo até os limites do triângulo. Após essa região, a separação não ocorre da maneira desejada.

Como foi explicitado anteriormente, os valores máximos obtidos para a pureza do p-Xileno, dentro dos limites da variação de  $Q_F$ , não são os valores ótimos para a condição de operação. Isso pode ser explicado pelo fato de que os valores ótimos foram encontrados de forma a maximizar a produtividade no extrato (PRX), com a condição da pureza PUX não ser menor que 96%. A Figura 39 confirma tal justificativa.

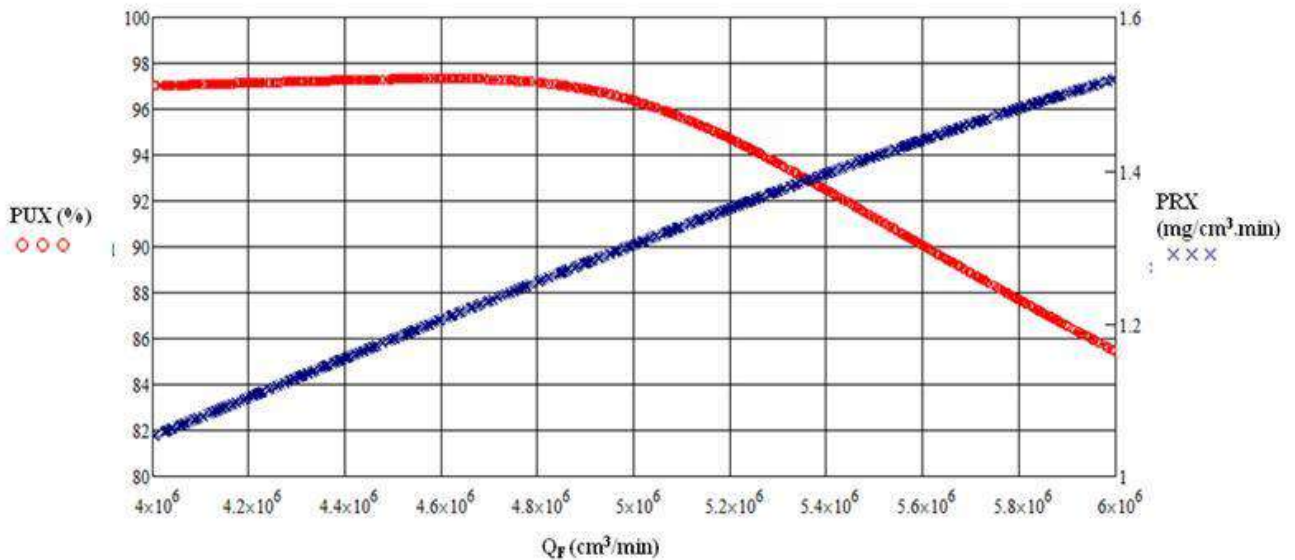


Figura 39 - Efeito da vazão de alimentação na pureza e produtividade do p-Xileno

Como pode ser observado, a produtividade do p-Xileno variou linearmente com o aumento da vazão de alimentação. Portanto, dentro dos limites simulados, a maior produtividade ocorreria na vazão de  $6 \cdot 10^6 \text{ cm}^3/\text{min}$ . Contudo, nessa vazão máxima, a pureza do p-Xileno é mínima. Como restrição para otimização das condições ótimas de operação, a pureza mínima exigida para o p-Xileno foi de 96%, o que significa que a produtividade máxima seja em torno de  $1,3 \text{ mg}/\text{cm}^3 \cdot \text{min}$ . Tal ponto encontra-se exatamente na vazão de alimentação selecionada como ótima.

O consumo de dessorvente também deve ser analisado, visto que é um fator econômico extremamente relevante para o processo.

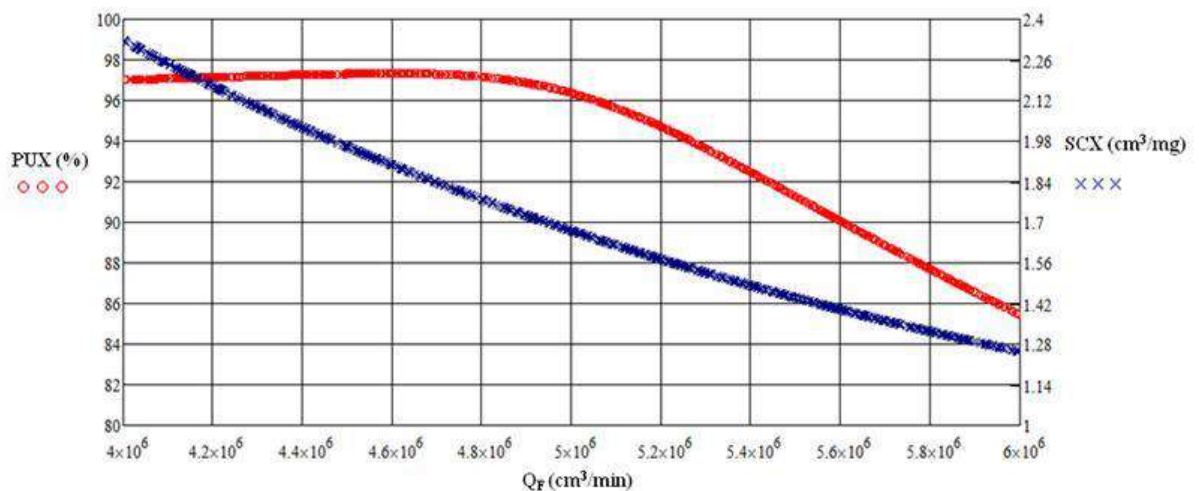


Figura 40 - Efeito da vazão de alimentação na pureza e consumo de solvente no extrato

O consumo de dessorvente é minimizado ( $1,25 \text{ cm}^3/\text{mg}$ ) na vazão de alimentação máxima ( $6 \cdot 10^6 \text{ cm}^3/\text{min}$ ). Entretanto, nesse ponto, a pureza do p-Xileno apresenta o seu valor mínimo (85,5%). O consumo de dessorvente mais baixo com a pureza mínima de 96%, fica em torno de  $1,65 \text{ cm}^3/\text{mg}$ .

A produtividade e o consumo de dessorvente possuem uma variação inversamente proporcional, como já era esperado, visto que a variável de desempenho da produtividade apresenta o termo  $c_{pX,j} \cdot Q_X$  no numerador e do consumo de dessorvente no denominador. Portanto, o ponto de maior produtividade e menor consumo de dessorvente é o ponto onde a vazão de alimentação é a vazão ótima e então onde a pureza do p-Xileno é de 96%. A Figura 41 apresenta esse resultado.

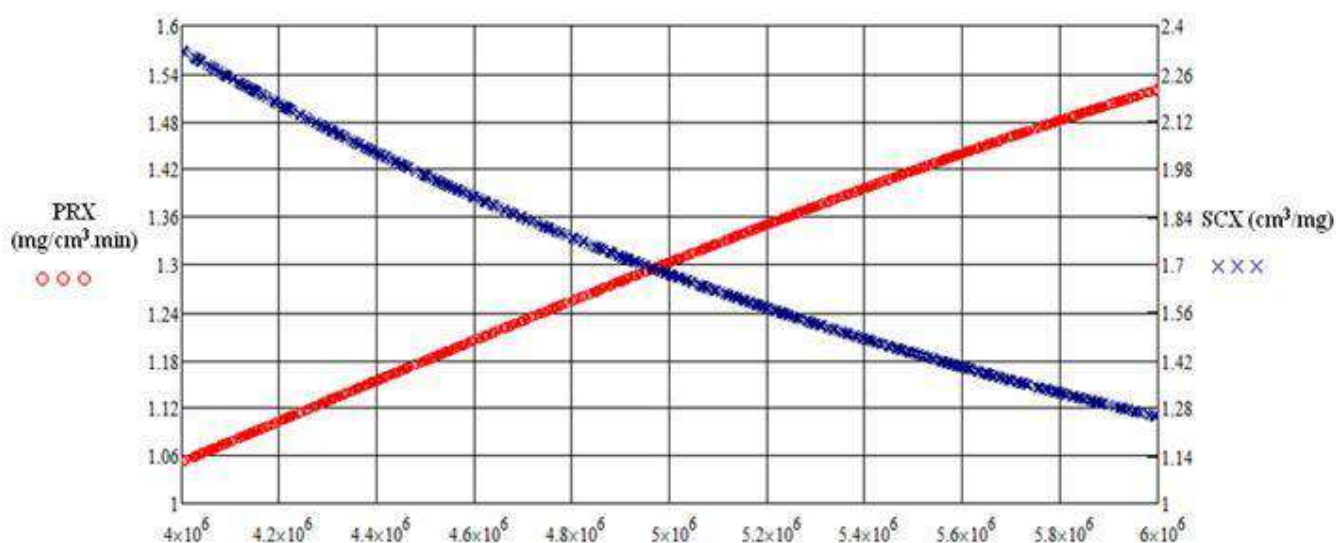


Figura 41 - Efeito da vazão de alimentação na produtividade e consumo de solvente no extrato

As Figuras 39, 40 e 41 explicam também o fato da restrição da pureza mínima ter sido escolhida como 96%. Uma pureza mínima acima de 96% como restrição acarretaria em uma diminuição significativa na produtividade, além de um aumento no consumo de dessorvente, o que resultaria em aumento de custos para unidade, fato esse que poderia tornar o processo de separação não interessante economicamente. Por outro lado, a produtividade maximizada e o consumo de dessorvente minimizado, ocasionariam uma pureza do p-Xileno considerada baixa, de 85,5%, a qual não é aceita na separação de xilenos.

A outra variável de desempenho, a recuperação, está representada na Figura 42. A recuperação máxima do p-Xileno (97%), sucede em uma produtividade baixa. A produtividade máxima, para a maior recuperação ocorre no ponto de  $1,35 \text{ mg}/\text{cm}^3 \cdot \text{min}$ . Como já discutido anteriormente, a produtividade ótima, com a pureza de 96%, ocorre em  $1,3 \text{ mg}/\text{cm}^3 \cdot \text{min}$ . Para esse valor, a recuperação do p-Xileno é de 96%.

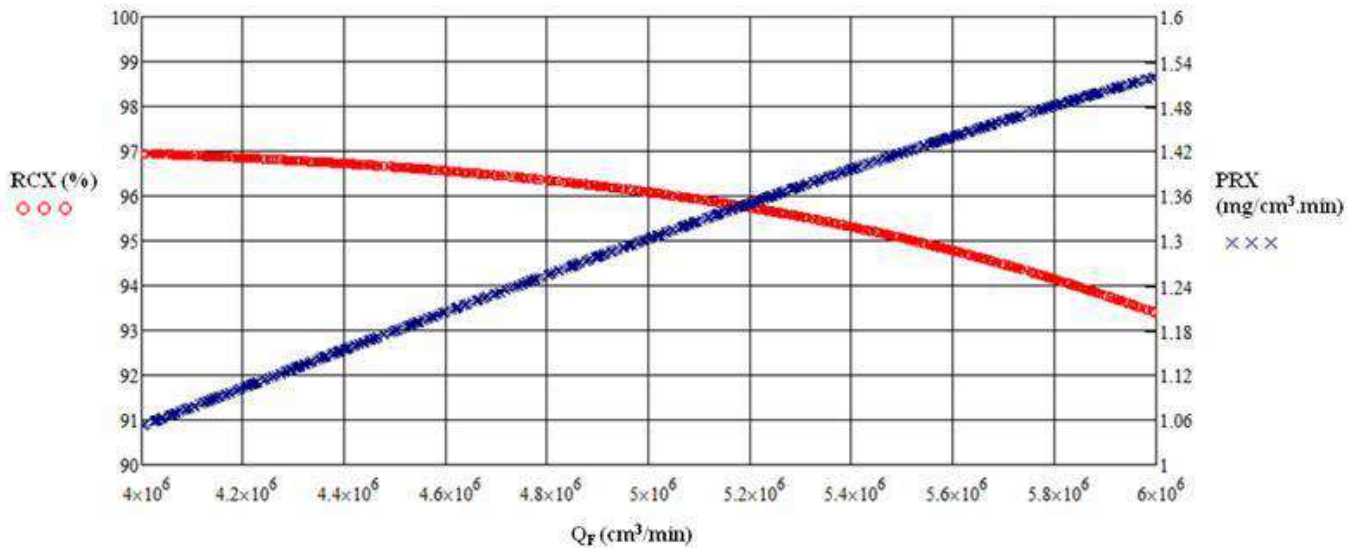


Figura 42 - Efeito da vazão de alimentação na recuperação e produtividade do p-Xileno

Os resultados da variação aleatória da vazão de alimentação para cada uma das variáveis de desempenho foram dispostos em forma de um histograma, de modo a analisar as oscilações da variação.

Para a pureza do p-Xileno, percebe-se que apesar de uma variação grande entre a pureza mínima de 85,5% e máxima de 97,3%, a maioria das variações aleatória da vazão de alimentação resultou no bloco de 96,1% a 97,3%. Isso pode ser justificado por meio da Figura 37, onde é observado que a pureza decai significativamente a partir da vazão de  $5,1 \cdot 10^6$  cm<sup>3</sup>/min. Até esse ponto, a pureza oscila pouco, de 96-97,3%, enquanto que a partir daí a pureza cai quase que linearmente em intervalos iguais.

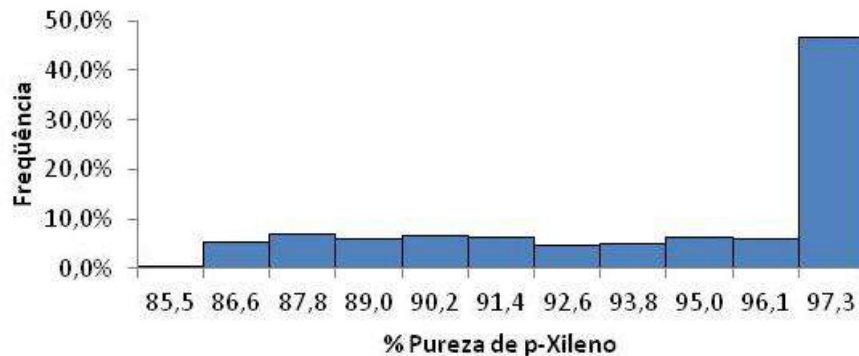


Figura 43 - Variação de QF no extrato com a pureza de p-Xileno

Para a recuperação do p-Xileno, a variação entre mínimo e máximo é menor - de 93,4 a 96,9 % - e a distribuição dos blocos é mais equilibrada. Os dois últimos blocos - 96,2-96,6% e 96,6-96,9% -, com as maiores porcentagens de recuperação, representam somados 44% da frequência, o que condiz com a variação da recuperação com a vazão de alimentação, que oscila pouco até a vazão ótima e depois desse ponto a recuperação apresenta uma maior variação.



Figura 44 - Variação de QF no extrato com a recuperação de p-Xileno

No caso da produtividade, a variação linear com relação a vazão de alimentação, apresenta no histograma uma frequência equilibrada entre os blocos, com exceção do primeiro bloco, o qual apresenta a produtividade mínima de 1,05 mg/cm<sup>3</sup>.min.

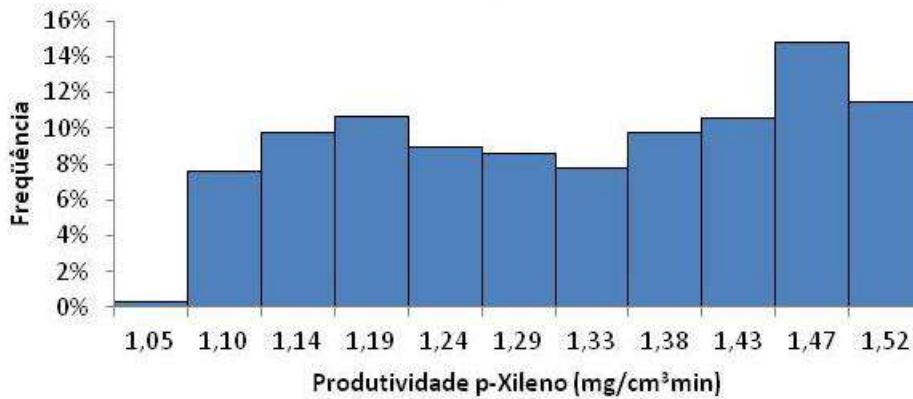


Figura 45 - Variação de QF no extrato com a produtividade de p-Xileno

Por fim, a variável de desempenho do consumo de solvente apresenta um histograma que também pode ser considerado equilibrado entre os blocos, com exceção do primeiro bloco, com o consumo mínimo de dessorvente, no valor de 1,25 cm<sup>3</sup>/mg, que apresentou uma frequência muito baixa, de 0,1% de todas as 1000 variações da vazão de alimentação. Os demais blocos apresentaram uma frequência em torno 10%, com destaque para o segundo e terceiro blocos que apresentaram uma frequência um pouco acima, de 16%.



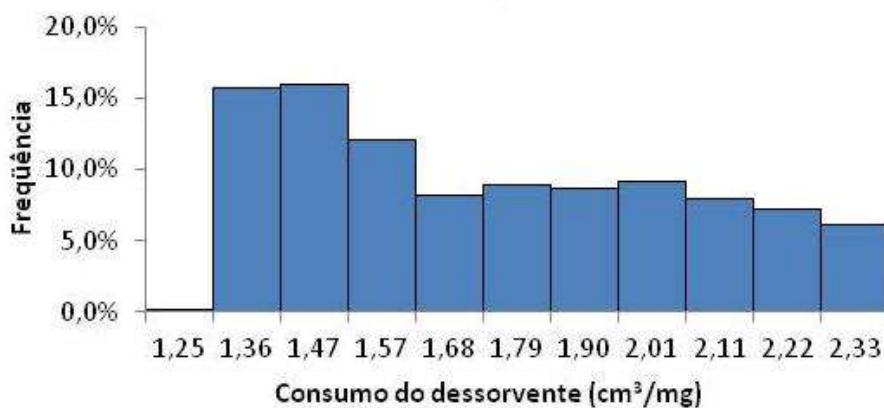


Figura 46 - Variação de QF no extrato com o consumo de solvente de p-Xileno

#### 4.4.1.2 Refinado

Da mesma maneira feita na seção anterior, nesta seção será avaliada como a vazão de alimentação exerce influência na seção do refinado de acordo com as variáveis de desempenho.

O efeito da variação da vazão de alimentação na pureza do m-Xileno é apresentado na Figura 47.

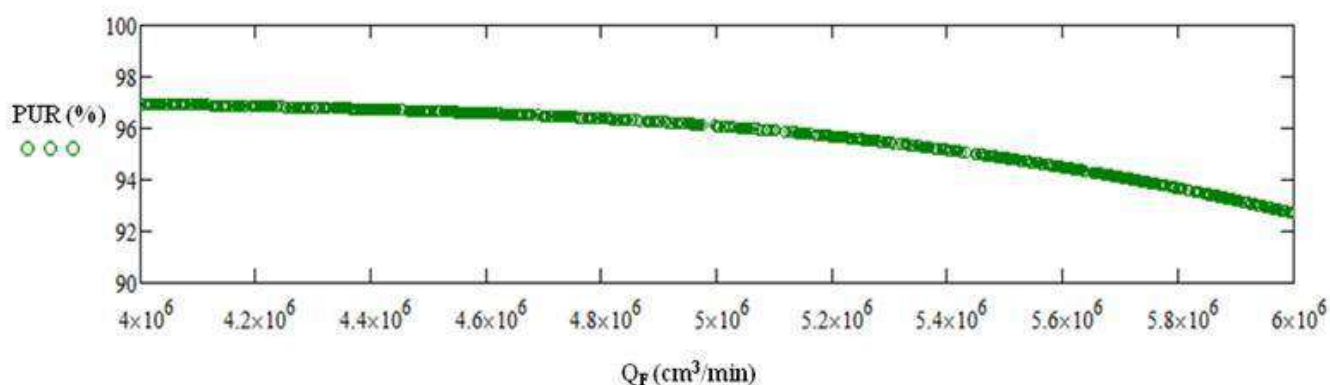


Figura 47 - Efeito da vazão de alimentação na pureza do m-Xileno

A pureza do m-Xileno apresentou, dentro dos limites de variação da vazão de alimentação, um máximo de 97% e um mínimo de 92,7%. Novamente, o valor máximo de pureza não condiz com a máxima produtividade.



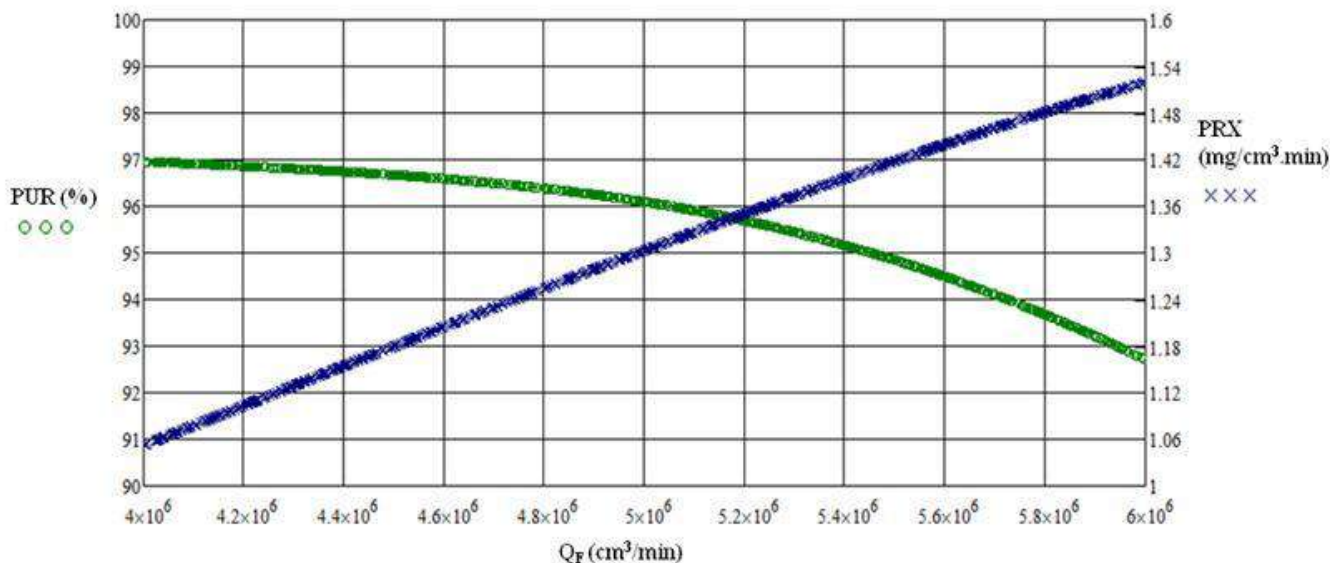


Figura 48 - Efeito da vazão de alimentação na pureza do m-Xileno e produtividade do p-Xileno

A máxima produtividade do p-Xileno acontece quando a pureza do m-Xileno é mínima. A pureza do m-Xileno também foi uma restrição na maximização da produtividade do p-Xileno com a função de se obter as variáveis de operação ótimas. O mínimo de pureza do m-Xileno aceitável foi definido também em 96%. A produtividade máxima, considerando essa restrição também ocorre nesse valor, como pode ser observado na Figura 48.

Uma outra análise que pode ser feita é a relação da pureza do m-Xileno com sua produtividade. A máxima produtividade do m-Xileno, de  $1,37 \text{ mg}/\text{cm}^3 \cdot \text{min}$ , ocorre quando a pureza do m-Xileno é mínima. Com as condições ótimas, esse valor fica em torno de  $1,31 \text{ mg}/\text{cm}^3 \cdot \text{min}$ .

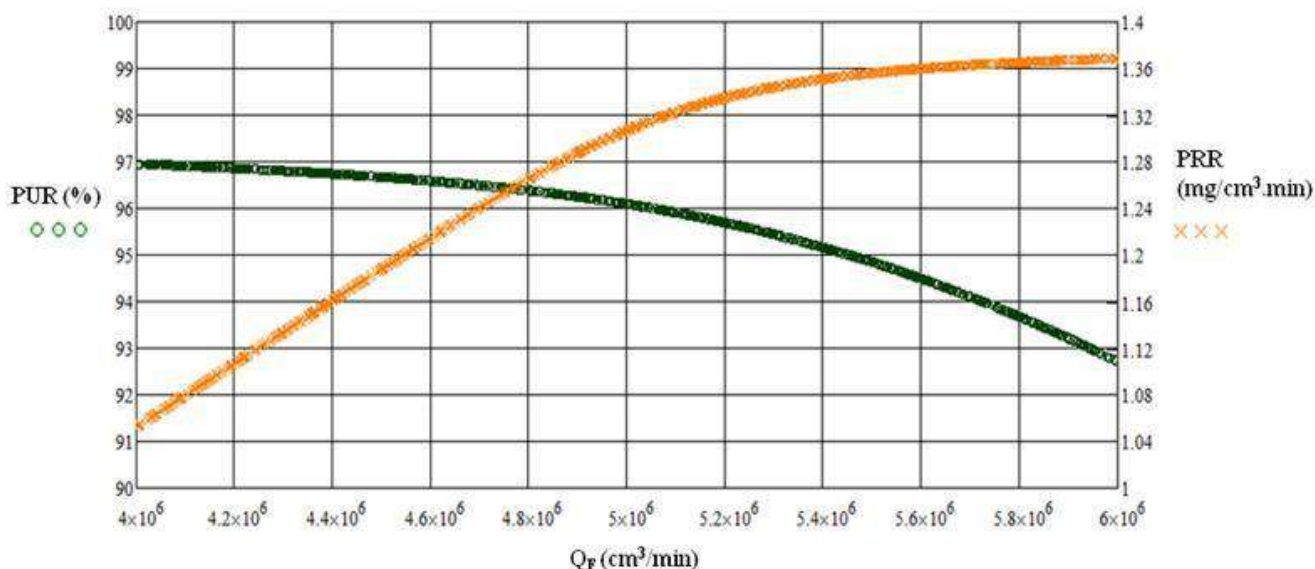


Figura 49 - Efeito da vazão de alimentação na pureza e produtividade do m-Xileno

A Figura 49 também mostra como se comporta a variável de desempenho PRR frente à variação da vazão de alimentação. De forma diferente à sua variável

correspondente no extrato, PRX, que possui comportamento linear em extensão dos limites inferior e superior da variação da vazão de alimentação, a variável PRR varia linearmente até a vazão ótima de operação. A partir desse ponto até a vazão de alimentação máxima, a produtividade do m-Xileno não sofre grandes variações. Da vazão de alimentação mínima até a vazão de alimentação ótima, a produtividade do m-Xileno varia de 1,05 a 1,32 mg/cm<sup>3</sup>.min, o que representa uma variação de 0,27 mg/cm<sup>3</sup>.min. Da vazão de alimentação ótima até a vazão de alimentação máxima, a produtividade varia apenas 0,05 mg/cm<sup>3</sup>.min.

Com relação à variável de desempenho do consumo de dessorvente no refinado, em comparação com a pureza, pode-se observar que a maior pureza ocorre no ponto de maior consumo, o que é inviável economicamente, e o menor consumo acontece quando a pureza é mínima, o que é não de interesse para o processo.

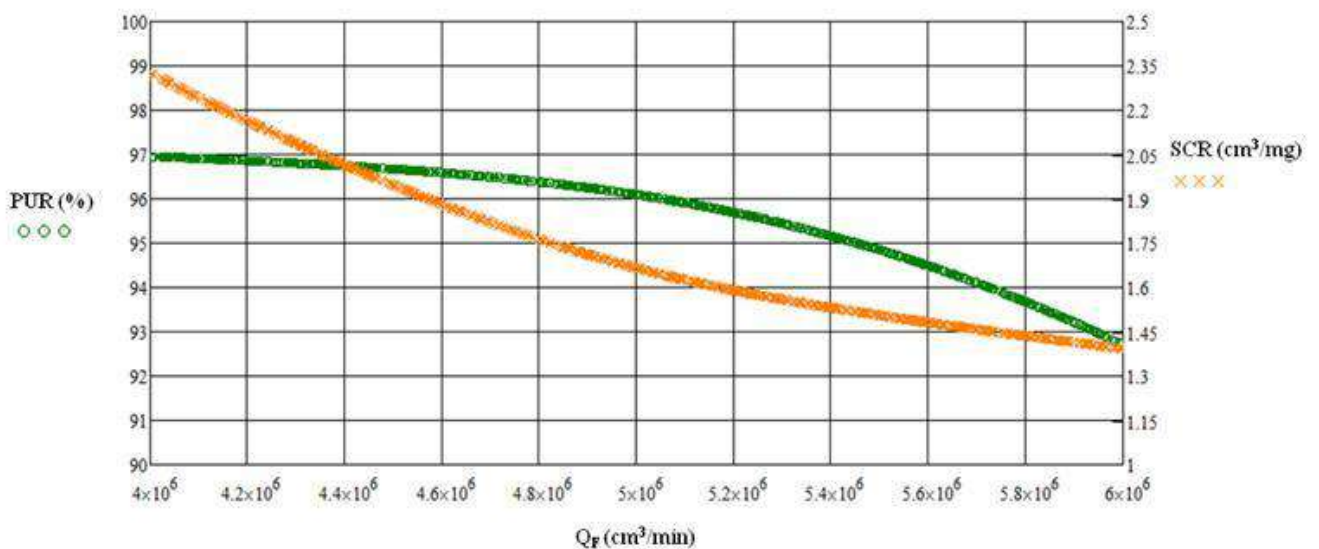


Figura 50 - Efeito da vazão de alimentação na pureza e consumo de solvente do m-Xileno

Na Figura 51, as variáveis de desempenho da pureza e da recuperação do m-Xileno são relacionadas. É possível verificar que a recuperação apresenta um valor máximo maior do que a pureza, mas em compensação possui um valor mínimo menor do que a pureza. A recuperação varia de 84,1% a 97,4%. Na ponto ótimo de operação, a recuperação também apresenta uma porcentagem de 96%.

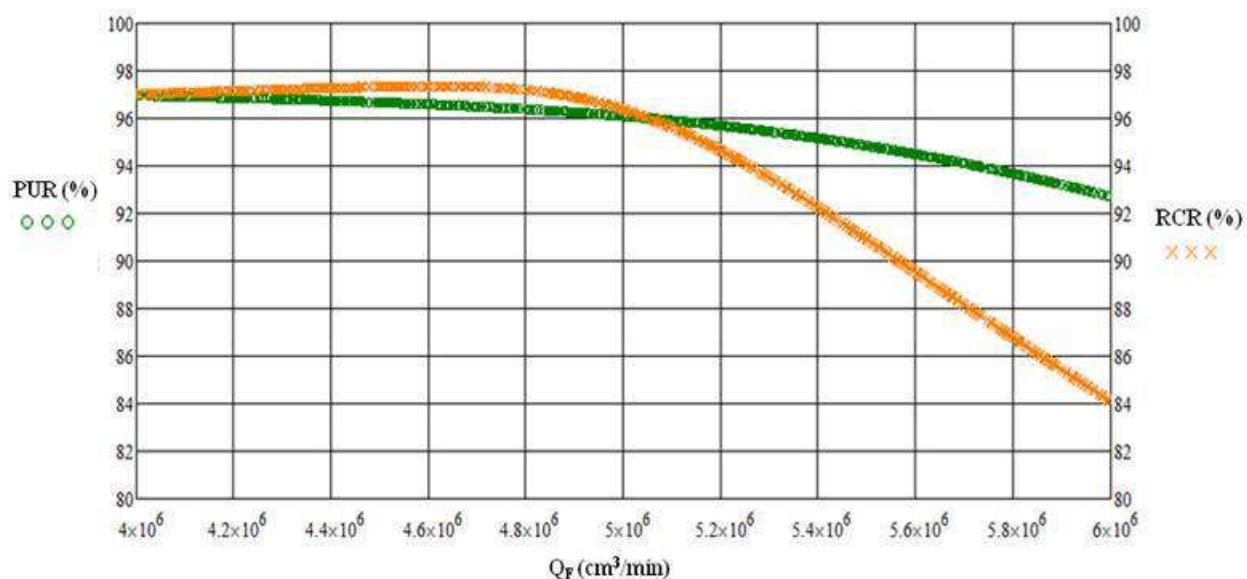


Figura 51 - Efeito da vazão de alimentação na pureza e recuperação do m-Xileno

A recuperação do m-Xileno varia pouco até a vazão de alimentação chegar no ponto ótimo. Após esse ponto, a recuperação apresenta uma queda significativa enquanto a vazão é aumentada, chegando a recuperação mínima na vazão de alimentação máxima.

A Figura 52 apresenta o resultado do histograma da pureza do m-Xileno com a variação da vazão de alimentação, no refinado.

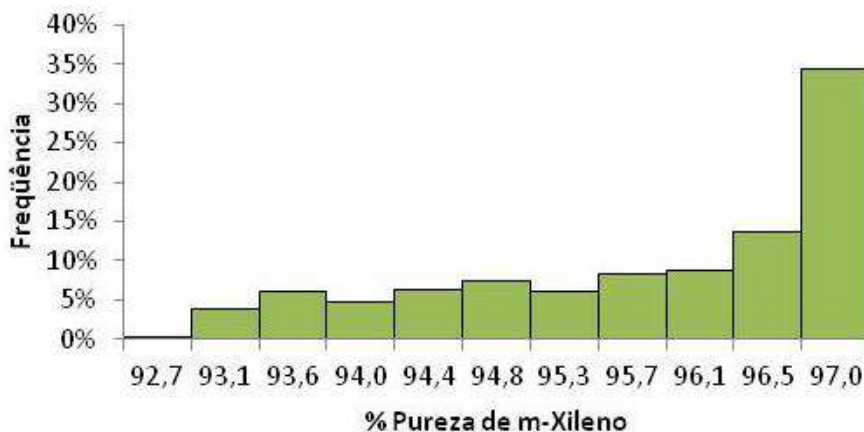


Figura 52 - Variação de QF no refinado com a pureza de m-Xileno

Como esperado, o bloco 96,5%-97% de pureza do m-Xileno apresentou maior frequência (34%) que os demais, os quais variaram de forma equilibrada, com exceção do primeiro bloco, que engloba a menor pureza obtida na variação da vazão de alimentação. Pode-se observar, pela Figura 47, que a pureza do m-Xileno varia mais desde a vazão de alimentação ótima até a vazão do limite superior. Antes desse ponto, a pureza oscila pouco.



Figura 53 - Variação de QF no refinado com a recuperação de m-Xileno

Da mesma maneira, e pelos motivos expostos anteriormente com relação à variação da recuperação com a vazão de alimentação, o último bloco do histograma da recuperação - 96%-97,4% - apresenta a maior frequência após a variação aleatória da vazão de alimentação. Esse bloco corresponde a 47% do total. Os demais apresentam comportamento na ordem de 6%.

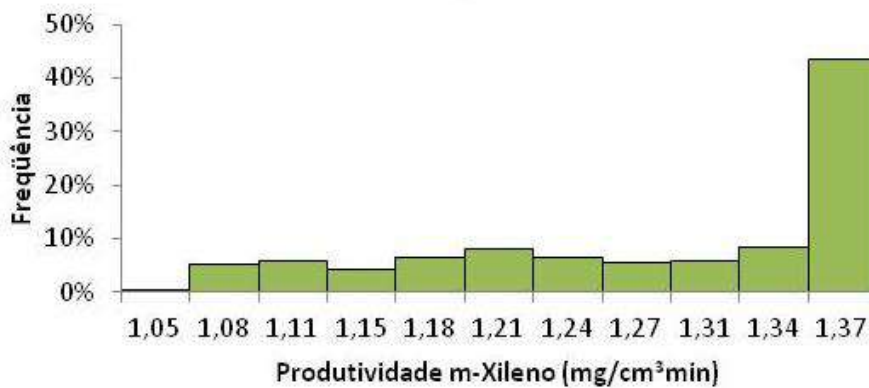


Figura 54 - Variação de QF no refinado com a recuperação de m-Xileno

O histograma da produtividade do m-Xileno apresenta comportamento semelhante ao da recuperação, como pode ser observado na Figura 54. O último bloco, que apresenta os maiores valores de produtividade, corresponde a 44% de frequência de todas a variação da vazão de alimentação.

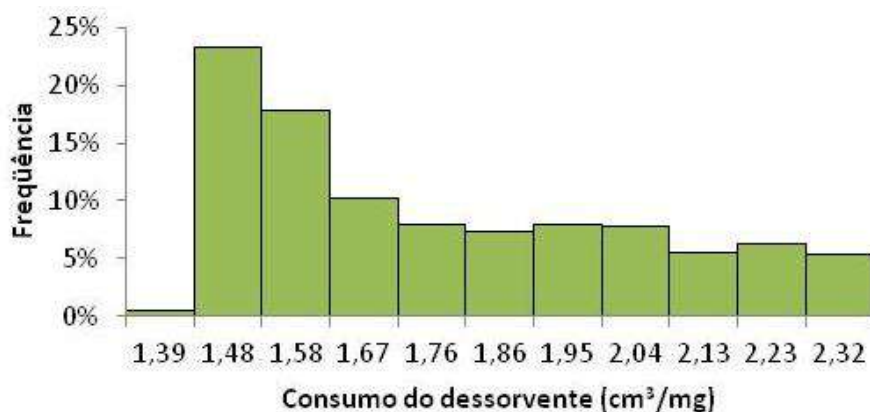


Figura 55 - Variação de QF no refinado com o consumo de dessorvente

De forma análoga à apresentada na discussão da variação da vazão de alimentação com o consumo de dessorvente no extrato, a variação no refinado apresenta mesmo comportamento. Excluindo a exceção do primeiro bloco, os menores consumos foram obtidos com maior frequência e os demais se apresentam de forma equilibrada.

#### 4.4.2 Perturbação na vazão da seção I ( $Q_I$ )

A vazão da seção I,  $Q_I$ , ótima de operação é de  $9,81 \cdot 10^6$  cm<sup>3</sup>/min. Essa vazão foi então perturbada aleatoriamente 1000 vezes, considerando um limite inferior de  $8 \cdot 10^6$  cm<sup>3</sup>/min e um limite superior de  $1,2 \cdot 10^7$  cm<sup>3</sup>/min.

##### 4.4.2.1 Extrato

A pureza do p-Xileno, com a perturbação da vazão da seção I, varia conforme apresentado na Figura 56.

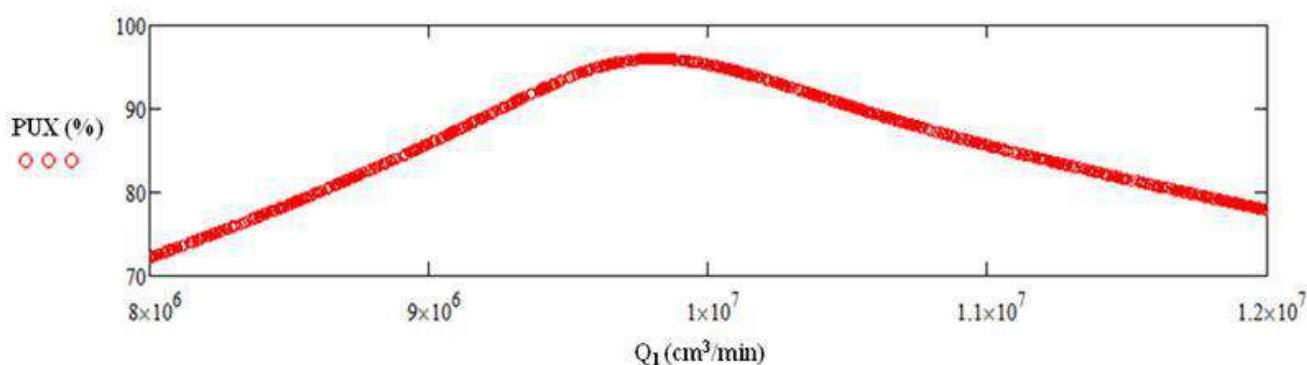


Figura 56 - Efeito da vazão da seção I na pureza do p-Xileno

O máximo da pureza do p-Xileno obtida com a variação da seção I foi de 96%. Esse valor é justamente o valor mínimo da pureza que foi utilizado como restrição na maximização da variável de desempenho da produtividade de p-Xileno. É, portanto, o valor encontrado da vazão ótima da seção I, de  $9,81 \cdot 10^6$  cm<sup>3</sup>/min.

A pureza do p-Xileno apresenta um comportamento crescente até a vazão ótima, até chegar ao seu máximo de 96% e após esse ponto, passa a ter a forma decrescente até

o limite superior da vazão da seção I. Percebe-se também que o limite inferior, na vazão de  $8.10^6 \text{ cm}^3/\text{min}$  apresenta a pureza mínima, de 72,2%. Esse valor não é atingido pela vazão do limite superior de  $1,2.10^7 \text{ cm}^3/\text{min}$ . Apesar da pureza decair após a vazão ótima, o valor mínimo obtido é de 79%.

O comportamento da curva da pureza, com variação da vazão na seção I, pode ser explicado também analisando o diagrama do triângulo. Variando  $Q_I$ , variam-se as vazões na seções II e III. Se  $Q_I$  aumenta,  $Q_{II}$  e  $Q_{III}$  aumentam. Se  $Q_I$  diminui,  $Q_{II}$  e  $Q_{III}$  também diminuem (equações dos nós do extrato e alimentação). Quando  $Q_I$  aumenta ou diminui até um valor que extrapole os limites do triângulo de separação, a separação não é bem sucedida. A Figura 57 ilustra a explicação.

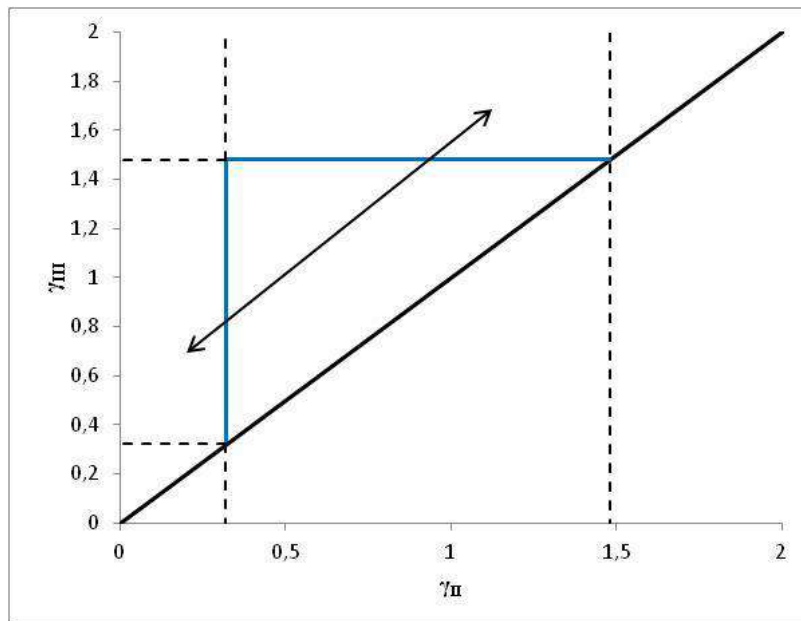


Figura 57 - Variação de  $Q_I$  no diagrama do triângulo

Comparando os valores de pureza obtidos com os valores da produtividade do p-Xileno, a produtividade máxima, de  $1,32 \text{ mg}/\text{cm}^3.\text{min}$ , ocorre quando a pureza é máxima, ou seja, no ponto da vazão ótima.

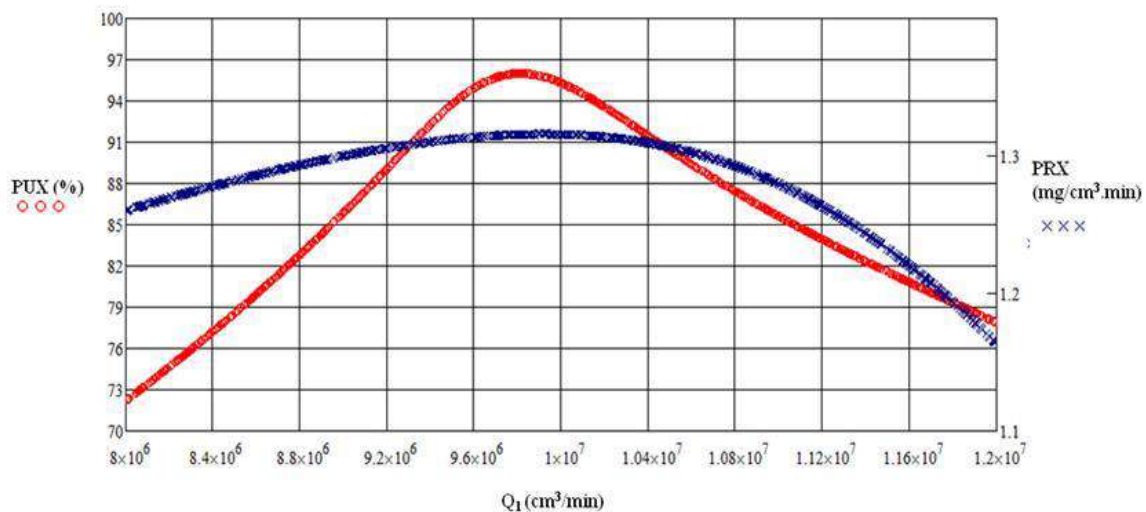


Figura 58 - Efeito da vazão da seção I na pureza e produtividade do p-Xileno



Diferentemente do comportamento da produtividade com variação da vazão de alimentação, a qual era linear, é possível constatar que a produtividade não aumenta linearmente com o aumento da vazão da seção I. Essa variável de desempenho começa, no limite inferior da vazão da seção I, no valor de 1,26 mg/cm<sup>3</sup>.min, aumenta até o valor máximo, na vazão ótima de operação, e então decai até 1,16 mg/cm<sup>3</sup>.min, no ponto do limite superior da vazão.

Outro ponto que pode ser debatido analisando a Figura 58, é que ao se observar os limites inferior e superior da perturbação, é notório que no limite inferior, a pureza apresenta um resultado pior do que no limite superior. No entanto, a produtividade é maior na vazão mínima do que na vazão máxima.

A variável de desempenho que considera o consumo de dessorvente apresentou os resultados mostrados na Figura 59.

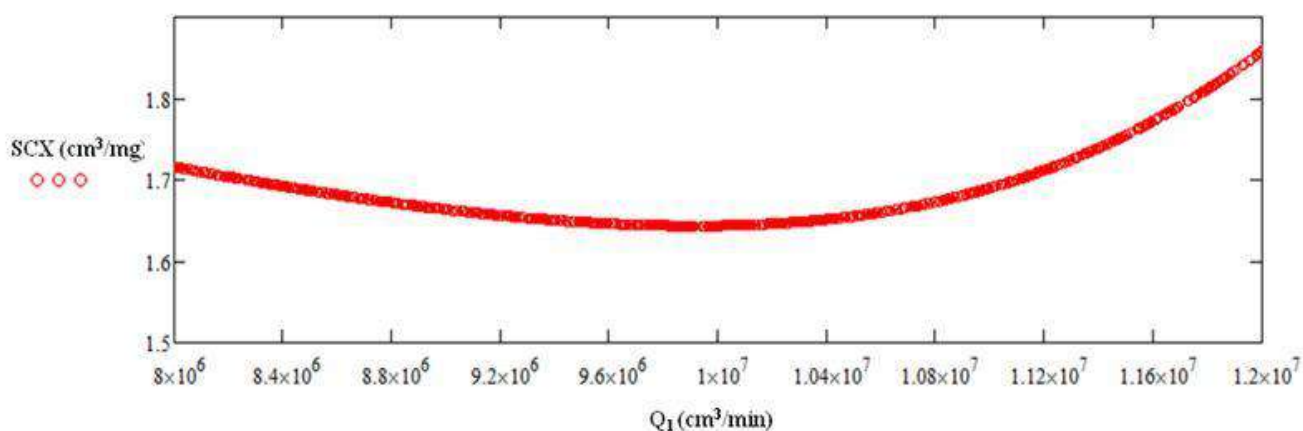


Figura 59 - Efeito da vazão da seção I no consumo de solvente no extrato

O consumo de solvente começa, a partir do limite inferior, a um valor de 1,71 cm<sup>3</sup>/mg e passa a diminuir lentamente até o mínimo consumo, que é de 1,64 cm<sup>3</sup>/mg. Nesse ponto a vazão é a ótima. Com o aumento da vazão, o consumo também aumenta e, a partir da vazão de  $1,09 \cdot 10^7$  cm<sup>3</sup>/min, esse aumento é mais rápido.

É interessante observar que os comportamentos de PRX e SCX, com perturbação da vazão na seção I, são opostos, como já observado na seção 4.4.1.1. A Figura 60 mostra esse fato com mais precisão.

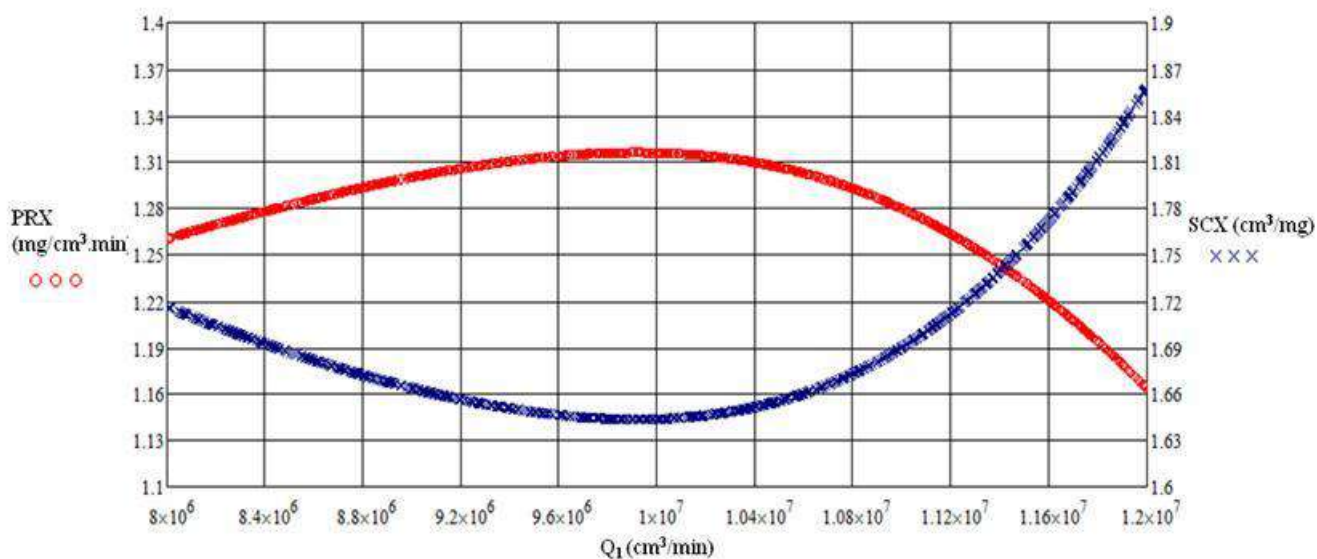


Figura 60 - Efeito da vazão da seção I na produtividade e consumo de solvente no extrato

A variável de desempenho relacionada à recuperação é mostrada na Figura 61, juntamente com a produtividade. Como já esperado, ambas variáveis apresentam o mesmo comportamento. Esse comportamento é facilmente explicado que, ao variar a vazão da seção I e manter as demais variáveis de operação constantes, o único termo que varia tanto em RCX, quanto em PUX, é a concentração do p-Xileno no extrato.

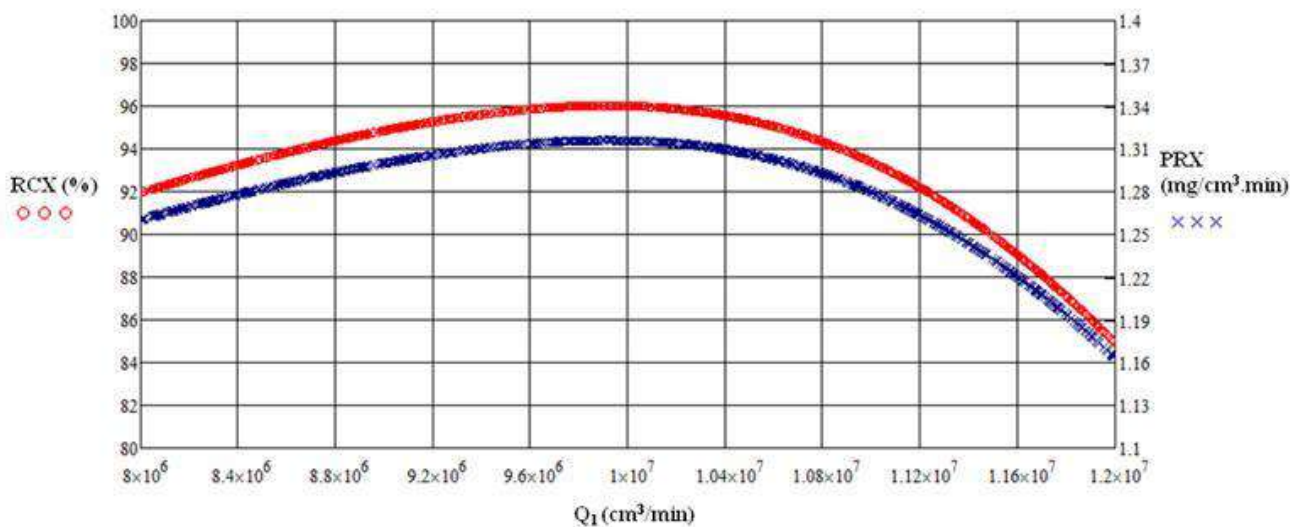


Figura 61 - Efeito da vazão da seção I na recuperação e produtividade no extrato

Assim sendo, a recuperação apresentou valor máximo de 96% na vazão de operação ótima.

Com relação aos histogramas, os resultados são apresentados a seguir.



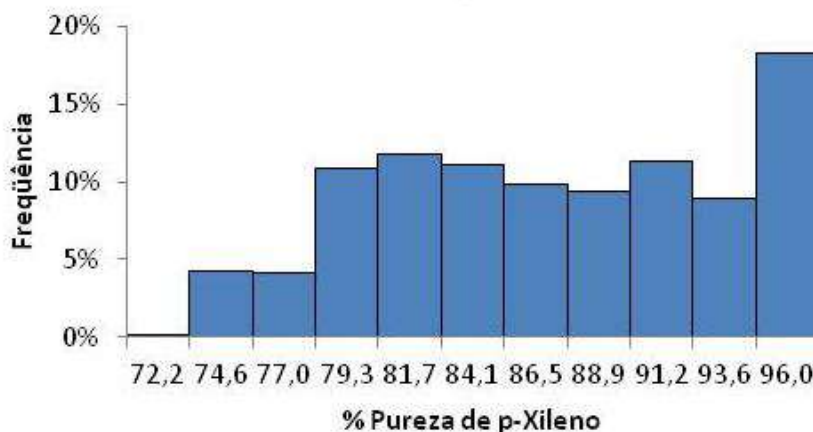


Figura 62 - Variação de Q1 no extrato com a pureza de p-Xileno

Na Figura 62, é visível que os três primeiros blocos, os quais abrangem os valores da pureza mínima, tem pouca representatividade em relação aos demais. Isso porque, apesar do comportamento da pureza do p-Xileno ser crescente até o valor da vazão ótima e decrescente após, a faixa de pureza mínima só é observada nas proximidades do limite inferior da vazão da seção I, corroborando o que já foi explicado anteriormente nessa mesma seção.

O último bloco engloba, que a pureza máxima, resultou na maior frequência de aparição entre as 1000 variações da vazão da seção I. Esse bloco, representa a variação da vazão de  $9,3 \cdot 10^6 \text{ cm}^3/\text{min}$  a  $1,03 \cdot 10^7 \text{ cm}^3/\text{min}$ . Os demais blocos apresentaram frequências semelhantes, já que incluem tanto a parte crescente da pureza, antes do ponto ótimo e excluindo os 3 primeiros blocos - da vazão de  $8,1 \cdot 10^6 \text{ cm}^3/\text{min}$  até  $8,4 \cdot 10^6 \text{ cm}^3/\text{min}$  - quanto a parte decrescente, após a pureza máxima até o limite superior da vazão da seção I.

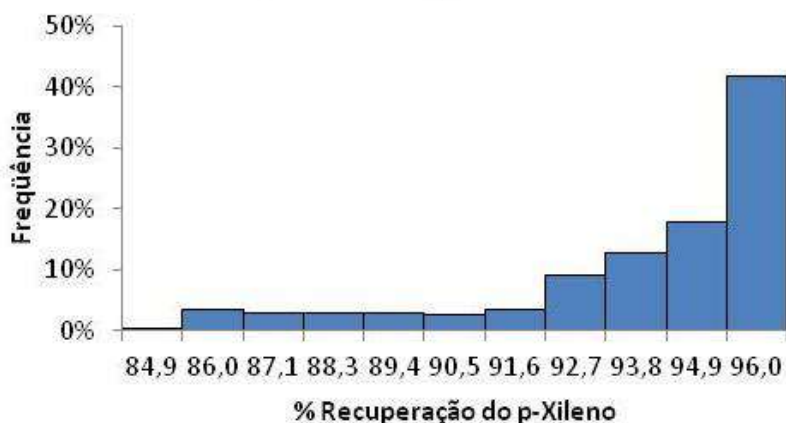


Figura 63 - Variação de Q1 no extrato com a recuperação de p-Xileno

A variável de desempenho da recuperação de p-Xileno apresentou um comportamento com menor variação do que a pureza. O seu mínimo encontrado, dentro dos limites, foi de 84,9%, que ocorre no limite superior da vazão. O último bloco representa a variação da vazão da seção I de  $8,8 \cdot 10^6 \text{ cm}^3/\text{min}$  até  $1,03 \cdot 10^7 \text{ cm}^3/\text{min}$ . A partir da pureza de 91,6% até 94,9%, os blocos apresentam frequências crescentes,

devido ao aumento da faixa de vazão que engloba as purezas mais altas, visto que se encontram antes e depois do ponto máximo.

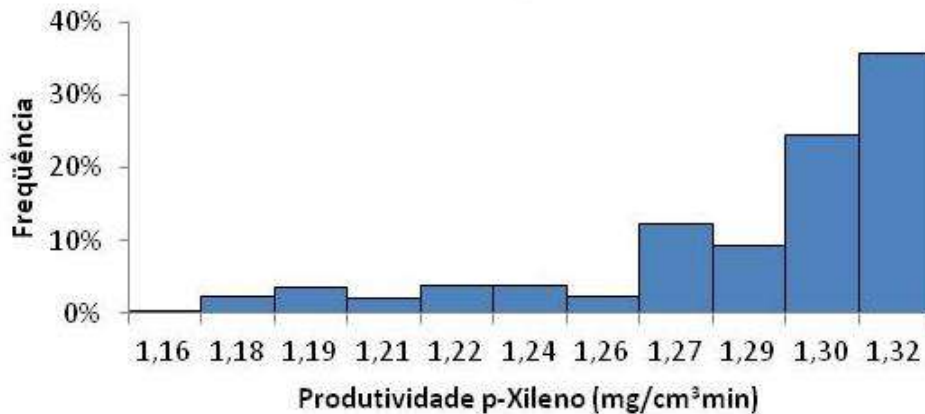


Figura 64 - Variação de Q1 no extrato com a produtividade do p-Xileno

No caso da produtividade, a variação pequena entre os valores de máximo e mínimo deixa os blocos com frequência equilibrada até o valor de 1,26 mg/cm³.min. Os blocos seguintes apresentam frequências maiores, e somados representam 82% do total. Essa alta frequência é justificada pela abrangência das vazões que são encontradas nesses blocos: de  $8 \cdot 10^6$  cm³/min a  $1,02 \cdot 10^7$  cm³/min.

O consumo de dessorvente obteve o histograma apresentado na Figura 65. Da mesma maneira, os blocos de maior frequência abrangem as proximidades da vazão ótima da seção I.

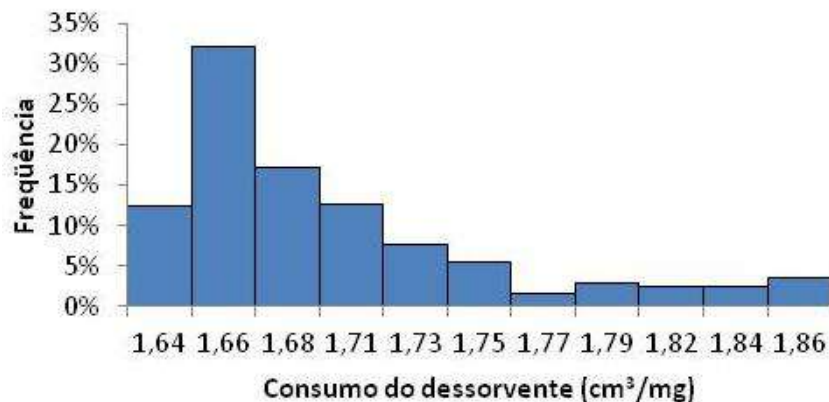


Figura 65 - Variação de Q1 no extrato com o consumo de dessorvente

#### 4.4.2.2 Refinado

A perturbação da vazão da seção I foi também estudada para o refinado, de forma análoga ao estudo para o extrato.

A pureza do m-Xileno, no rafino, com a variação de Q1, é exposta na Figura 66.

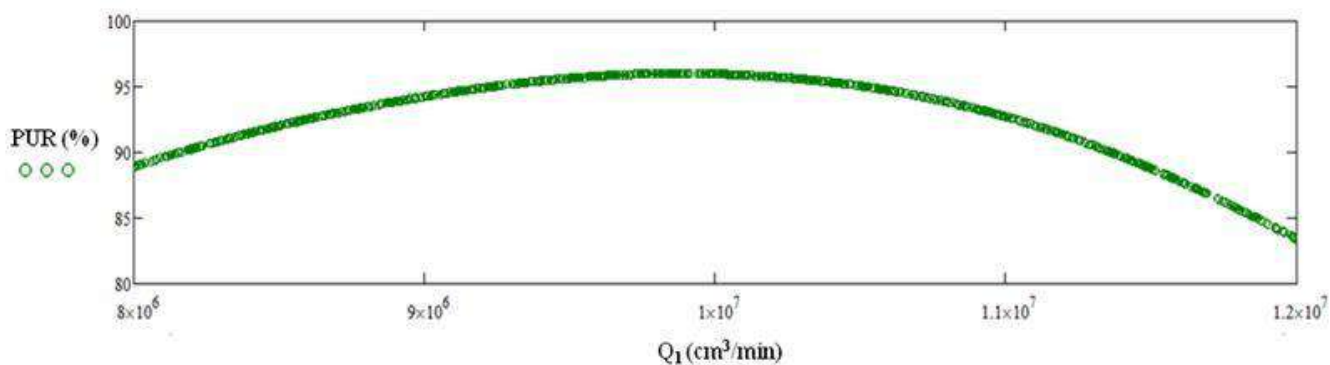


Figura 66 - Efeito da vazão da seção I na pureza do m-Xileno

A variação da pureza do m-Xileno foi de 83,4% a 96%. O valor máximo corresponde à vazão de operação ótima e o mínimo ao limite superior da vazão. Percebe-se que, como as variáveis de desempenho do extrato, a pureza aumenta até o valor ótimo e então cai até o limite superior.

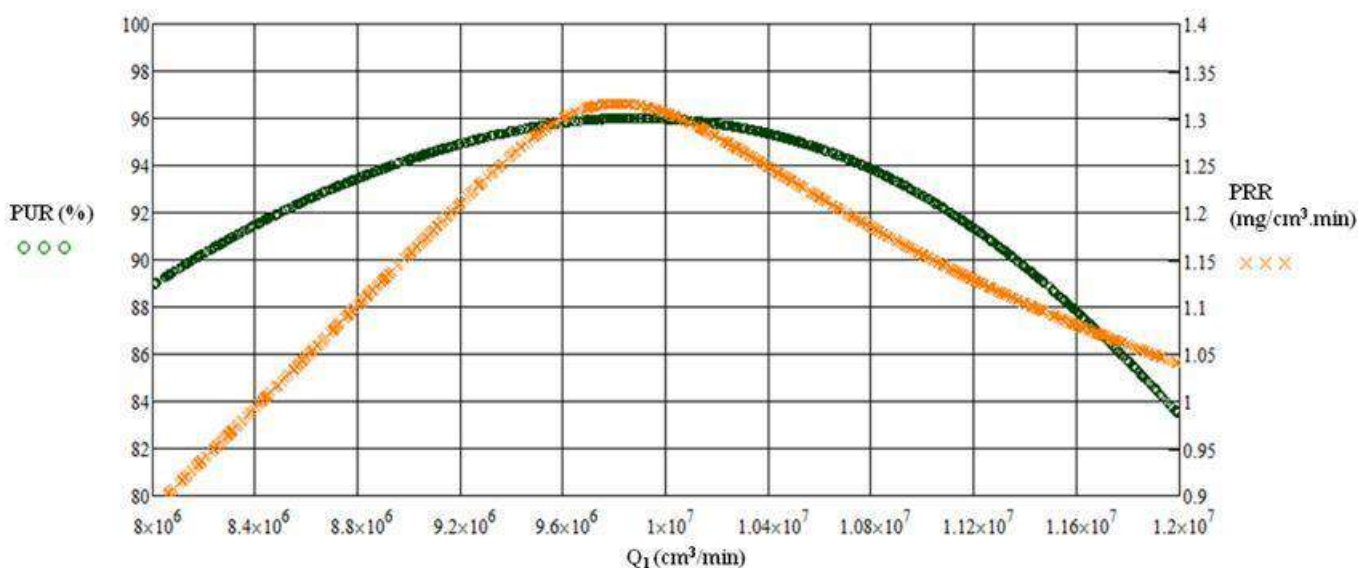


Figura 67 - Efeito da vazão da seção I na pureza e produtividade do p-Xileno

A Figura 67 mostra a comparação da variação da pureza com a produtividade do m-Xileno. A produtividade sofre uma variação maior do que a pureza, mas também chega ao seu valor mais alto na vazão ótima de operação. É interessante observar ainda que a produtividade mínima não coincide com a pureza mínima obtida, ou seja, enquanto a pureza cresce mais lentamente até a vazão ótima e diminui rapidamente após esse ponto, a produtividade cresce rapidamente até a vazão ótima e depois cai lentamente.

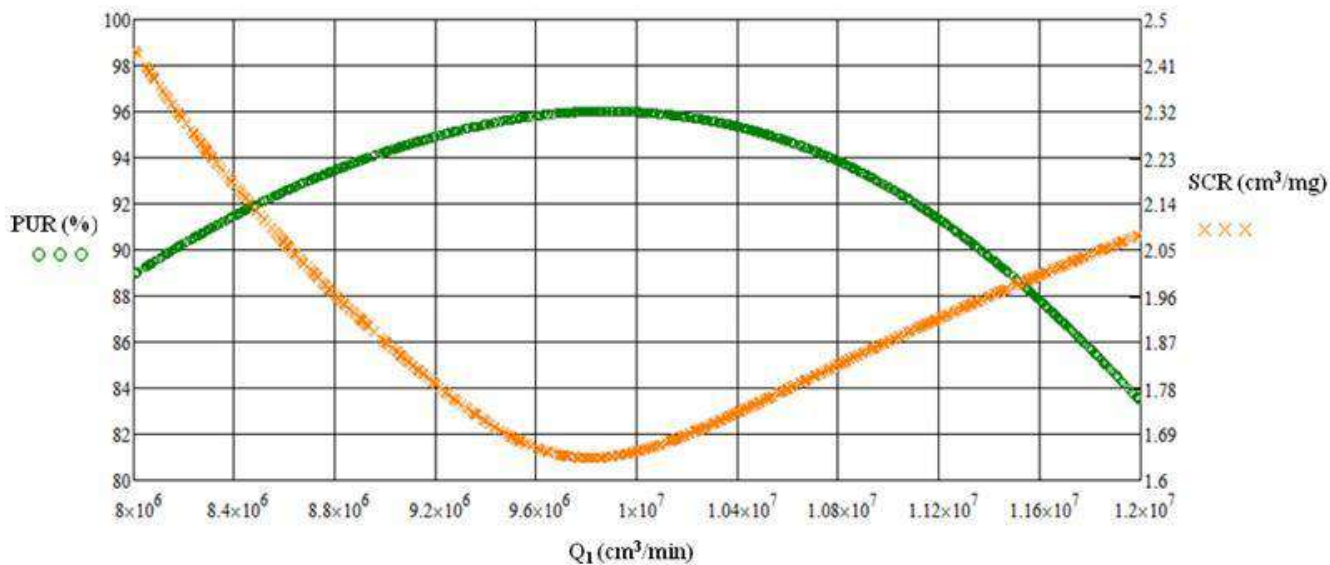


Figura 68 - Efeito da vazão da seção I na pureza do m-Xileno e consumo de solvente no refinado

Como já citado anteriormente, o comportamento da produtividade e do consumo de dessorvente apresentam comportamentos quase que simetricamente opostos com a variação da vazão da seção I, logo as mesmas justificativas são válidas para análise do comportamento do consumo de dessorvente. O valor mínimo, de  $1,64 \text{ cm}^3/\text{mg}$  acontece no valor ótimo da vazão. O ponto de maior consumo, de  $2,44 \text{ cm}^3/\text{mg}$ , é no limite inferior.

Uma comparação interessante a ser feita é entre a recuperação e a produtividade. Ambas variáveis possuem o mesmo numerador e seus denominadores são constantes, visto que somente a vazão da seção I é variada. Assim sendo, seus comportamentos devem seguir a mesma forma. Tal premissa é confirmada na Figura 69.

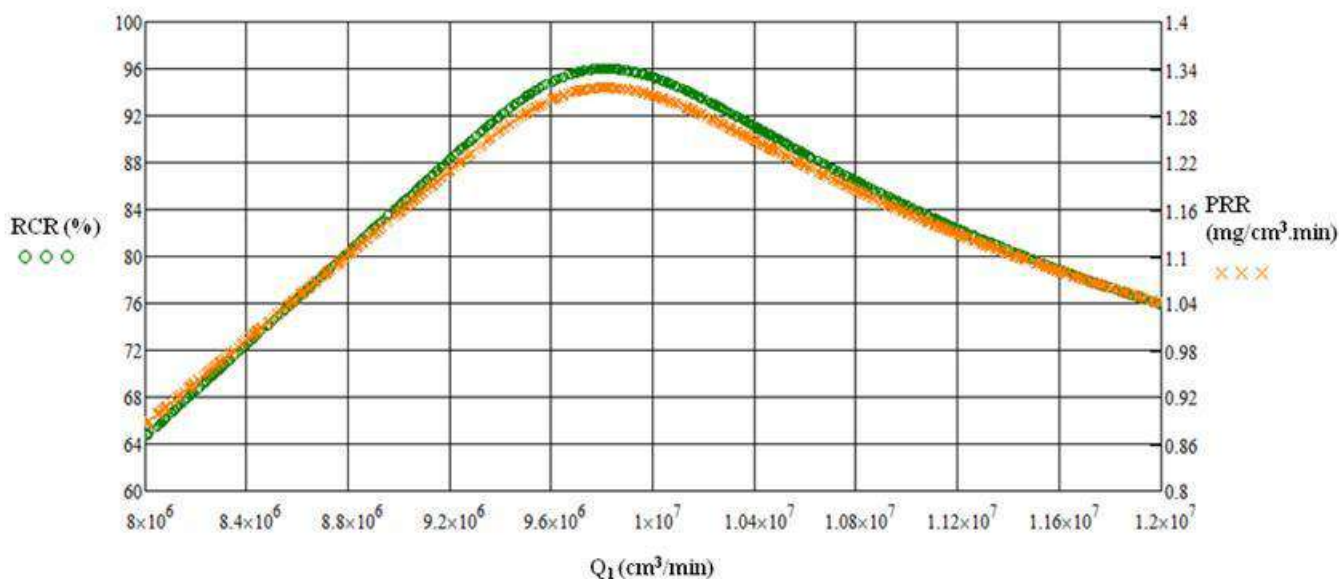


Figura 69 - Efeito da vazão da seção I na recuperação e produtividade do m-Xileno

Para os histogramas da variação da seção I, no refinado, os resultados são mostrados a seguir.

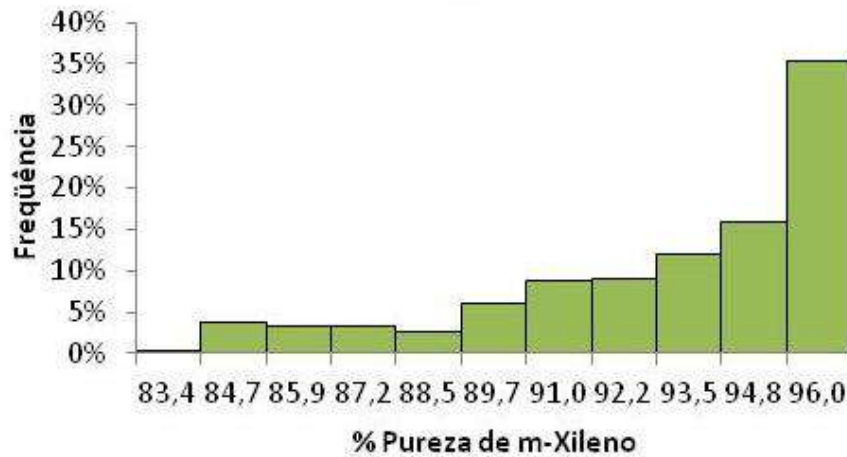


Figura 70 - Variação de Q1 no refinado com a pureza de m-Xileno

Novamente, como já observado no extrato na seção 4.3.2.1, a maior frequência acontece no bloco das maiores purezas, visto que esse bloco inclui as vazões nas proximidades da vazão ótima.



Figura 71 - Variação de Q1 no refinado com a recuperação de m-Xileno

Já a recuperação do m-Xileno, apresenta um resultado mais equilibrado com relação aos blocos de maiores valores. Contudo, vale repetidamente as mesmas justificativas de que, pelo motivo da curva ser crescente até o ponto ótimo e após ser decrescente, ao redor do ponto ótimo valores altos da pureza são obtidos. Além disso, as menores purezas, de 64,6% a 74%, acontecem apenas do limite inferior até o valor de  $8,4 \cdot 10^6 \text{ cm}^3/\text{min}$ , o que gera as menores frequências para esses blocos.

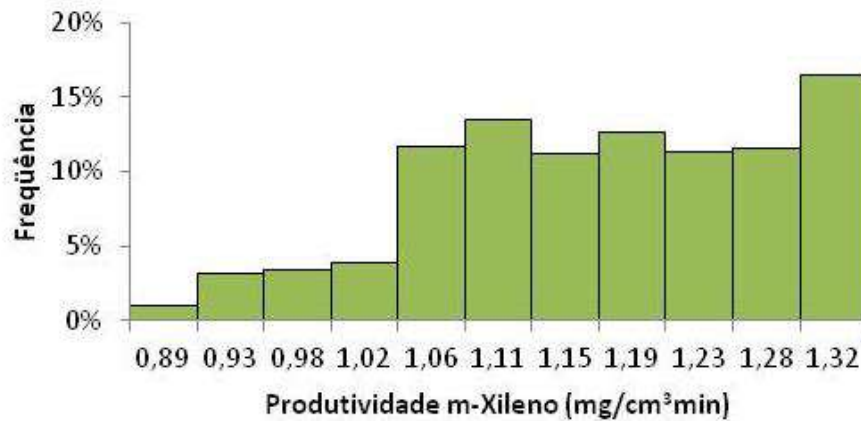


Figura 72 - Variação de Q1 no refinado com a produtividade de m-Xileno

A Figura 72 está de acordo com a justificativa explicitada anteriormente, e com a Figura 69, de que recuperação e produtividade do m-Xileno apresentam mesmo comportamento. Conseqüentemente, os histogramas apresentaram também a mesma distribuição.

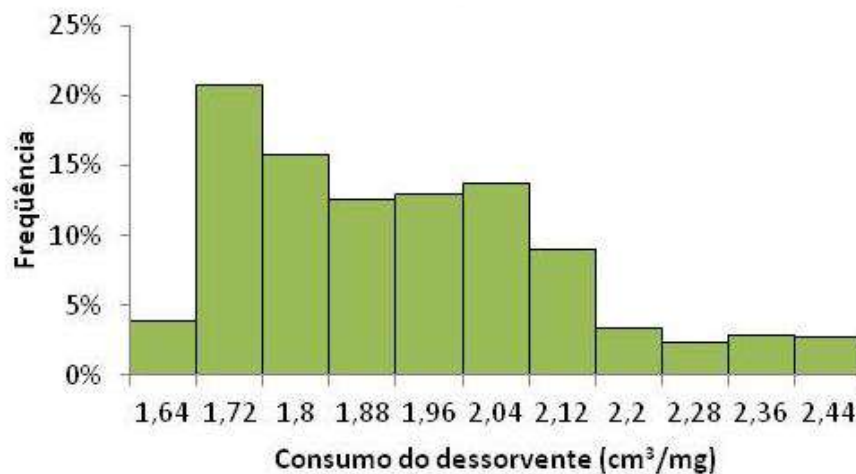


Figura 73 - Variação de Q1 no refinado com o consumo de solvente

Por fim, a Figura 73 expõe o histograma da variação da vazão da seção I com o consumo de dessorvente. Mais uma vez, em função do comportamento de sua curva, os consumos mais baixos acontecem em torno da vazão ótima. Os valores maiores do consumo ocorrem apenas na vazões próximas do limite inferior.

#### 4.4.3 Análise das perdas nas variáveis de desempenho

As vazões de alimentação e da seção I foram variadas na faixa de 20%. A Tabela 9 abaixo mostra os valores médios obtidos para as variáveis de desempenho.

**Tabela 9 - Comparação das variáveis de desempenho nos valores médio e ótimo**

	VALOR MÉDIO		VALOR ÓTIMO
	Q <sub>F</sub>	Q <sub>I</sub>	
PUX	94,1%	87,1%	96,0%
PUR	95,8%	93,1%	96,0%
RCX	95,9%	93,9%	96,0%
RCR	93,8%	85,7%	96,0%
PRX	1,324	1,288	1,316
PRR	1,284	1,170	1,316
SCX	1,753	1,699	1,644
SCR	1,776	1,928	1,644

A partir da Tabela 9, é possível analisar o quanto seria perdido, o quão distante do processo otimizado estaria, devido ao desconhecimento da vazão da seção I, por exemplo ou à imprecisão do sistema de bombeio.

É notório que a variação da vazão da seção I gera perdas maiores do que a variação da vazão de alimentação. No caso da pureza do extrato, enquanto a perda para a vazão de alimentação foi de 1,9%, para a vazão da seção I foi de 9,3%. Para a recuperação no refinado, a diferença também é significativa: perda de 10,7% para a vazão da seção I e de 2,2% para a vazão de alimentação.

No caso da produtividade no extrato, o valor médio para a vazão de alimentação foi ligeiramente superior do que o valor ótimo, 0,7%. No entanto, conforme já discutido anteriormente, tal valor acarreta em uma pureza menor, uma perda de 1,9%. Para a vazão da seção I, ocorreram perdas de produtividade tanto no extrato, quanto no refinado - 2,1 e 11,1%, respectivamente.

A variável de desempenho que avalia o consumo de solvente foi a que obteve as maiores perdas. Para a vazão de alimentação, a perda relacionada a essa variável foi de 8,0%. Já para a vazão da seção I, a perda chegou a 17,3%. Esse é um dado importante no que diz respeito aos fatores econômicos, visto que o consumo de solvente é um dos fatores que encarece a unidade.

Como foi observado, a definição das variáveis ótimas é um fator de extrema importância para a operação na unidade, evitando perdas no desempenho, as quais ocasionam perdas econômicas.

## **5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES**

### **5.1 Conclusões**

Foi estudado neste trabalho a separação do composto petroquímico p-Xileno, de uma mistura com seu isômero, m-Xileno, por meio de um processo adsorptivo em leito móvel simulado, utilizando as ferramentas de modelagem matemática e simulação analítica do processo. O p-Xileno foi composto de interesse devido às suas aplicações na indústria química e portanto, maior demanda no mercado. Apesar disso, foram avaliadas também as condições nas quais o m-Xileno recuperado no refinado foram obtidas.

Nesse estudo do processo de separação de p-Xileno em leito móvel simulado, o ponto de partida foi a determinação das melhores condições de operação da unidade proposta, a partir de dados de adsorção e cinética dos compostos e os parâmetros geométricos da unidade. A determinação das vazões ótimas de operação em cada seção, além do tempo de troca, foi um ponto crucial para as análises seguintes. Essas vazões e o tempo ótimos foram determinados a partir de valores iniciais obtidos na literatura e então, com o próximo passo de maximizar a função objetivo de uma variável de desempenho escolhida como sendo a de maior interesse pro processo - a produtividade do adsorvente no extrato - sob certas restrições: a pureza do extrato e do refinado deveriam apresentar, no mínimo, 96%, em ambos os casos. Significa dizer que os valores iniciais tiveram que ajustados ao modelo proposto nesse trabalho.

Os efeitos da variação da vazão de alimentação e da vazão da seção I foram estudados, por meio de critérios de desempenho da unidade: pureza e recuperação dos produtos, consumo de dessorvente e produtividade do adsorvente. Essas variáveis de desempenho foram analisadas tanto para o p-Xileno, na seção do extrato, quanto para o m-Xileno, na seção do refinado.

A variação da vazão de alimentação revelou que a produtividade do adsorvente no extrato é aumentada quando aumenta-se a vazão, da mesma forma que o consumo de dessorvente é minimizado com esse aumento, até um ponto onde a pureza e a recuperação dos produtos passam a ser prejudicados, o que não interessante no processo de separação.

A variação da vazão da seção I mostrou que as variáveis de desempenham apresentam comportamento semelhante: variam de forma crescente com o aumento da vazão até o ponto ótimo. Após esse tempo, variam de forma decrescente com o aumento da vazão. É importante lembrar que o consumo de dessorvente apresenta comportamento oposto, diminui até o ponto ótimo e depois aumenta.

### **5.2 Sugestões para trabalhos futuros**



- Solução numérica - A solução analítica tratada neste trabalho teve sua modelagem baseada na literatura, em um trabalho que mostrou um resultado bastante satisfatório e semelhante à uma solução numérica para separação de uma mistura de glucose/frutose (Rodrigues et al, 2002), em leite móvel simulado. Apesar disso, seria interessante comparar os resultados obtidos aqui com uma solução numérica para separação de xilenos. Além disso, o modelo matemático utilizado considera isoterma linear. Para trabalhos futuros, a sugestão seria comparar com modelos que considerem isoterma não-linear, como a de Langmuir, por exemplo, os quais só poderiam ser resolvidos numericamente.
- Separação multicomponente - Neste trabalho foi estudada uma mistura binária de p-Xileno e m-Xileno. No entanto, o p-Xileno é encontrado também na presença do o-Xileno e do etilbenzeno. Uma simulação de uma mistura multicomponente, contendo os demais isômeros do p-Xileno poderia ser feita.
- Outras configurações das colunas - O estudo da configuração das colunas poderia ser analisado, para a obtenção das melhores condições de operação.
- Variação do tempo de troca - Assim como foram variadas as vazões de alimentação e da seção I, o tempo de troca poderia ser estudado em função das variáveis de desempenho.
- Avaliação econômica da unidade - Os critérios utilizados para otimização dos parâmetros de entrada, levou em conta apenas a obtenção da maior produtividade do adsorvente no extrato, sob restrição um mínimo de pureza requerido. Com uma avaliação econômica, seria possível analisar o quanto a produtividade e o consumo de dessorvente afetam a unidade em termos de custos.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLGOWER, F., BADGWELL, T., QIN, J., RAWLINGS, J., WRIGHT, S. Nonlinear predictive control and moving horizon estimation - an introductory overview, in *Advances in Control*, Frank P. (Ed.) 1999, 391-449.

ANTIA, F. A simple approach to design and control of simulated moving bed chromatographs, *Chromatogr, Sci. Series*, 2003, 173-202.

ATKINS, P. W. *Physikalische Chemie*, VHC, Weinheim, 1990.

AZEVEDO, D. C. S.; RODRIGUES, A. E.; CAVALCANTE JR., C. L.; RAVAGNANI, S. P. Previsão do Comportamento de uma Unidade de Separação de Xilenos por Adsorção em Leito Móvel Simulado. *Anais 1º Encontro Brasileiro sobre Adsorção*, UFC - Fortaleza, p- 93-100, 1997.

AZEVEDO, D. C. S.; RODRIGUES, A. E. Design of a Simulated Moving Bed in the Presence of Mass-Transfer Resistances. *A.I.Ch.E. Journal*, v. 45, p. 956-966, 1996.

BONAMO, E.J., & CRANWELL, D. Treatment of Uncertainties in the Performance Assessment of Geologic High Level Radioactive Waste Repositories. *Mathematical Geology*, 20(5), 1988.

CARNEIRO, M. C. T. Otimização sob incerteza de carteiras de investimentos: aplicação à cadeia integrada de petróleo e derivados. Dissertação de M. Sc. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

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.

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.

COX, G. B., KHATTABI, S., DAPREMONT, O. Real-time monitoring and control of a small-scale SMB unit from a polarimeter-derived internal profile, 16th

International Symposium on Preparative Chromatography, San Francisco, USA, 2003, 41-42.

DAVIS, P.A. & OLAGUE, N.E. Treatment of Modeling Uncertainties in Total Safety Assessments. In: *Proceedings of the International Conference on Probabilistic Safety Assessment and Management (PSAM)*. G. Apostolakis, ed. 649, Elsevier, 1991.

FURLAN, L. T.; MAZZOTTI, M.; MORBIDELLI, M. Separação de Isômeros Xilenos por Adsorção em Fase Vapor Utilizando a Tecnologia dos Leitos Móveis Simulados. Anais Encontro Brasileiro sobre Adsorção, UFC - Fortaleza, p- 101-109, 1997.

GUIOCHON, G. Basic Principles of Chromatography in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. B5, VHC Verlagsgesellschaft, 1994.

HASNICH, F. Prozessführung präparativer Chromatographieverfahren, Dissertation, Universität Dortmund, 2003.

HOLT, G. Control process for simulated moving bed separations, US Patent 5.457.260, 1995.

HOTIER, G. Process for simulated moving bed separation with a constant recycle rate, US Patent 5.762.806, 1998.

JACOMINO, V. M. F. Implementação de uma metodologia para avaliação das incertezas associadas às previsões feitas por um modelo de transporte de sedimentos e poluentes em bacias hidrográficas. Tese de Doutorado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 1997.

JUZA, M. Development of a high-performance liquid chromatographic simulated moving bed separation form an industrial perspective, *J. Chromatogr. A*, **1999**, 865, 35–49.1999.

KALLRATH, J. Solving planning and design problems in the process industry using mixed integer and global optimization. *Annals of Operations Research*, v. 140, n. 1, p. 339-373, 2005.

KHOR, C. S. A Hybrid of Stochastic Programming Approaches with Economic and Operational Risk Management for Petroleum Refinery Planning under Uncertainty. Waterloo, Ontario, Canada, Tese de Mestrado - University of Waterloo, 2006.

KLAFKE, N. Aplicação de Metodologias de controle Global a um Processo de Transalquilação e Desproporcionamento de Tolueno (TADP). Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2011

KLATT, K.-U., Hanisch, F., Dünnebier, G. Modelbased control of a simulated moving bed chromatographic process for the separation of fructose and glucose, *J. Proc. Control*, 12, 203–219, **2002**.

KLOPPENBURG, E., GILLES, E. D. Automatic control of the simulated moving bed process for C8 aromatics separation using asymptotically exact input/output linearization, *J. Proc. Control*, 41–50, **1999**.

KUSTERS, E., Gerber, G., Antia, F. Enantioseparation of a chiral epoxide by simulated moving bed processes, *AIChE J.*, 42, 154-160, **1995**.

LAPISNKI, 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.

MARTEAU, P., HOTIER, G., ZANIER-SZYDLOWSKI, N., AOUIFI, A., CANSELL, F. Advanced control of C8 aromatics separation process with real-time multiport on-line raman spectroscopy, *Process and Quality*, 6, 133-140, 1994.

MAZZOTTI M.; BACIOCCHI, R.; STORTI, G.; MORBIDELLI, M. Vapor-phase SMB Adsorptive Separation of Linear/Nonlinear Paraffins. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 35, p. 2313-2321, 1996.

MAYNE, D. Nonlinear model predictive control: challenges and opportunities, in *Progr. Systems Control Theor.*, Allgöwer, F., Zheng, A. (Eds), 26, 23-44, **2000**.

MILLER ET AL., L., GRILL, C., YAN, T., DAPREMONT, O., HUTHMANN, E., JUZA, M. Batch and simulated moving bed chromatographic resolution of a pharmaceutical racemate, *J. Chromatogr. A*, 1006, 267-280, 2003.

NATARAJAN S., LEE, J. H. Repetitive model predictive control applied to a simulated moving bed chromatography system, *Comp. Chem. Eng.*, 24, 1127-1133, 2000.

NEVES, S. B. Desenvolvimento e Aplicações de um Simulador Dinâmico para processos de adsorção em Leito Móvel Simulado. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 2000.

QIN, S., BADGWELL, T., A survey of industrial model predictive control technology, *Control Eng. Prac.*, 11, 733-764, 2003.

RAO C., RAWLINGS, J. Nonlinear moving horizon state estimation, in *Progress in Systems and Control Theory*, Allgöwer, F., Zheng, A. (Eds), 26, 45-69, 2000.

REBOUCAS, M. V., SANTOS, J. B., DOMINGOS, D., MASSA, A. R. C. G. "Near-infrared spectroscopic prediction of chemical composition of a series of petrochemical process streams for aromatics production". *Vibrational Spectroscopy* 52 97-102, 2010.

RODRIGUES A. E; MINCEVA, M. Modeling and Simulation of a Simulated Moving Bed for the Separation of p-xylene. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 41, p. 3454-3461, 2002.

RODRIGUES A. E; MINCEVA, M.; SILVA, T. M. V. Novel Analytical Solution for a Simulated Moving Bed in the Presence of Mass-Transfer Resistance. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 43, p. 4494-4502, 2004.

ROMÃO, W., SPINACÉ, M. A. S., DE PAOLLI, M. PET: Uma revisão sobre os processos de síntese, mecanismos de degradação e sua reciclagem, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 19, nº2, p. 121-132, 2009.

ROSE, K.A. & SWARTZMAN, G.L. *A Review of Parameter Sensitivity Methods Applicable to Ecosystem Models*. U.S. Regulatory Commission, Washington, D.C., 1981.

RUTHVEN, D. M.; CHING, C. B. Counter-Current and Simulated Counter-Current Adsorption Separation Processes. *Chem. Eng. Sci.*, v. 44, p. 1011-1038, 1989.

SAHINIDIS, N. V. Optimization under uncertainty: state-of-the-art and opportunities. *Computers and Chemical Engineering*, v. 28, n. 6-7, p.971-983, 2004.

SCHMIDT-TRAUB, H., *Preparative Chromatography of Fine Chemicals and Pharmaceutical Agents*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, 2005.

SCHRAM H., GRÜNER, S., KIENLE, A., GILLES, E. D. Control of moving bed chromatographic processes, *Proceedings of the European Control Conference*, 2528-2533, 2001.

SEIDEL-MORGENSTERN, A. *Mathematische Modellierung der präparativen Flüssigchromatographie*, Deutscher Universitätsverlag, Wiesbaden, 1995.

SOUSA, E. C. M. Investigação da Influência das Condições de Contorno na modelagem de um Leito Móvel Simulado e sua aplicação na purificação de para-Xileno . Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2011.

STORTI, G., MASI, M., MORBIDELLI, M., Modeling of Countercurrent Adsorption Processes in *Preparative and Production Scale Chromatography*, Ganetsos, G., Barker, P. E. (Eds.), Marcel Dekker Inc., New York, 1993.

STORTI, G.; BACIOCCHI, R.; MAZZOTTI, M.; MORBIDELLI, M. Design of Optimal Operating Conditions of Simulated Moving Bed Adsorptive Separation Units. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 34, p. 288-301, 1995.

THOMAS, W. J., CRITTENDEN, B. Adsorption Technology and Design. 1 ed. Oxford, USA, Butterworth-Heinemann, 1998.

TOUMI A., ENGELL, S. Optimal operation and control of a reactive simulated moving bed process, oral presentation at *7th International Symposium on Advanced Control of Chemical Processes*, Hong Kong, 2004.

TSAI, T., LIU, S., WANG, I. "Disproportionation and transalkylation of alkylbenzenes over zeolite catalysts". *Applied Catalysis A: General* 181 (1999) 355-398, 1998.

WANG C., KLATT, K., DÜNNEBIER, G., ENGELL, S., HANISCH, F. Neural network based identification of SMB chromatographic processes, *Control Eng. Prac.*, 2003.