

**Escuela “Giorgio Zgrablich”  
San Luis, Argentina, 17-19 Febrero 2013**

**(Biased) Review of Adsorption Processes**

José Paulo Mota

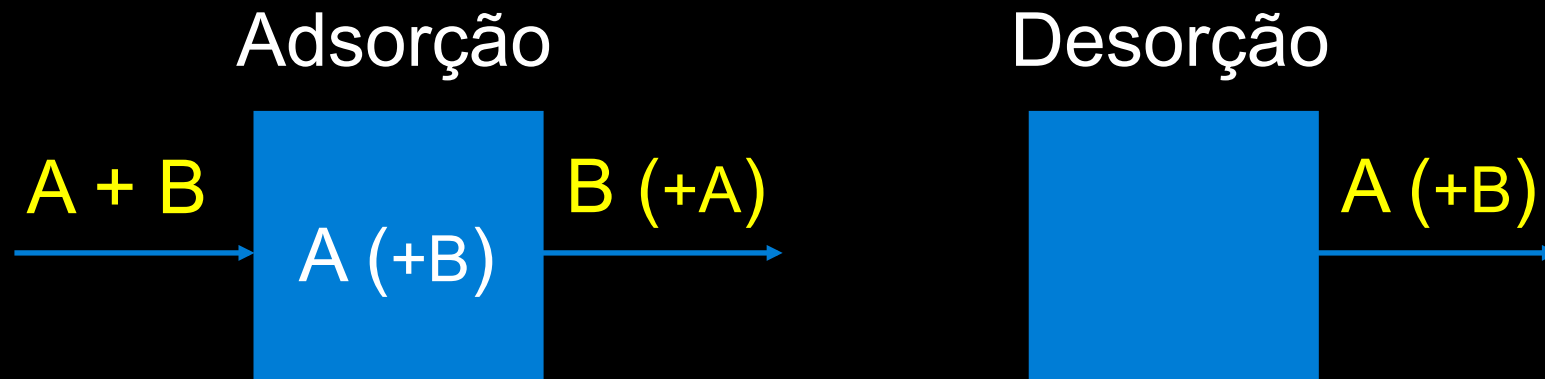
Universidade Nova de Lisboa

[pmota@fct.unl.pt](mailto:pmota@fct.unl.pt)

- **Introducion**
- Classificação dos processos de adsorção
- Mecanismos de transporte e de transferência em adsorvedores
- Sistemas cíclicos descontínuos (batch)
- Sistemas de adsorção contínuos
- Exemplo de intensificacion processual
- Conclusions

- Adsorção: retenção de um fluido na superfície ou no volume poroso de um sólido
- Perto de uma superfície sólida uma molécula de fluido sofre uma redução na energia potencial devido à interacção com os átomos (ou moléculas) no sólido. Por isso, as moléculas de fluido tendem a concentrar-se nessa região aumentando a densidade molecular na vizinhança da superfície.
- A potência das forças de superfície depende da natureza tanto do sólido como do fluido

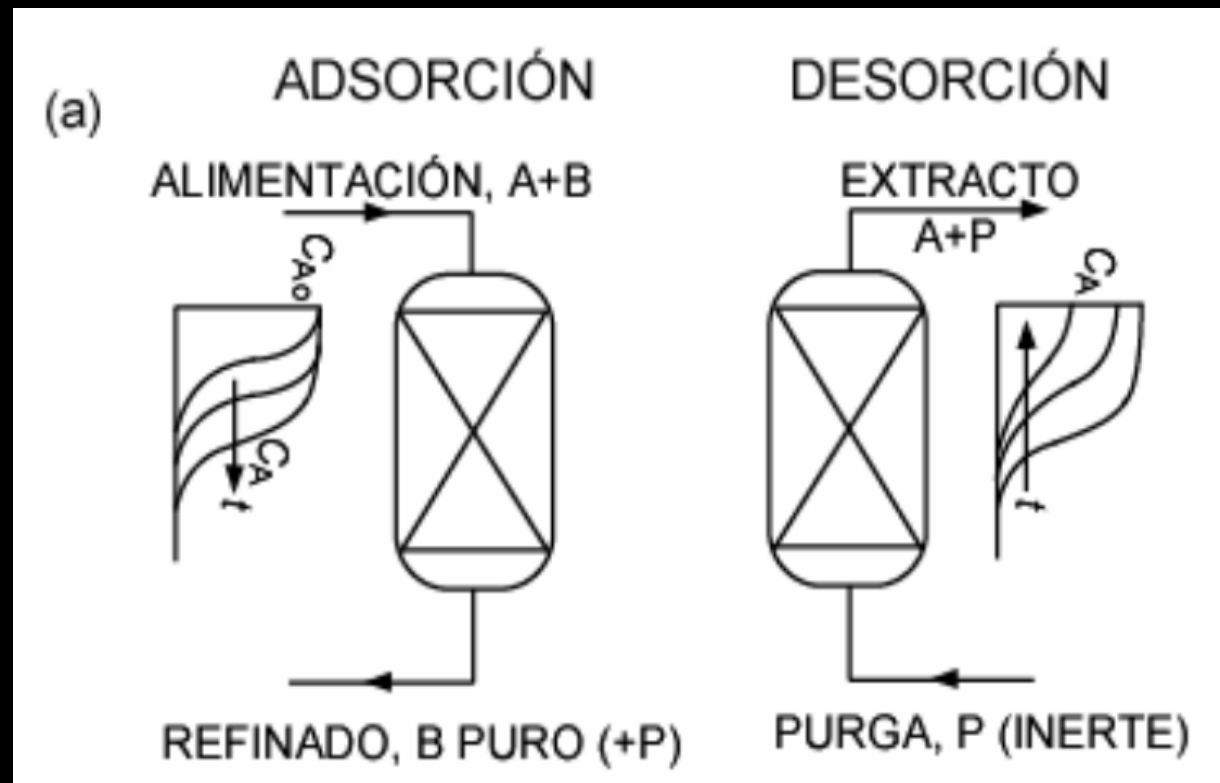
- Retenção selectiva de um ou mais componentes de uma mistura quando esta é colocada em contacto com um adsorvente
  - **Adsorção:** torna a fase fluída mais rica no componente menos selectivamente adsorvido
  - **Desorção:** torna a fase fluída mais rica no componente mais selectivamente adsorvido e limpa o adsorvente para a sua reutilização



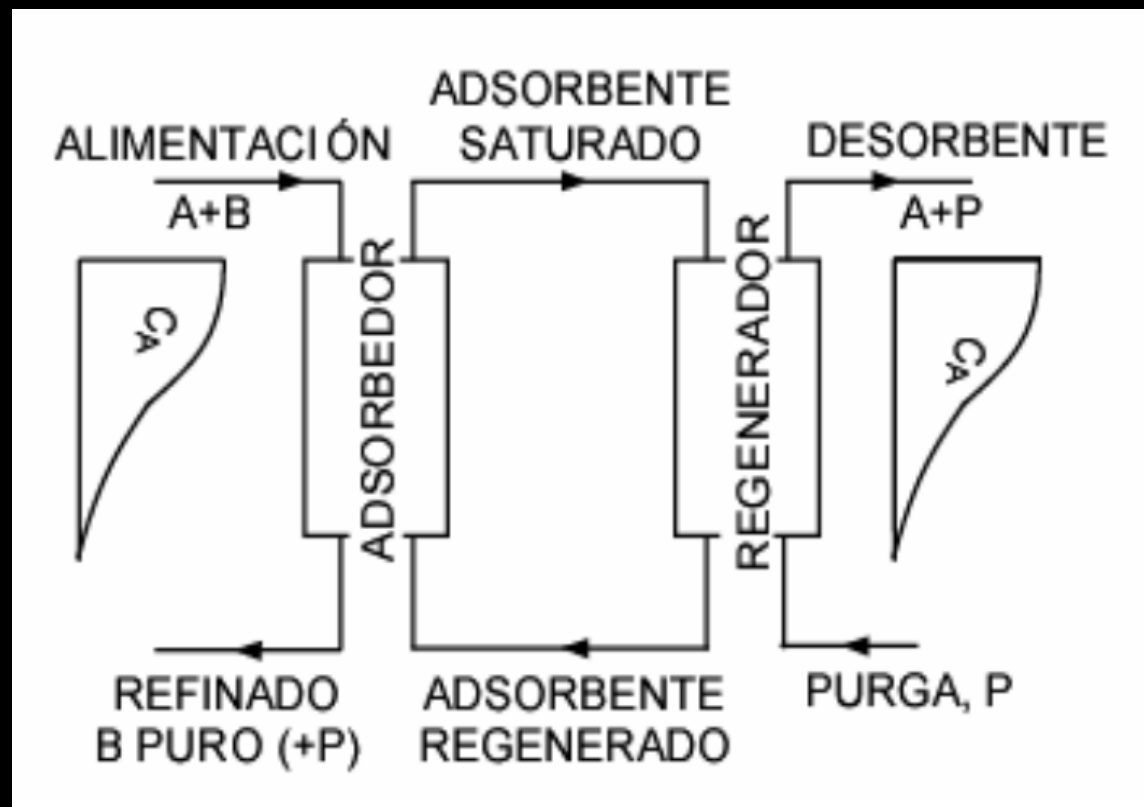
- Os processos de adsorção são utilizados quando:
  - A separação por destilação não é possível ou necessita de demasiados pratos teóricos
    - Separação de *n* e *iso*-parafinas
  - O hidrotratamento requer alta severidade ou não há disponibilidade de hidrogénio
    - Purificación de hidrogeno
    - Remoção de enxofre de correntes de HCs
  - O estudo de viabilidade do processo assim o aconselha

- **Sistemas descontínuos (batch)**
  - O processo ocorre num tanque com agitação ou num leito fixo
  - Utiliza-se em purificação quando o contaminante está em baixa concentração e o adsorvente tem custo reduzido
  - **Exemplos:**
    - Tratamento de águas residuales
    - Tratamento de jet-fuel
    - Recuperação de azeite lubrificante
    - Remoção de metais pesados

- **Sistemas cíclicos descontínuos (batch)**
  - O leito de adsorbente é saturado e regenerado de forma alternada e cíclica



- **Sistemas contínuos**
  - Contacto contra-corrente entre a mistura de alimentação e o adsorvente



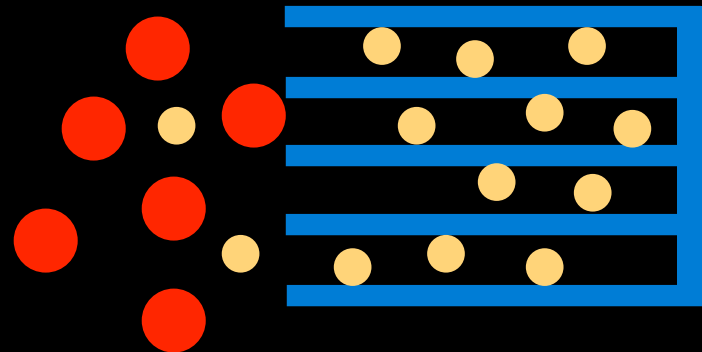


- Introdução
- **Classificação dos processos de adsorção**
- Mecanismos de transporte e de transferência em adsorvedores
- Sistemas cíclicos descontínuos (batch)
- Sistemas de adsorção contínuos
- Bibliografia

- ***Com base na composição da alimentação***
- ***Com base no mecanismo de separação***
- ***Com base no método de desorção***

- **Con base na composição da alimentação** (concentração do componente mais fortemente adsorvido): é frequentemente um factor importante na selecção do ciclo do processo
  - **Purificação:** quando se adsorve menos do que 10% em massa da mistura alimentada
  - **Separação:** quando se adsorve mais do que 10% em massa da mistura

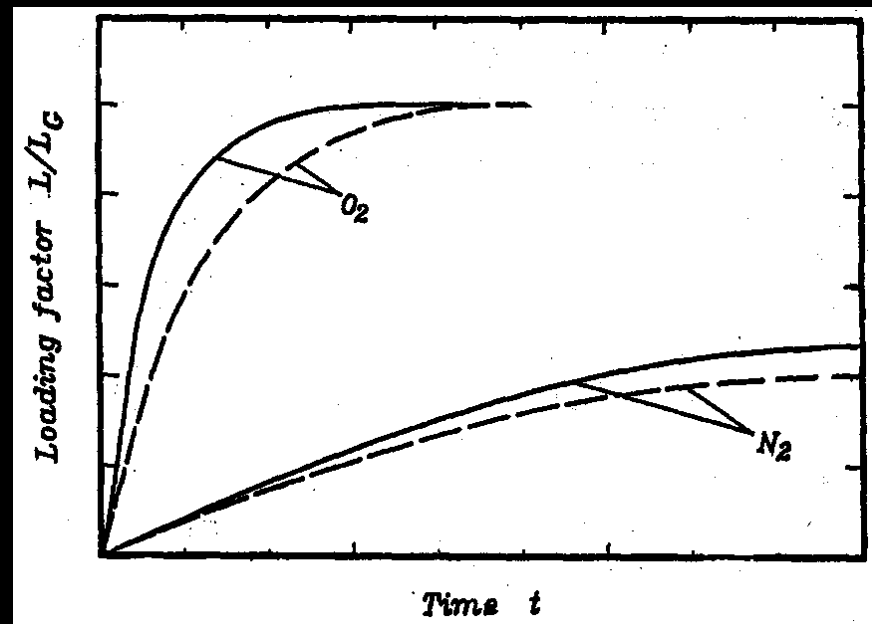
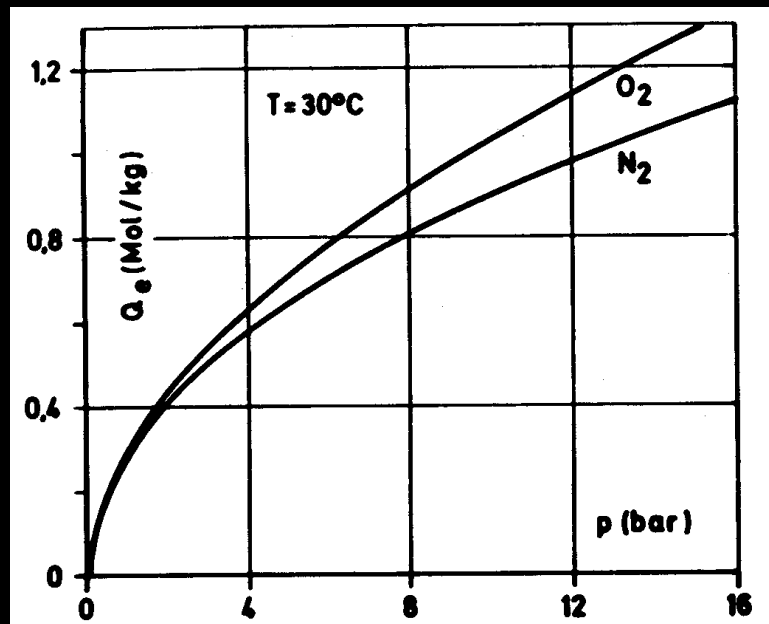
- **Com base no mecanismo de separação** (*estérico, cinético ou por equilíbrio*)
  - **Separacão estérica.** Propriedade de peneiro molecular dos zeólitos
  - Moléculas pequenas e com forma adequada podem difundir nos poros do adsorvente
  - Todas as outras moléculas são excluídas e permanecem na fase fluída



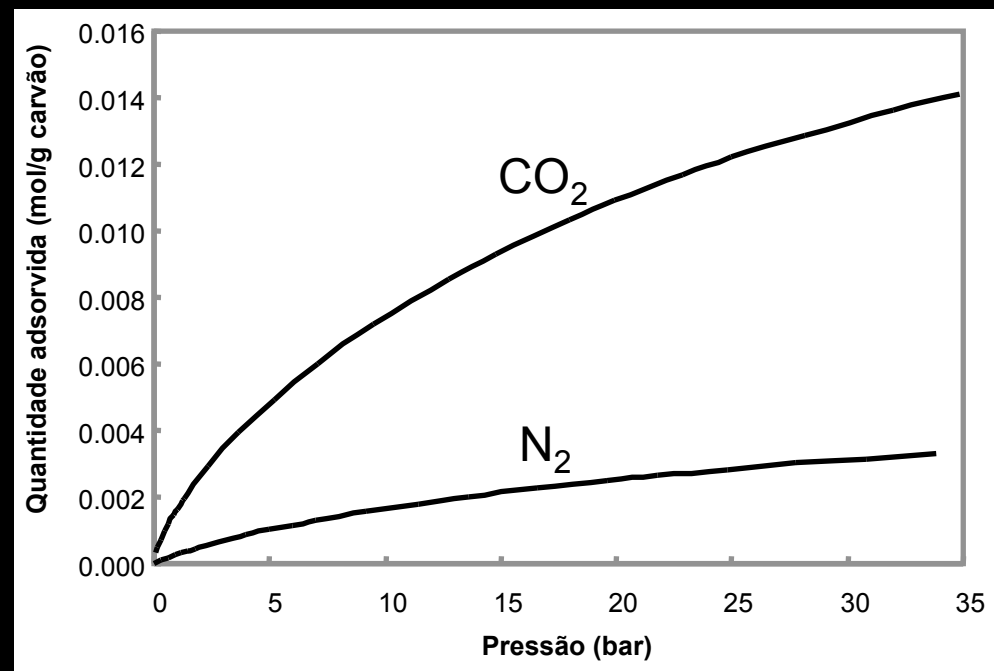
■ ***Separações estéricas em peneiros moleculares***

<b>Zeólito</b>	<b>Moléculas adsorvidas</b>	<b>Moléculas excluídas</b>	<b>Aplicações típicas</b>
3A	H <sub>2</sub> O, NH <sub>3</sub> , He (diâmetro efectivo < 3 Å)	CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH, H <sub>2</sub> S (diâmetro efectivo > 3 Å)	Desidratação de gás craqueado, etileno, butadieno e etanol
4A	H <sub>2</sub> S, CO <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH, C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> (diâmetro efectivo < 4 Å)	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , óleo de compressor (diâmetro efectivo > 4 Å)	Desidratação de gás natural, parafinas líquidas, e solventes. Remoção de CO <sub>2</sub> de gás natural.
5A	<i>n</i> -parafinas, <i>n</i> -olefinas, <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH (diâmetro efectivo < 5 Å)	Compostos iso, todos os aneis de carbono (diâmetro efectivo > 5 Å)	Recuperação de <i>n</i> -parafinas de nafta e querosene
10X	Iso-parafinas, iso-olefinas (diâmetro efectivo < 8 Å)	Di- <i>n</i> -butilamina e superiores (diâmetro efectivo > 8 Å)	Separação de aromáticos
13X	Di- <i>n</i> -butilamina (diâmetro efectivo < 10 Å)	(C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> -N (diâmetro efectivo > 10 Å)	Desulfuração, desidratação genérica, remoção de H <sub>2</sub> O e CO <sub>2</sub>

- **Con base no mecanismo de separação (estérico, cinético ou de equilíbrio)**
  - **Separação cinética.** Baseada nas diferenças entre taxas de difusão de moléculas distintas
  - Utilizada comercialmente para produzir  $N_2$  do ar em peneiro molecular de carbono (CMS)

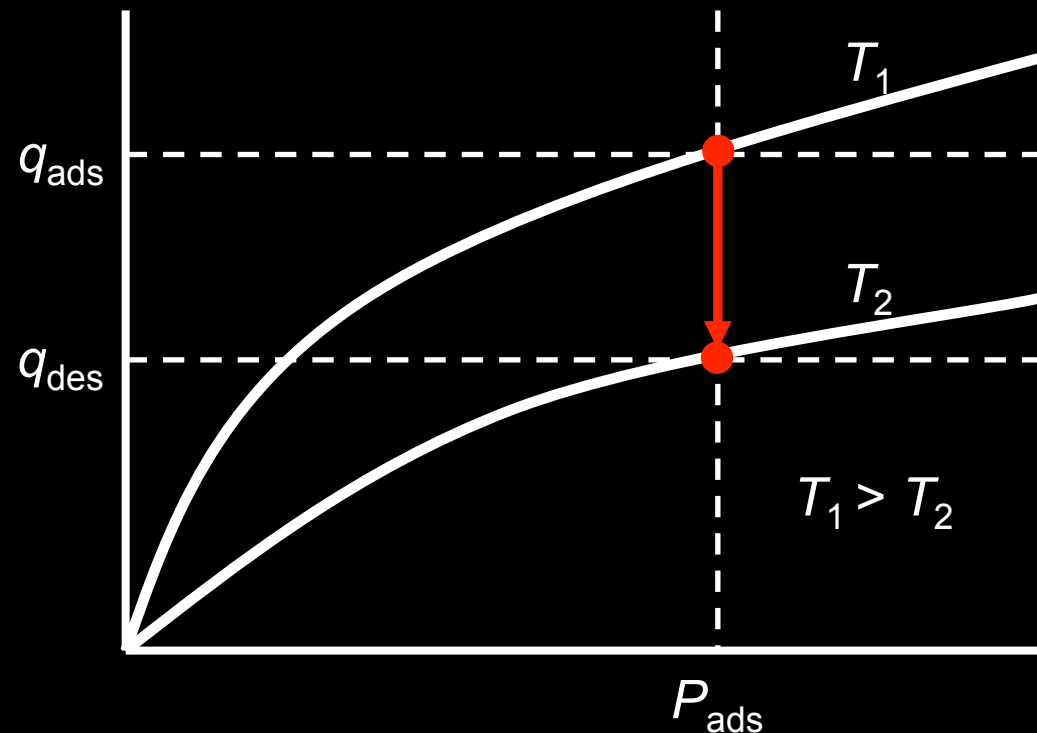


- **Com base no mecanismo de separação (estérico, cinético ou de equilíbrio)**
  - **Separação por equilíbrio.** Baseia-se na dependência da capacidade de adsorção com o tipo de molécula adsorvida (adsorvato)
  - **Corresponde ao mecanismo mais habitual de separação por adsorção**



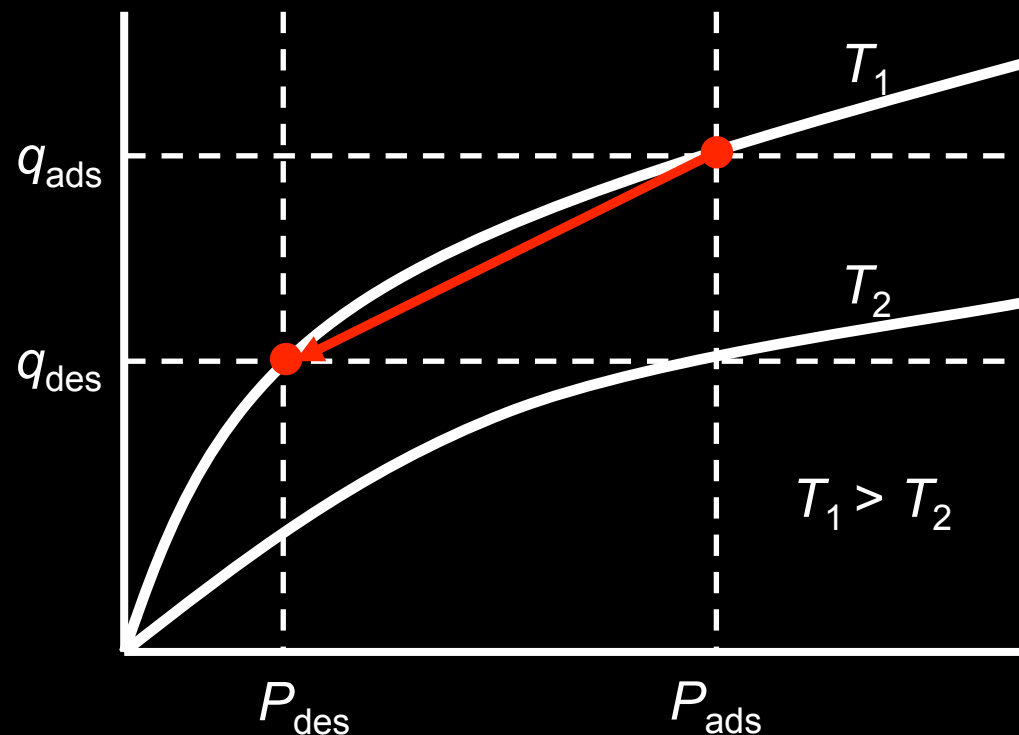
- **Com base no método de desorção**
  - **TSA (câmbio de temperatura).** O leito é regenerado por aquecimento a pressão constante.

- Em geral, utiliza-se um gás quente em substituição da permuta indirecta de calor

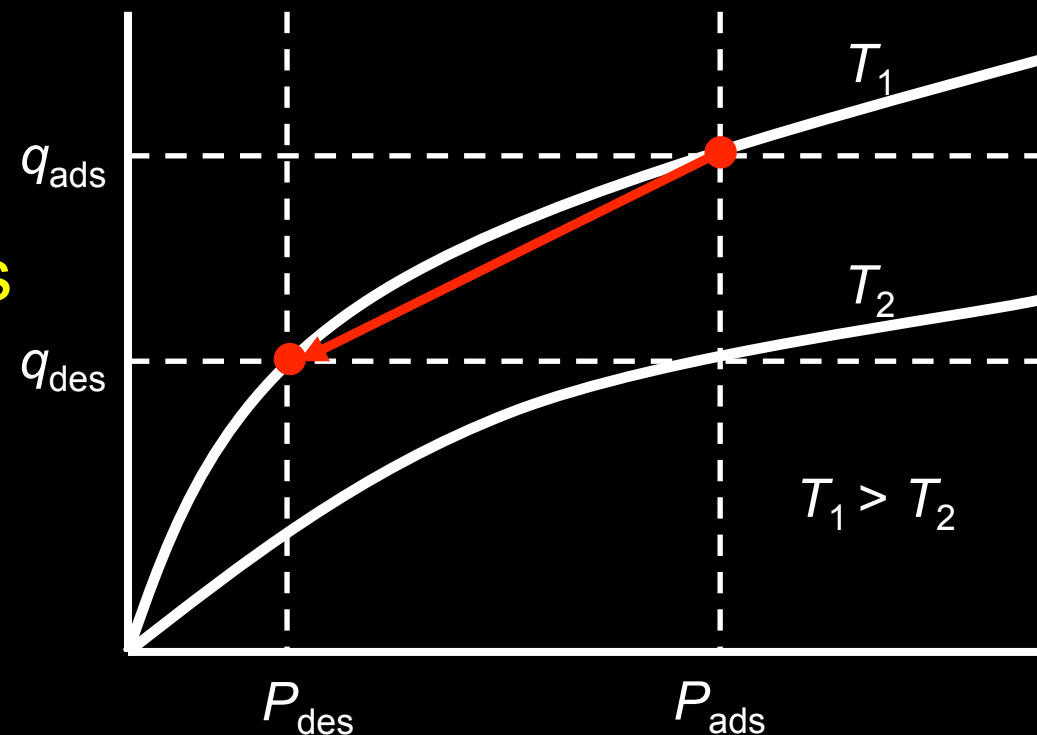




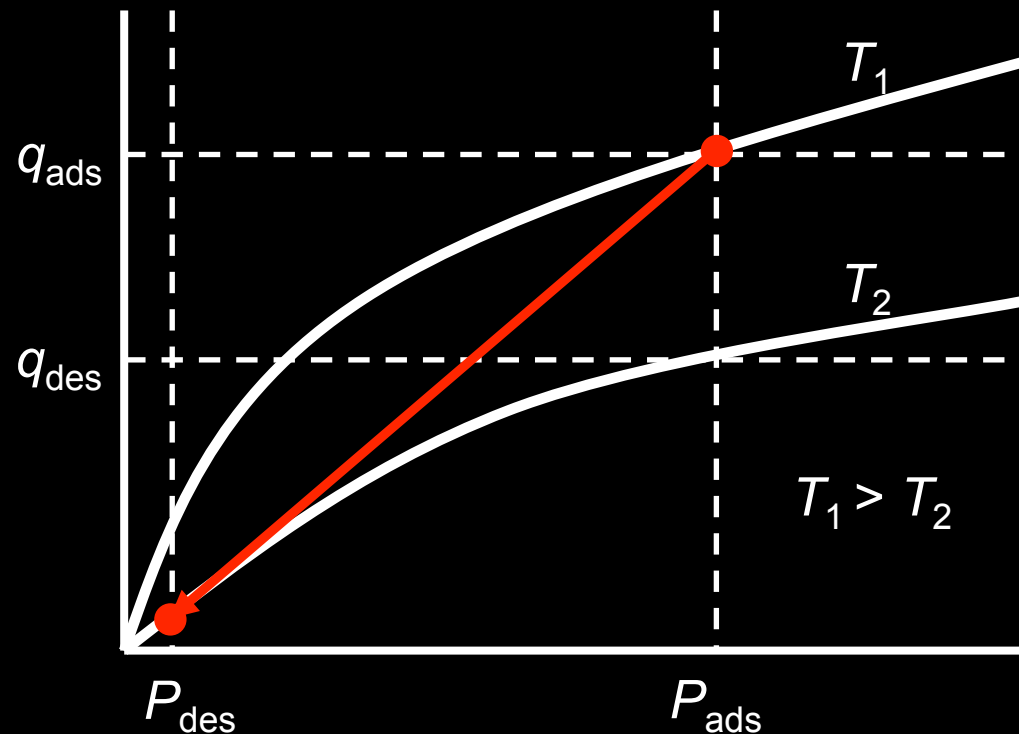
- **Com base no método de desorção**
  - **PSA (Modulação de pressão). A regeneração ocorre por redução da pressão, mantendo a temperatura essencialmente constante**
  - **Desorção por vácuo = caso especial de PSA**



- **Com base no método de desorção**
  - **Purga com inerte.** A regeneração ocorre com a introdução de um gás inerte, mantendo a temperatura e pressão constantes
  - É equivalente a um PSA com variação das pressões parciais em vez da pressão total



- **Com base no método de desorção**
  - **Purga com gás inerte quente. É a combinação do TSA com uma purga inerte**



- **Com base no método de desorção**
  - **Desorção por substituição.  $T$  e  $P$  são mantidos constantes, como na regeneração com purga, mas a purga inerte é substituída por uma corrente contendo um componente que adsorve**
  - **Purga com vapor de água vapor (usada na regeneração de sistemas de recuperação de solventes) = TSA + desorção por substituição**

■ **Regeneração do adsorvente**

Método	Vantagens	Desvantagens
Módulação térmica	Bom quando adsorção é forte; pequena variação de $T$ produz variação grande de $q$	Envelhecimento térmico do adsorvente
	O produto pode ser recuperado em concentração elevada	Perdas térmicas significam uso ineficiente de energia
		Não é adequado para ciclos rápidos; o adsorvente não pode ser usado com eficiência máxima
	Gases e líquidos	Em sistemas líquidos tem que se adicionar um calor latente elevado ao líquido intersticial

■ **Regeneração do adsorvente**

Método	Vantagens	Desvantagens
Módulação de pressão	Bom para purificação de substâncias com potencial de adsorção reduzido	Pode ser necessário trabalhar a uma pressão muito baixa
		Energia mecânica é mais dispendiosa do que a energia térmica
	Ciclos rápidos – uso eficiente do adsorvente	Desorvente é recuperado com baixa pureza
Desorção por substituição	Bom para espécies fortemente adsorvidas	Necessita de separação e recuperação do produto (a selecção do desorvente é crucial)
	Impede o risco de reacções de craqueamento durante a regeneração	
	Impede o envelhecimento térmico do adsorvente	

- Introdução
- Classificação dos processos de adsorção
- Mecanismos de transporte e de transferência em adsorvedores
  - Equilíbrio e cinética de adsorção
  - Transferência de massa e de calor
  - Escoamento através do leito
- Sistemas cíclicos descontínuos (batch)
- Sistemas de adsorção contínuos
- Bibliografia

- Capacidade de adsorção em função de  $P, T, y_i$ 
  - Isotérmica multi-componente:  $q_i^*(P, T, y_1, \dots, y_m)$
- Como varia o factor de separação (selectividade) com as condições operatórias
  - $\alpha_{ij} = (x_i/y_i)/(x_j/y_j)$
- A cinética de adsorção é rápida ou lenta?
  - $k_i = k_i(d_p, k_{if}, D_{ie}, D_{ic})$
- Qual é a importância dos efeitos térmicos?
  - Calor isostérico de adsorção,  $Q_{st}$
- Quais são os efeitos do tamanho de partícula ( $d_p$ )
  - $\Delta P$ , dispersão hidrodinâmica, transferência de calor e massa



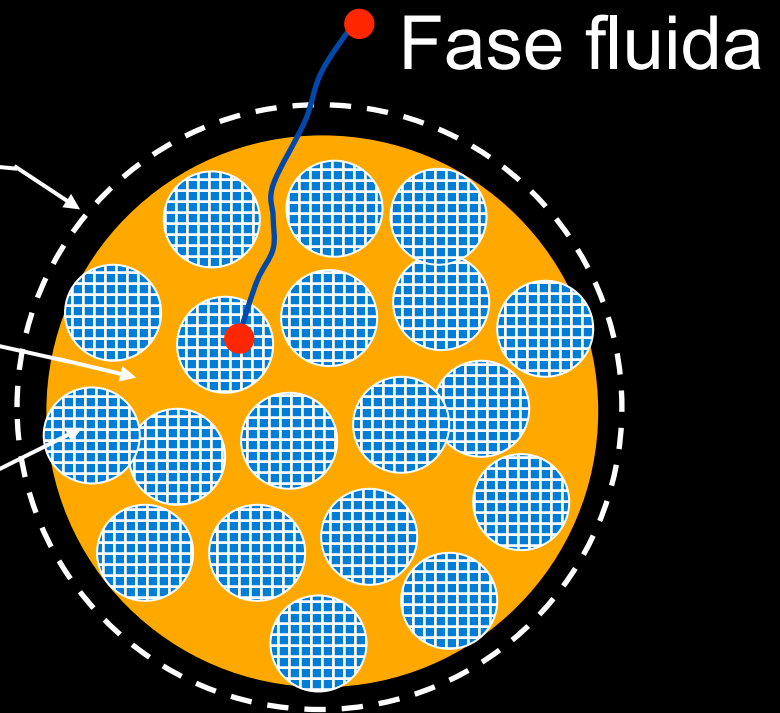
- **Equilíbrio de adsorção**
- **Medição das isotérmicas dos componentes puros**
  - $q_i^o(P, T) = \frac{q_{im} b_i P^{n_i}}{1 + b_i P^{n_i}}$ ,  $q_{im}, b_i, n_i$ : funções de  $T$
- **Previsão do equilíbrio multi-componente**
  - Modelos semi-empíricos  $q_{im} b_i P^n$
  - $q_i^*(P, T, y_1, \dots, y_m) = \frac{q_{im} b_i P^n}{1 + b_1 (y_1 P)^n + \dots + b_m (y_m P)^n}$
  - Teorias de adsorção (IAS, RAS, VCS, DP, etc.)
- **Calor isostérico de adsorção**
  - $Q_{ist} = RT^2 \left[ \frac{\partial \ln(y_i P)}{\partial T} \right]_{q_1, \dots, q_m}$

- **Taxa efectiva de adsorção**

- **Filme externo de fluido**  
(camada limite laminar)

- **Macroporos intercrystalinos**

- **Cristais microporosos**



- **Taxa efectiva**

$$\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = k_i (q_i^* - \bar{q}_i)$$

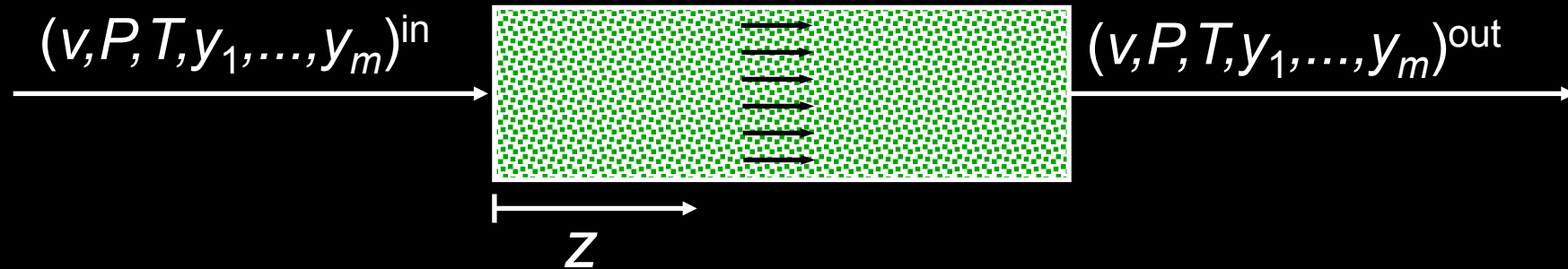
- **Carvão activado**

$$\frac{1}{k_i} = \frac{\rho_p K_i^* R_p}{3 k_{if}} + \frac{(15\epsilon_p)^{-1} R_p^2}{D_{is} + \frac{(\tau_p \rho_p K_i^*)^{-1}}{1/D_{im} + 1/D_{iK}}} \quad K_i^* = \frac{\partial q_i^*}{\partial c_i}$$

- **Pastilha zeólito**

$$\frac{1}{k_i} = \frac{\rho_p K_i^* R_p}{3 k_{if}} + \frac{\tau_p \rho_p K_i^* R_p^2}{15\epsilon_p} \left( \frac{1}{D_{im}} + \frac{1}{D_{iK}} \right) + \frac{R_c^2}{15D_{ic}}$$

- **Escoamento através do leito**



- **Perfil de concentração ao longo do leito**

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \frac{1 - \epsilon}{\epsilon} \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( D_{iL} \frac{\partial c_i}{\partial z} \right) - \frac{\partial}{\partial z} (c_i v)$$

$$D_{iL} = 0.7 D_{im} + 0.5 d_p |v|$$

- **Perfil de velocidade e perda de carga**

$$v = - \frac{2}{1 + \sqrt{1 + 4K_E(\rho_g/\mu^2)|\partial P/\partial z|}} \frac{K_D}{\mu} \frac{\partial P}{\partial z}$$

$$K_D = \frac{\phi^2}{180}, K_E = \frac{1.8 \phi^3}{(180)^2}, \phi = \frac{\epsilon d_p}{1 - \epsilon}$$

- **Perfil de temperatura**

$$\frac{1 - \epsilon}{\epsilon} \rho_p \left( C_s \frac{\partial T}{\partial t} - Q_{st} \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} \right) + C_g c v \frac{\partial T}{\partial z} - \frac{\partial}{\partial z} \left( D_H \frac{\partial T}{\partial z} \right) = \frac{2h_w}{\epsilon R_c} (T_w - T)$$

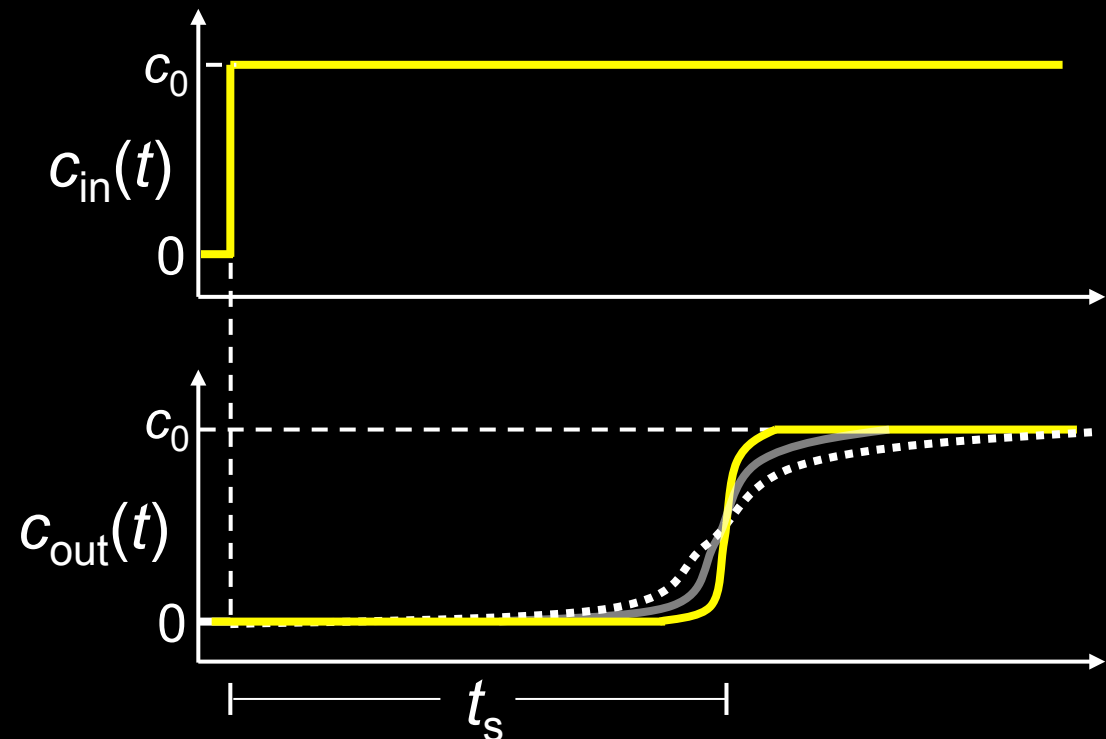
$$D_H = D_H^0 + 0.7 d_p C_g c |v|$$

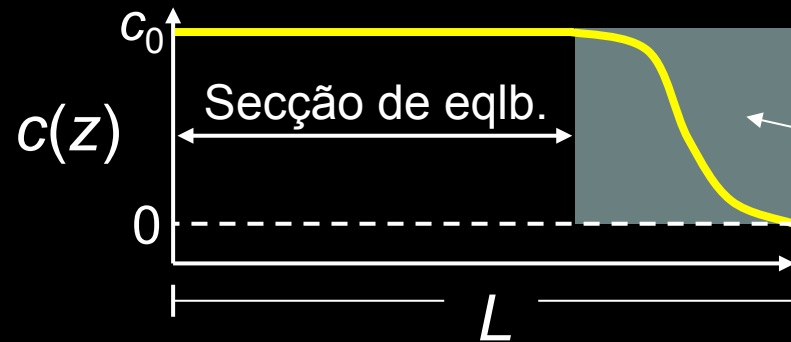
- **Curva de ruptura: evolução da concentração do soluto à saída da coluna após variação em degrau na sua concentração de entrada**

- $c_{\text{out}}(t) = c(z = L, t)$

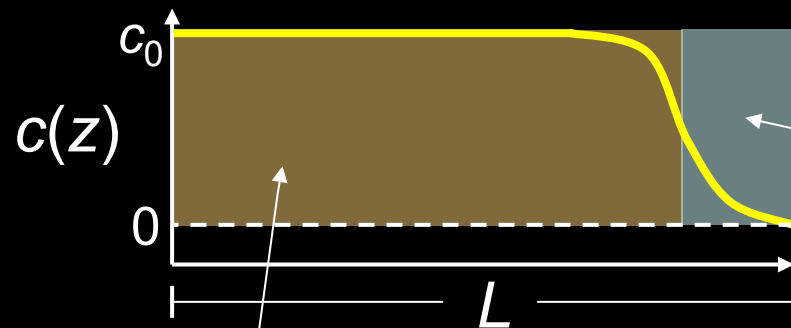
- **Tempo estequiométrico**

- $t_s = \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{L}{v} \frac{\rho_p q^*}{c_0}$





Zona de transferência de massa



Comprimento equivalente de leito não usado

Comprimento equivalente da secção de equilíbrio

- **Efeito da dispersão e da cinética de adsorção**
  - Suaviza os perfís de concentração
    - Dispersa a curva de ruptura
  - Aumenta a zona de transferência de massa
  - Reduz o comprimento equivalente da secção de equilíbrio
  - Aumenta o comprimento equivalente de leito não utilizado
    - Diminui a quantidade de leito efectivo utilizado
    - Reduz a pureza do produto ou a produtividade

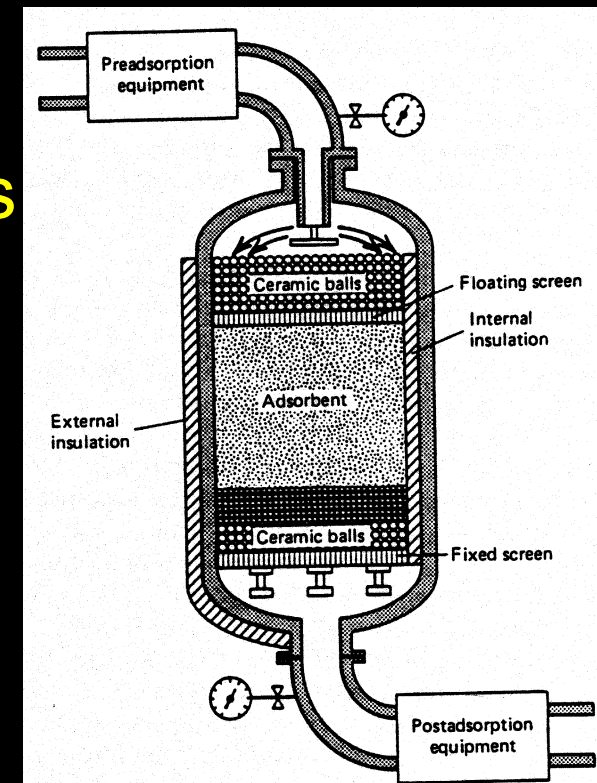
- Introdução
- Classificação dos processos de adsorção
- Mecanismos de transporte e de transferência em adsorvedores
- **Sistemas cíclicos descontínuos (batch)**
- Sistemas de adsorção contínuos
- Bibliografia

- Primeiro processo de adsorção a ser desenvolvido
- Os componentes adsorvidos são recuperados por aumento da temperatura do leito
- Normalmente utiliza-se dois leitos para produção contínua
  - O número de leitos é determinado pelo perfil da curva de ruptura e pelo tempo necessário para a desorção
- Os ciclos são longos e pode ocorrer a formação de coque no leito em processos de separação ou purificação de hidrocarbonetos



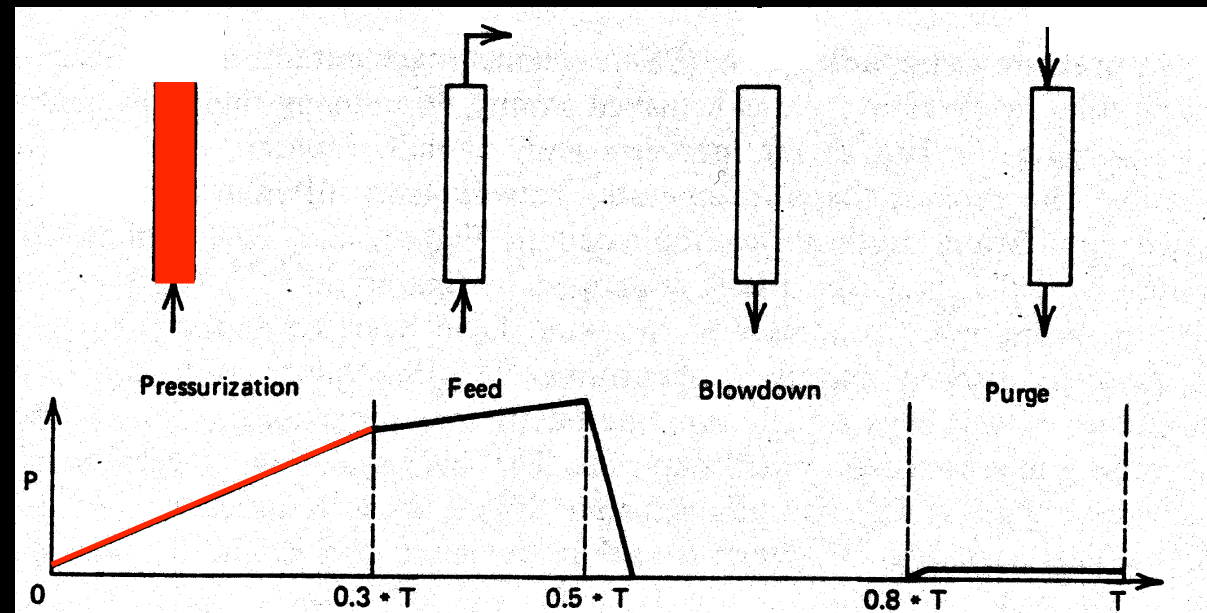
- **Exemplos:**
  - Secagem de gases e líquidos
  - Purificação de dissolventes
- **Aspectos a ter em consideração no Estudo de Viabilidade Técnico-económica do TSA:**
  - A temperatura pode destruir o adsorvato
  - O tempo de vida útil do adsorvente diminui com a temperatura (envelhecimento térmico)
  - O custo do adsorbente pode ser um factor importante
  - Há que ter em conta a disposição final do adsorvato e do adsorbente

- **Princípio de separação por PSA**
  - **Adsorção:** produz uma fase gasosa mais rica no componente menos adsorvido
  - **Desorção** dos componentes mais fortemente adsorvidos
    - Produz uma fase gasosa enriquecida nos componentes mais adsorvidos
    - Limpa o adsorvente para a sua reutilização



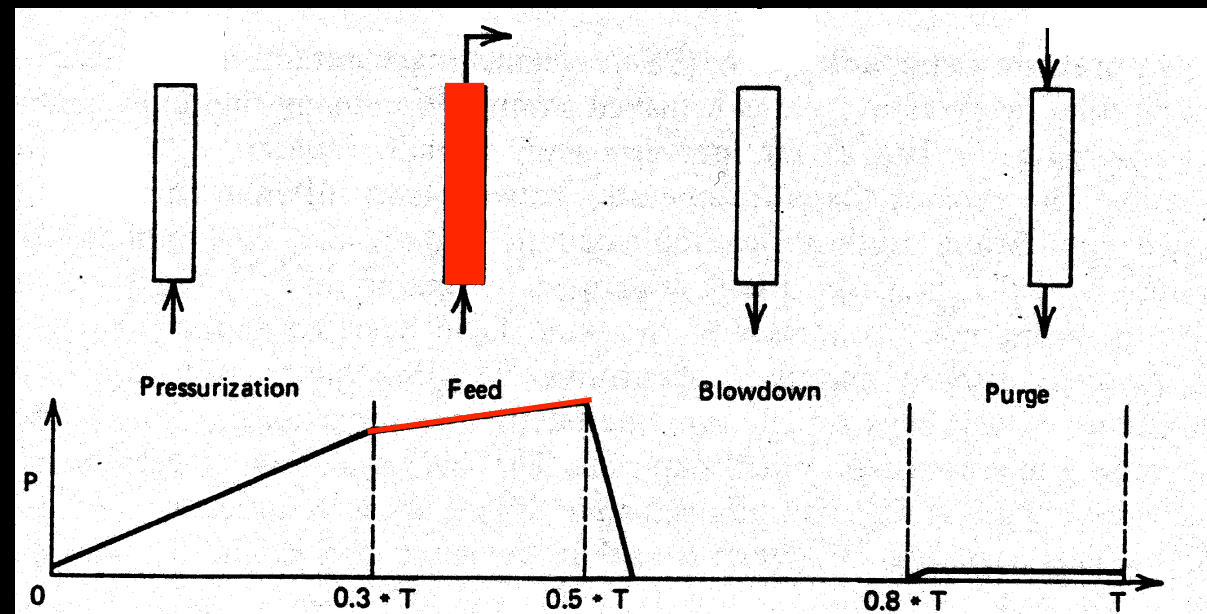
- **Pressurização**

- A coluna é pressurizada desde  $P_{\text{baixa}}$  até  $P_{\text{alta}}$  com a mistura gasosa de alimentação através de uma das extremidades da coluna (co-corrente) mantendo o outro extremo fechado.

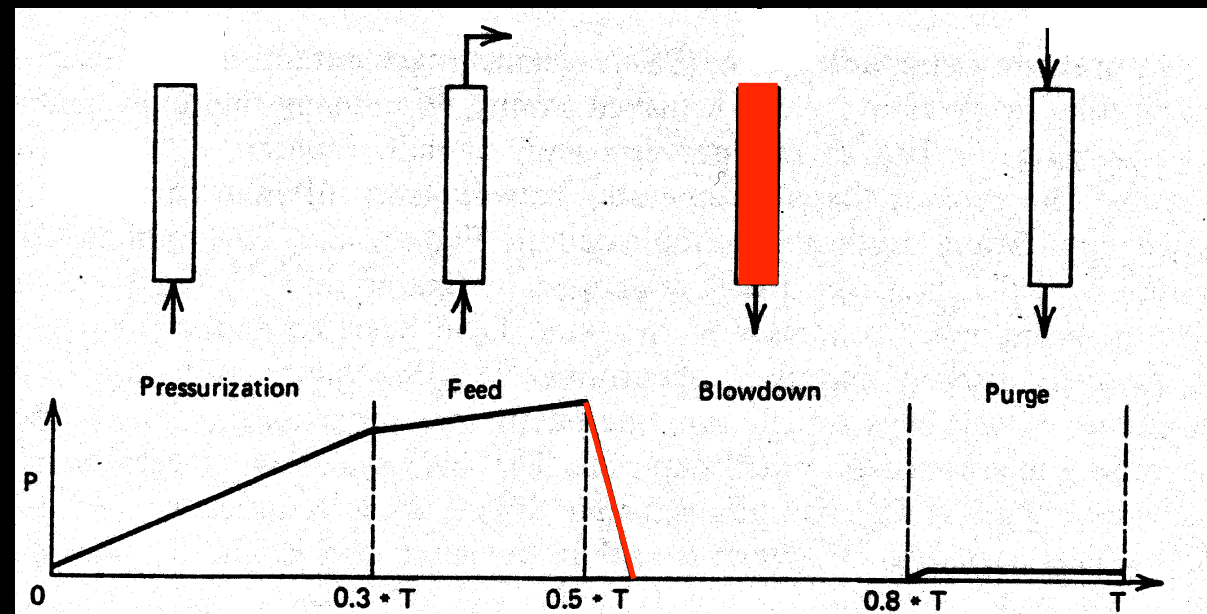


- **Adsorção**

- A coluna continua a ser alimentada com o gás de alimentação à pressão constante  $P_{\text{alta}}$ , obtendo-se no outro extremo um produto gasoso rico no componente menos adsorvido

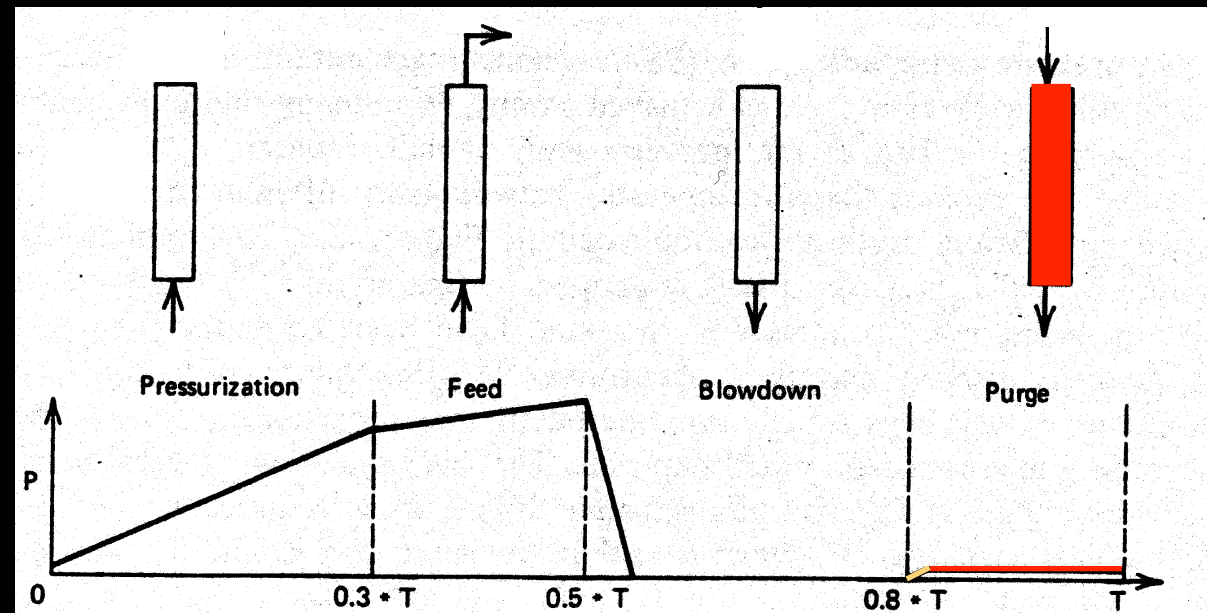


- **Blowdown (despressurização)**
  - A pressão na coluna é diminuída até ao seu valor mais baixo  $P_{\text{baixa}}$  por remoção do gás pelo extremo da coluna onde esta foi alimentada (contra-corrente)



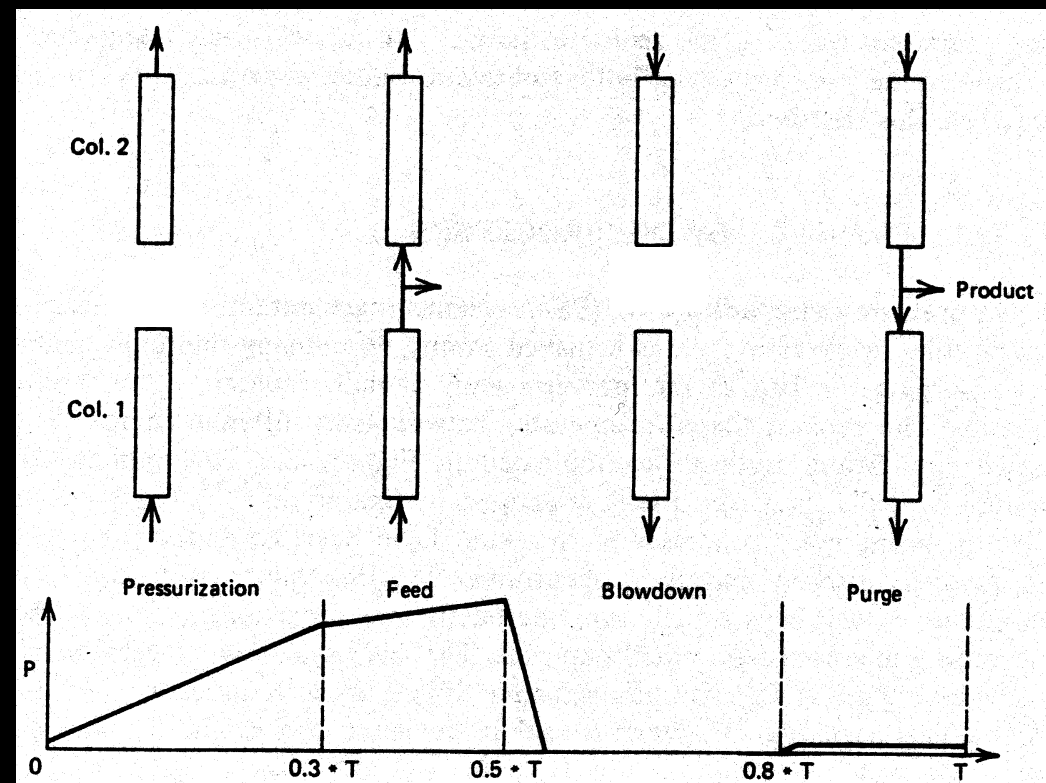
- **Purga**

- A coluna é purgada a  $P_{\text{bajxa}}$  com um gás rico no componente menos adsorvido em direcção contra-corrente
- Normalmente, na purga utiliza-se parte do gás produzido na etapa de adsorção



- **Produção contínua – múltiplos leitos**
  - Duas colunas são pressurizadas e despressurizadas alternadamente para originar um processo global contínuo

2	CD	PG	PR	Ads
1	PR	Ads	CD	PG



## ■ **Aplicações principais do PSA**

Desidratação de gases

Separação do ar

Produção de gás enriquecido em 80-95% de O<sub>2</sub>

Produção de gás enriquecido em 20-50% de O<sub>2</sub>

Produção de gás enriquecido em 95-99.9% de O<sub>2</sub>

Purificação de Ar

Remoção de H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> do ar alimentado a colunas de destilação

Separação de CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>

Produção de CO<sub>2</sub>

Produção de H<sub>2</sub>

Aplicações variadas

Separação de n-parafinas e iso-parafinas

Recuperação de He

Desidratação de alcoóis

Enriquecimento de ozono

Remoção e recuperação de solventes gasosos





■ Produção de O<sub>2</sub>

Vessel Number												
1	Adsorption			EQ1 ↑	CD ↑	EQ2 ↑	CD ↓	Purge ↓	EQ2 ↓	EQ1 ↓	R ↓	
2	CD ↓	Purge ↓	EQ2 ↓	EQ1 ↓	R ↓		Adsorption			EQ1 ↑	CD ↑	EQ2 ↑
3	EQ1 ↑	CD ↑	EQ2 ↑	CD ↓	Purge ↓	EQ2 ↓	EQ1 ↓	R ↓		Adsorption		
4	EQ1 ↓	R ↓		Adsorption			EQ1 ↑	CD ↑	EQ2 ↑	CD ↓	Purge ↓	EQ2 ↓

EQ—Equalization	↑—Cocurrent flow
CD —Cocurrent depressurization	↓—Countercurrent flow
CD —Countercurrent depressurization	
R—Repressurization	

- *Cromatografia preparativa*
- **Cascata de colunas cromatográficas**
- **Para separação de productos com volatilidade relativa muito pequena e factores de separação por adsorção muito baixos (productos farmacéuticos)**
- **Normalmente, cada coluna tem um número elevado de pratos teóricos**
- **Factores chave:**
  - Empacotamento homogéneo da fase estacionária
  - Gas inerte
  - Baixa dispersão radial
  - Efeitos térmicos

- **Exemplos:**
  - Separação de *n* e iso-parafinas (Elf)
  - Separação de xilenos (Asahi)

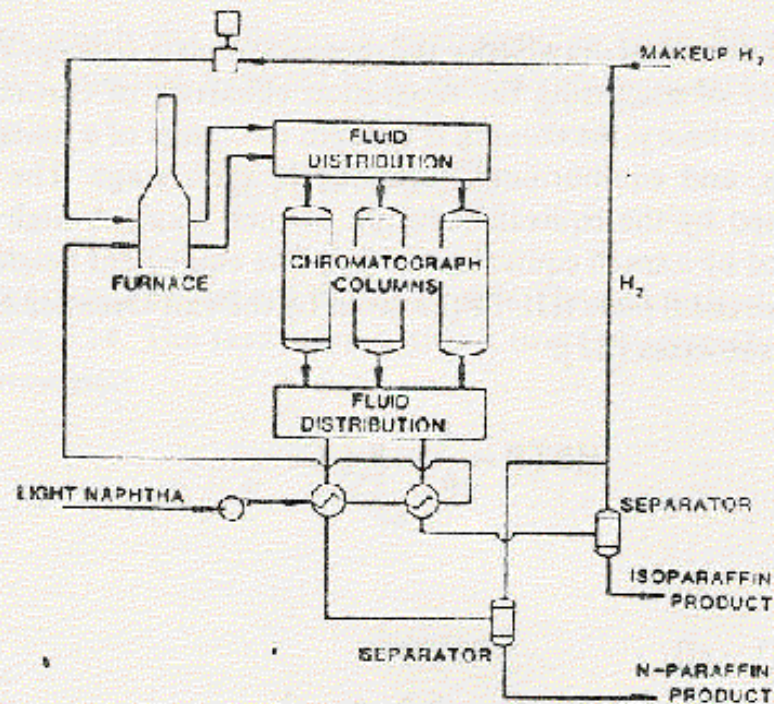
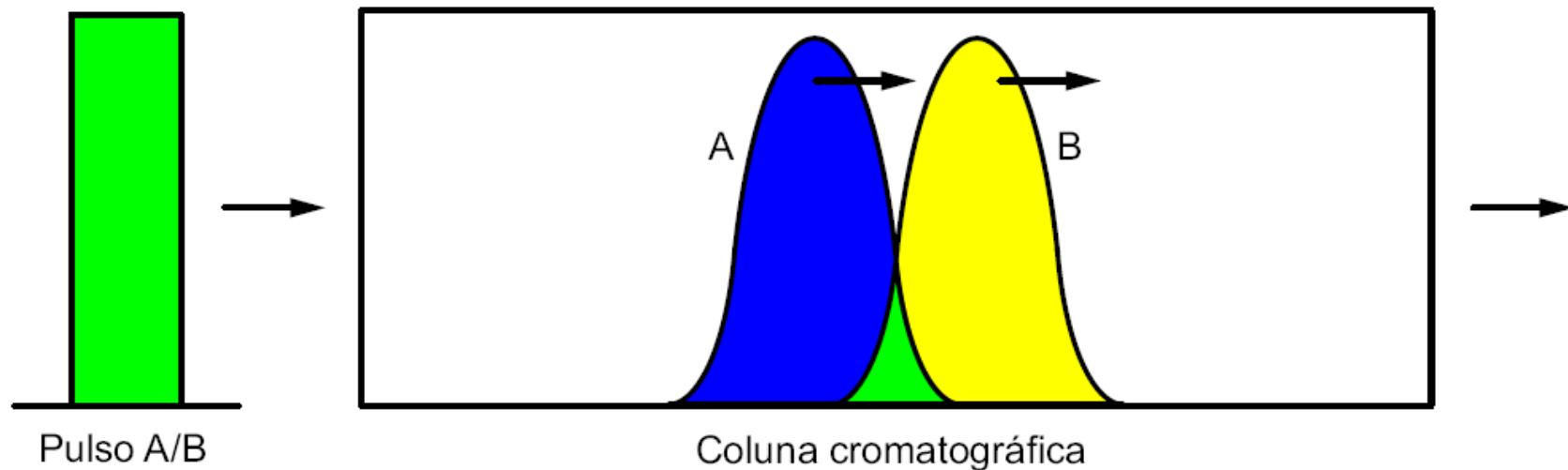


Figure 6.12 Elf Aquitaine chromatographic separator for separating *n*- and iso-paraffin from a light naphtha feed. Source: Keller [1]. Reprinted with permission.

- Introdução
- Classificação dos processos de adsorção
- Mecanismos de transporte e de transferência em adsorvedores
- Sistemas cíclicos descontínuos (batch)
- **Sistemas de adsorção contínuos**
- Bibliografia

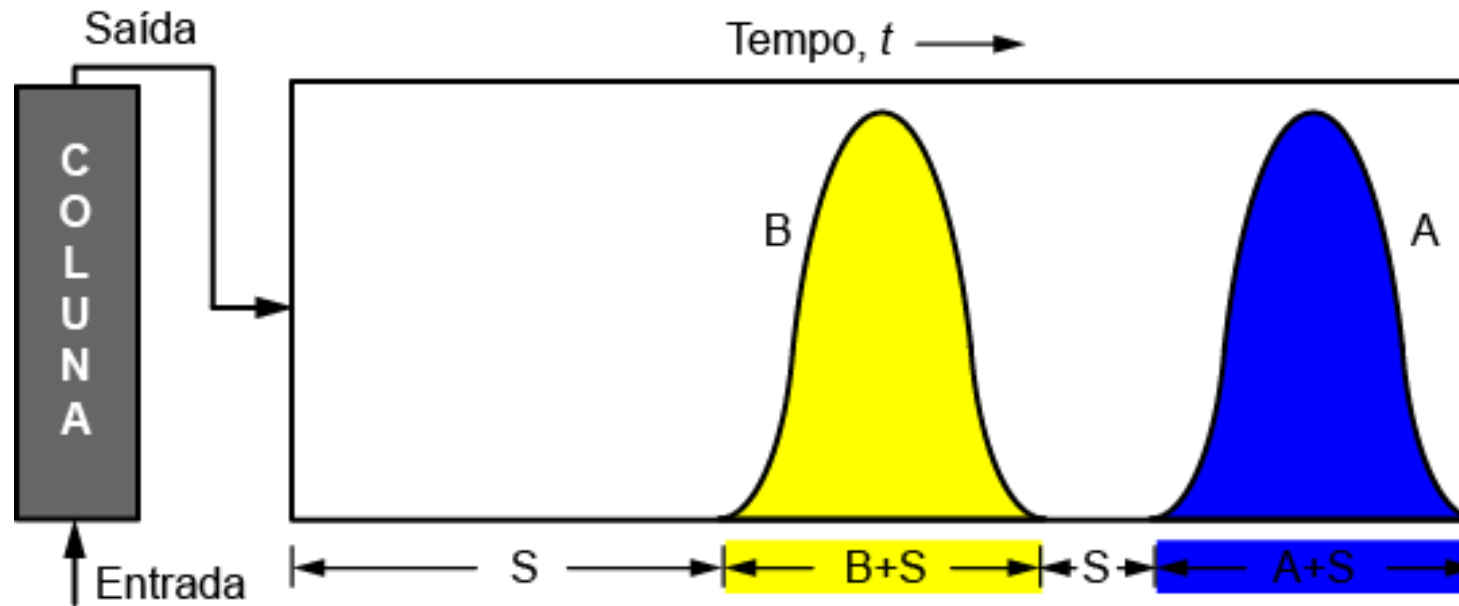
# Batch chromatography

- One adsorption column + 2 solutes (A/B) + suitable solvent (S)
- A is more retained by the solid than B
- The column is fed with (A+B+S) in pulses (□□□) interleaved by elution with pure S





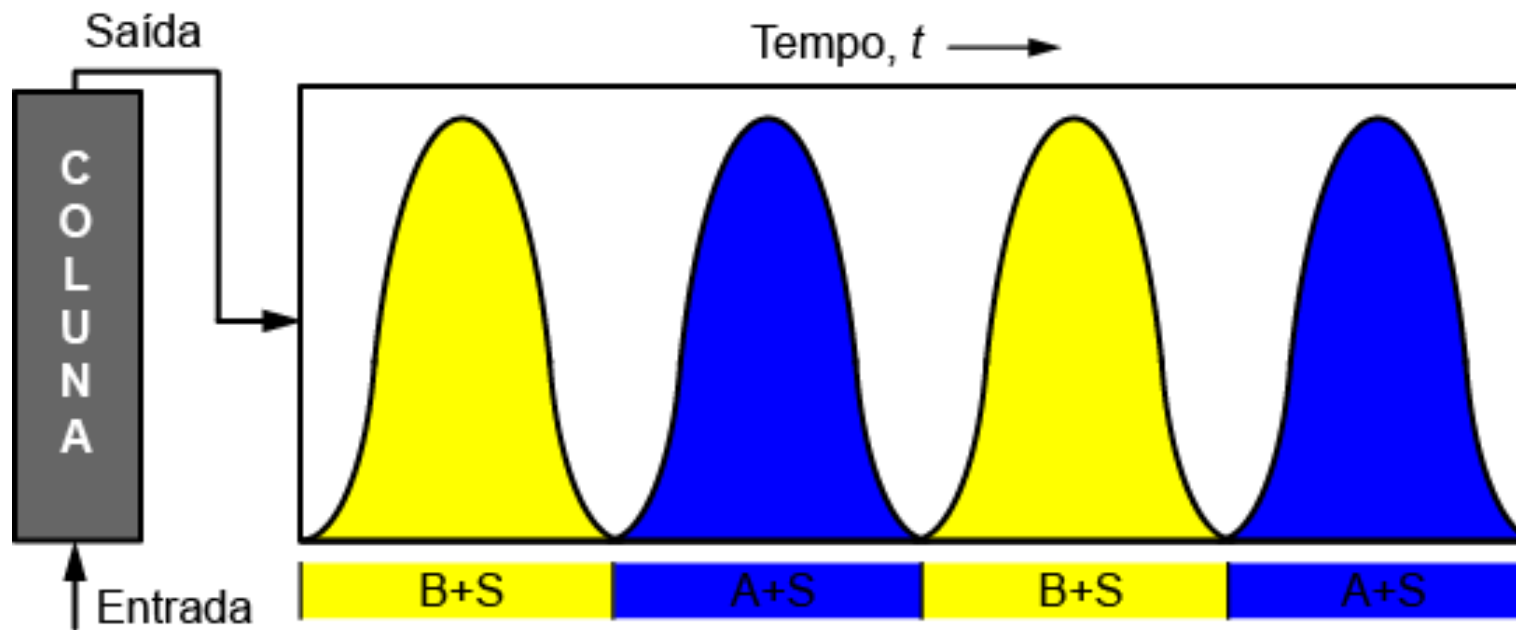
# Batch chromatography

- The migration velocities of  $A$  and  $B$  through the column are different
- $A$  and  $B$  are collected at the same point (downstream end), but at different times



# Batch chromatography

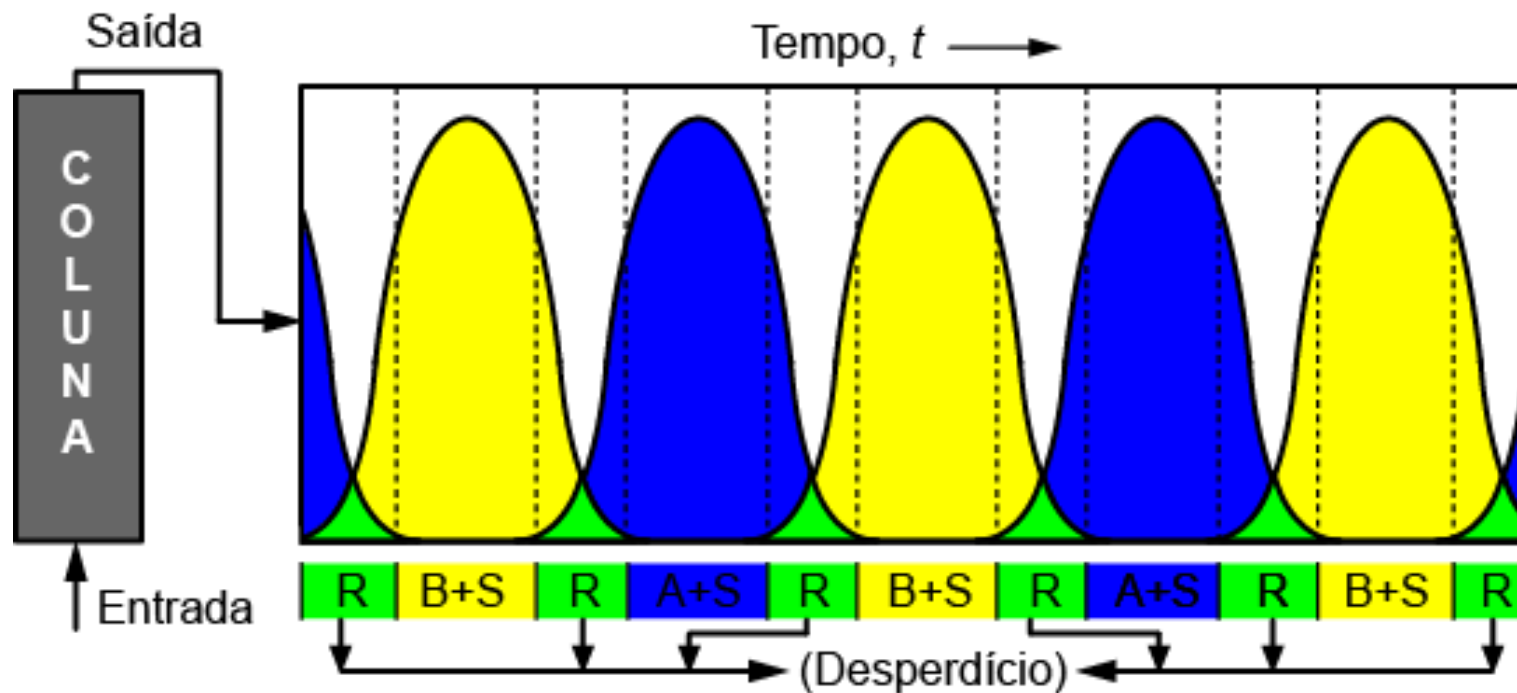
- Design variables:
  - Feed concentration
  - Pulse duration (  )
  - Frequency of feed injection (  )





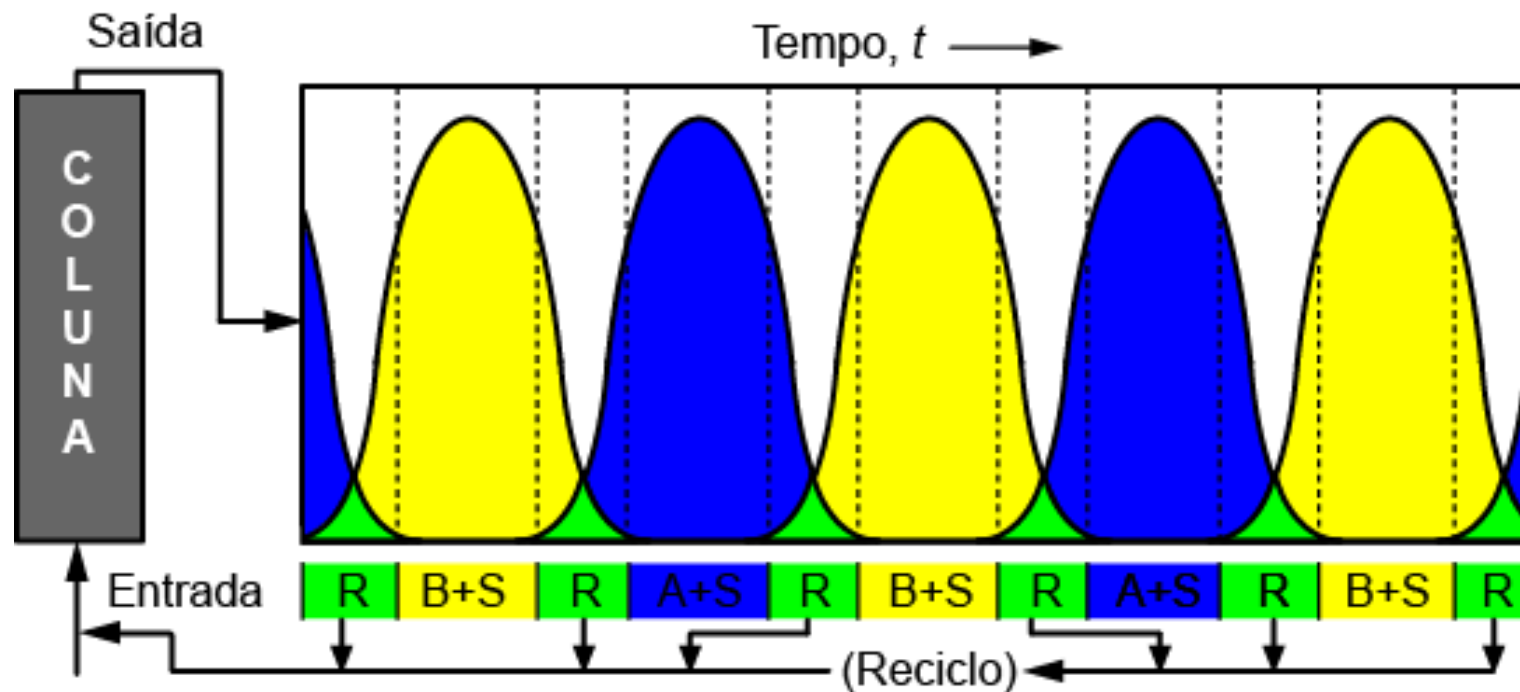
# Batch chromatography

- Difficult separations (low selectivity)
  - Partial fraction collection
  - Rejection of mixed fractions



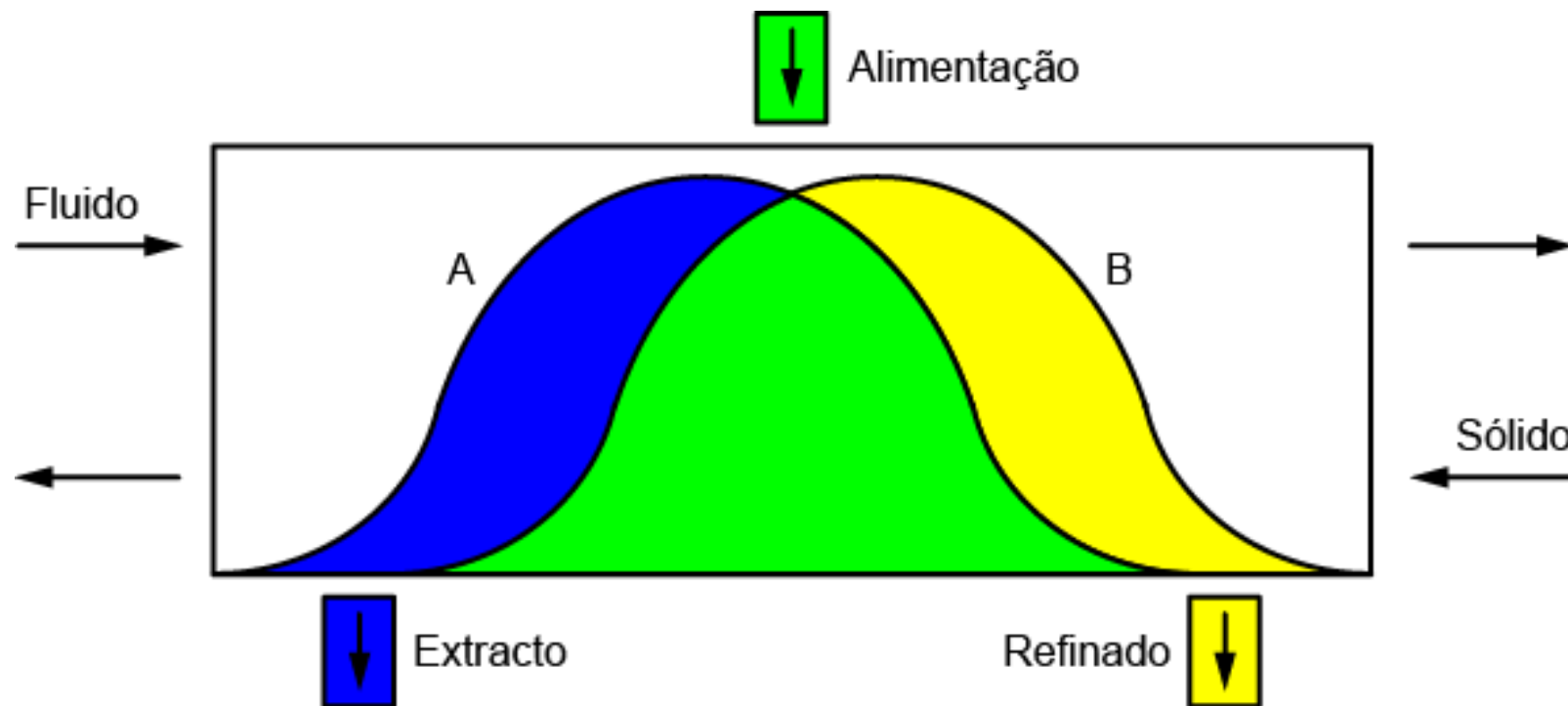
# Batch chromatography

- Difficult separations (low selectivity)
  - Recycling: reintroduce mixed fraction into column inlet synchronously with the pulsed feed



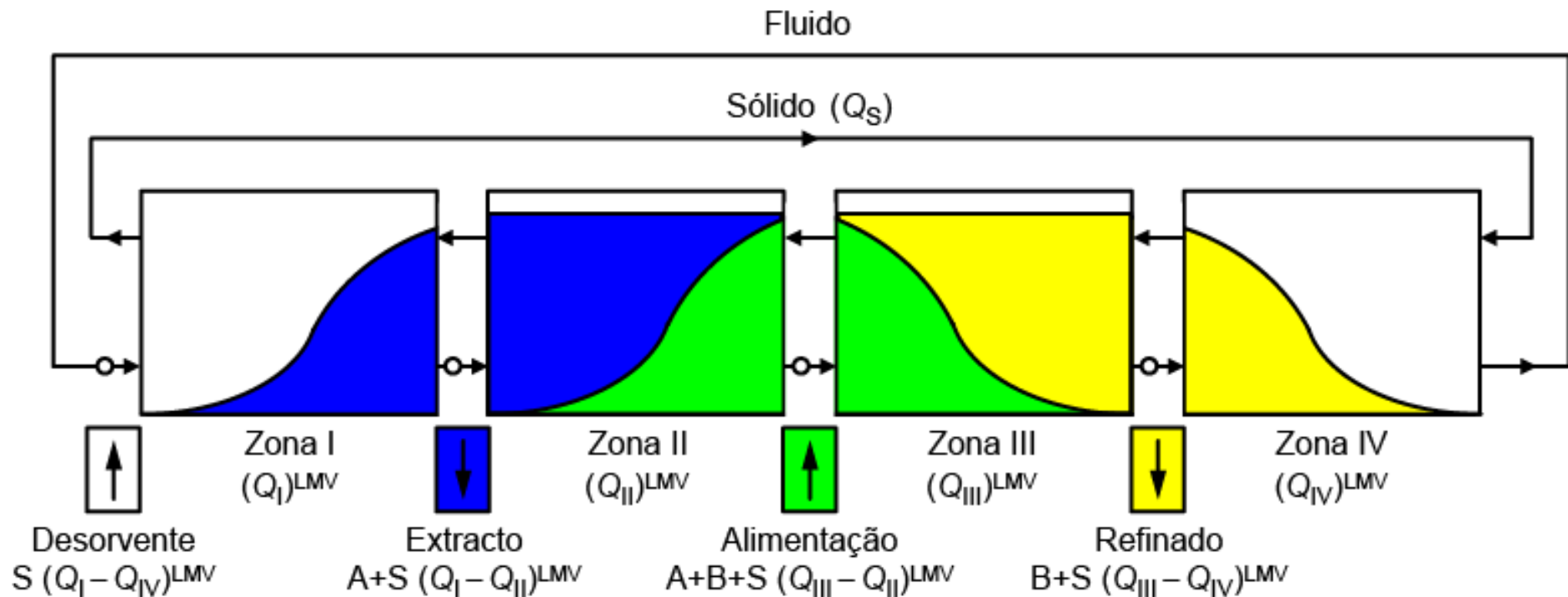
# Countercurrent adsorption

- The solid moves counter currently to the fluid flow with a velocity which is intermediate between the migration velocities of  $A$  and  $B$



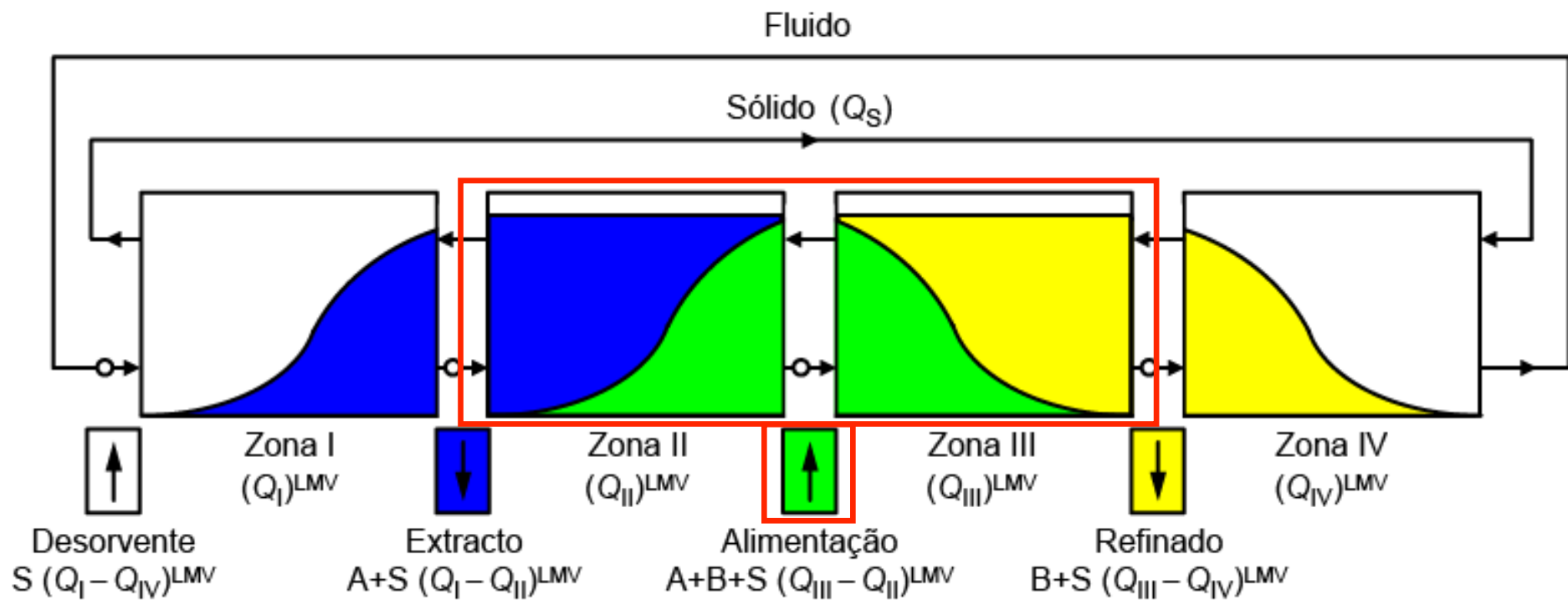
# True Moving-Bed adsorption

- 4 zones (or sections) arranged in a closed ring, each one operated in countercurrent mode and having a specific task for the separation



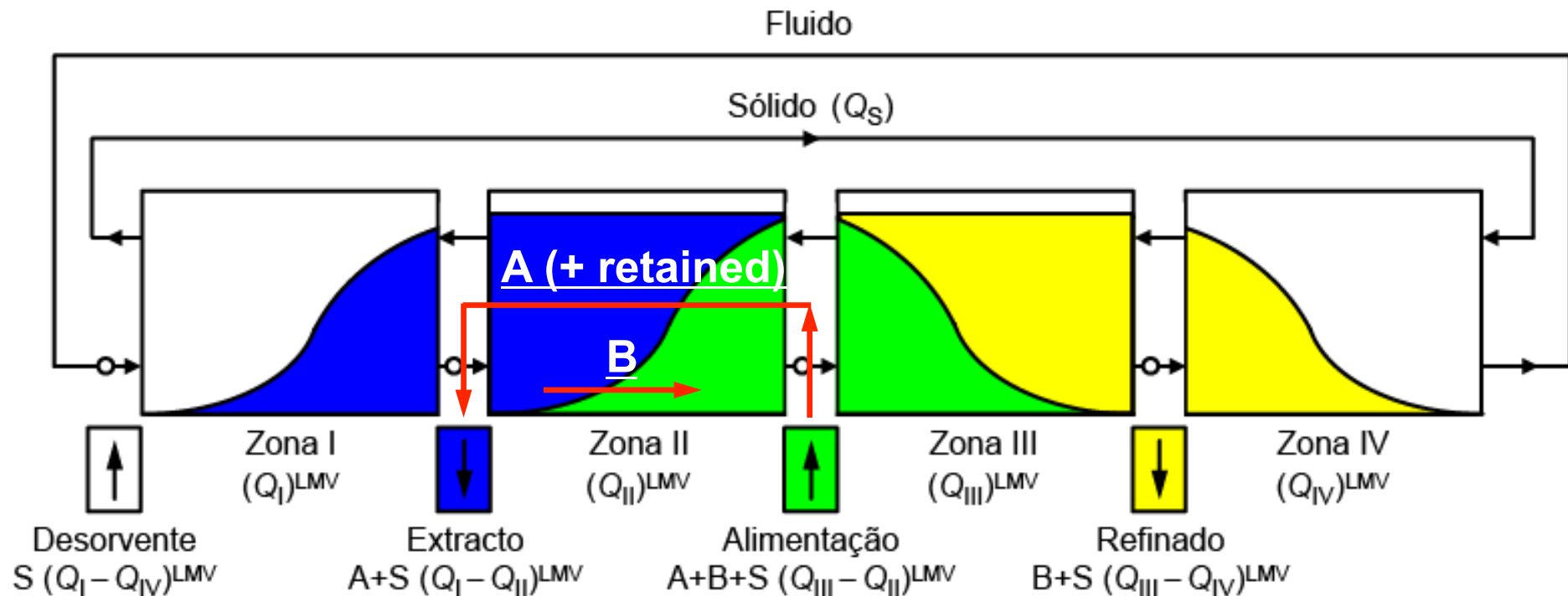
# True Moving-Bed adsorption

- Zones II and III: separation of *A* and *B*



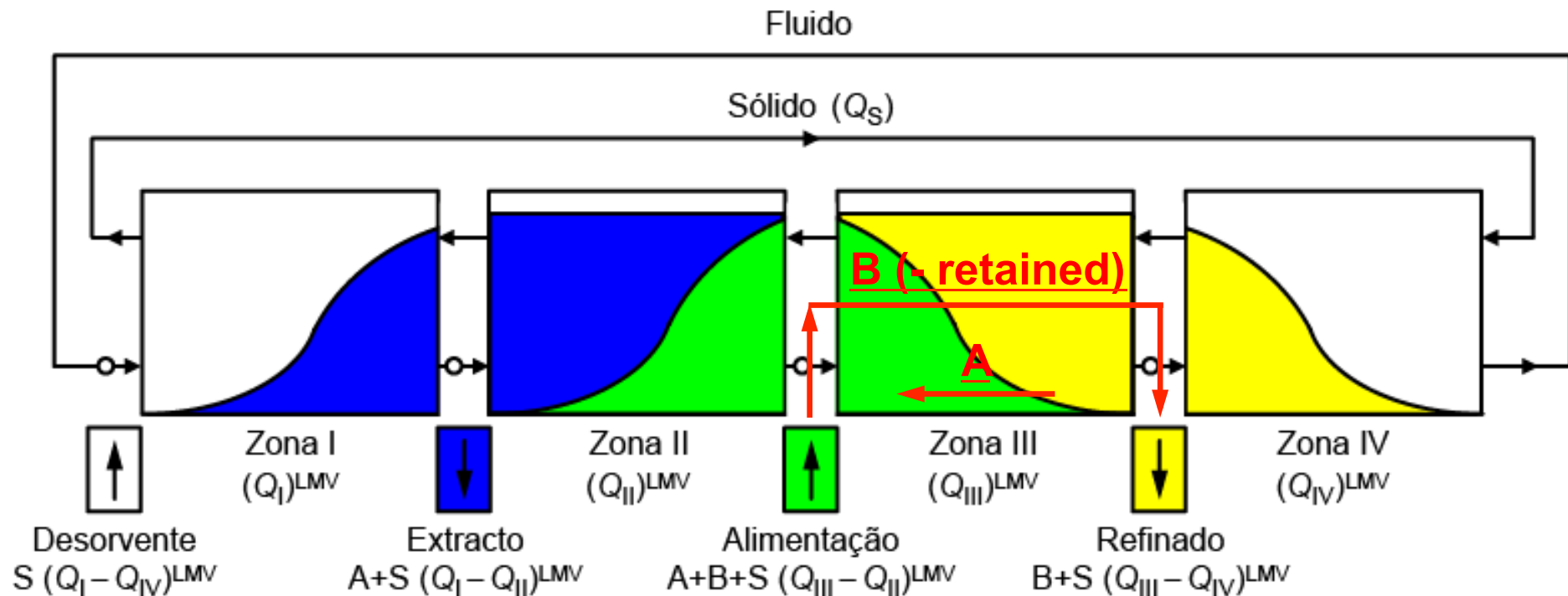
# True Moving-Bed adsorption

- Zone II: prevent contamination of the extract with the less retained component



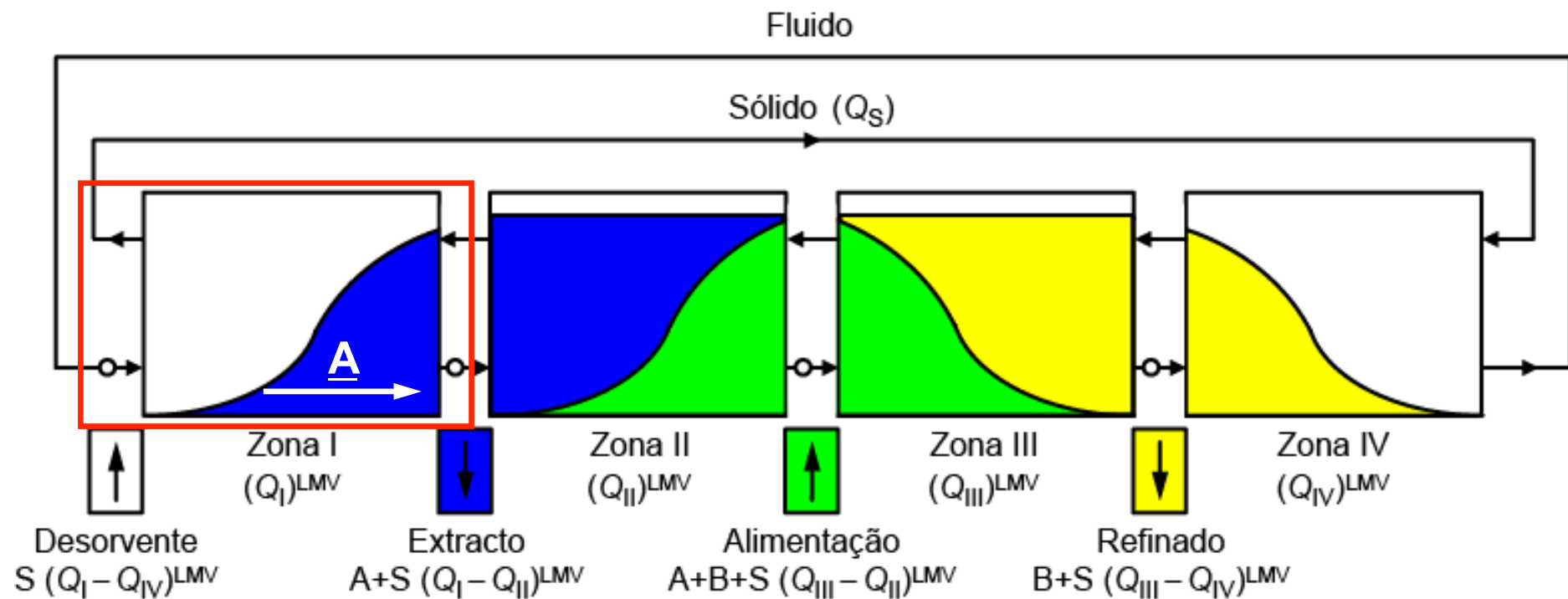
# True Moving-Bed adsorption

- Zone III: prevent contamination of the raffinate with the more retained component



# True Moving-Bed adsorption

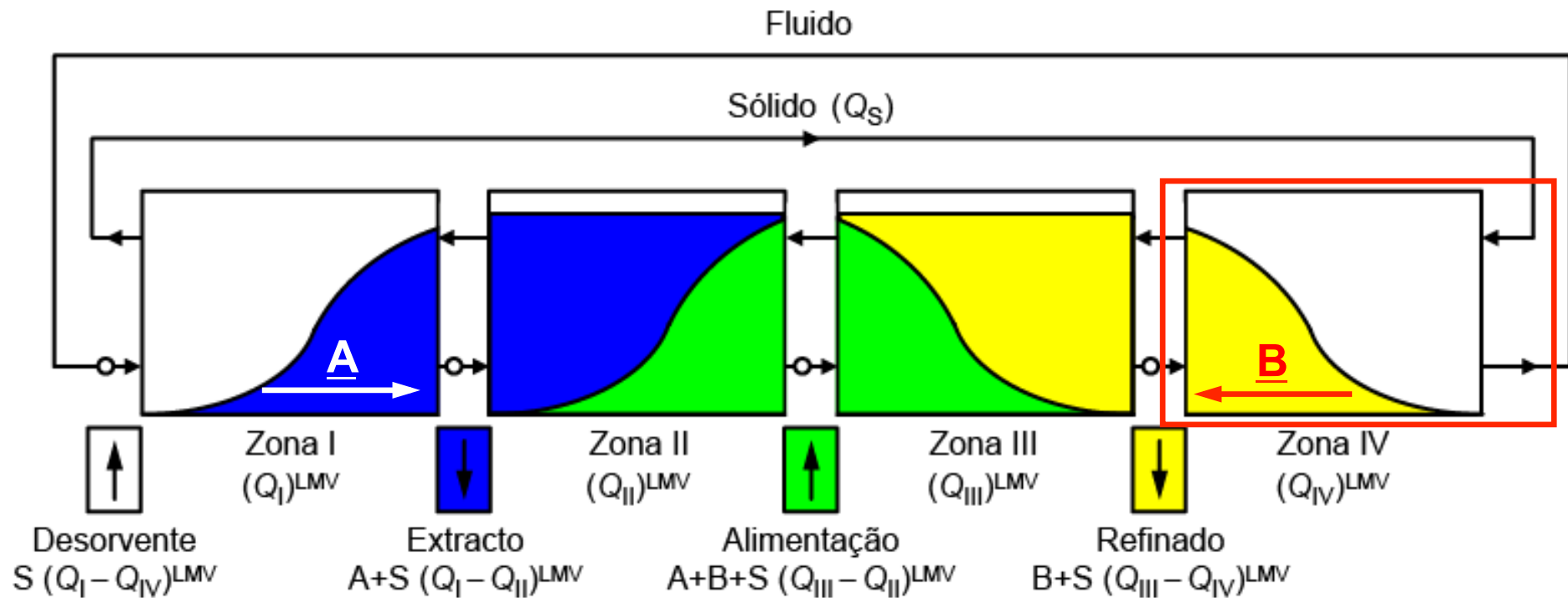
- Zone I: regenerate the solid



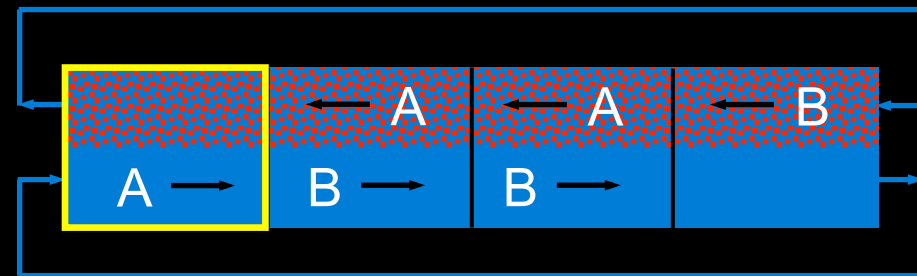
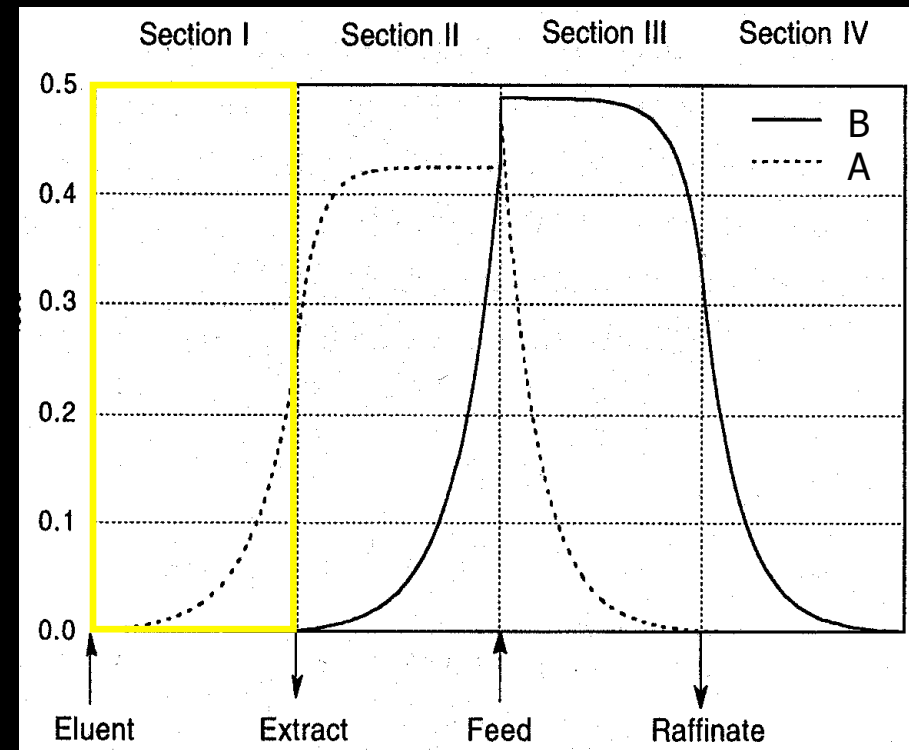


# True Moving-Bed adsorption

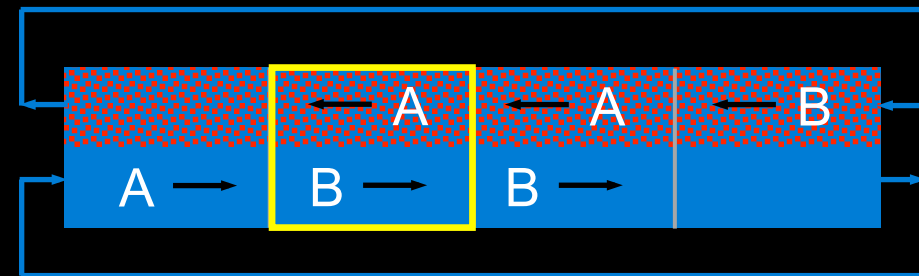
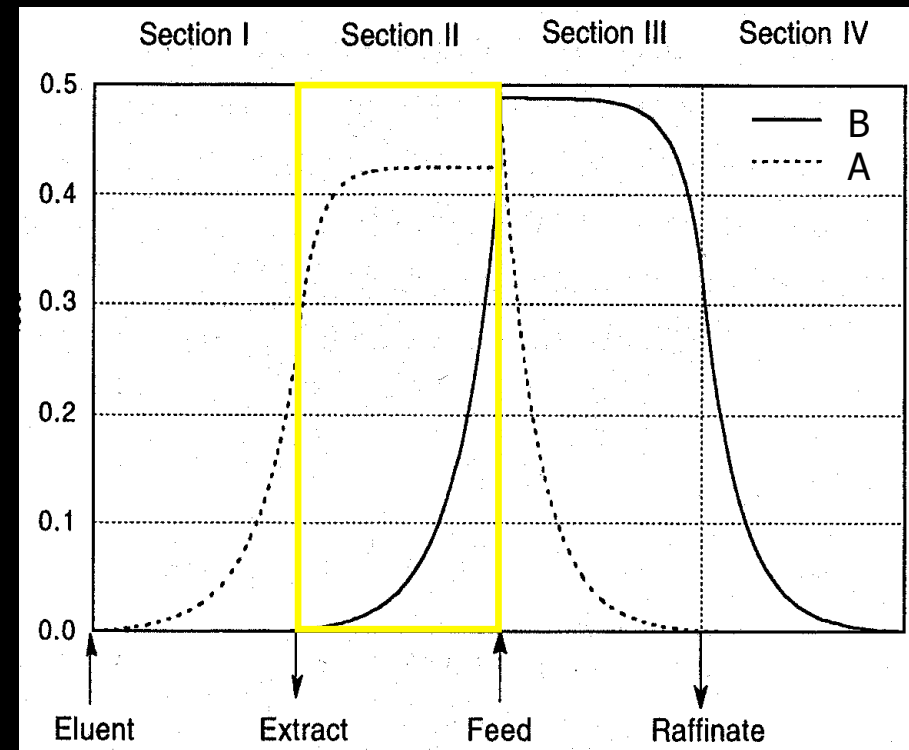
- Zone IV: regenerate the desorbent



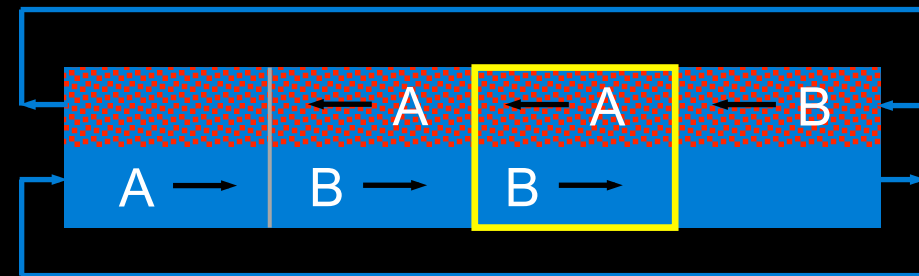
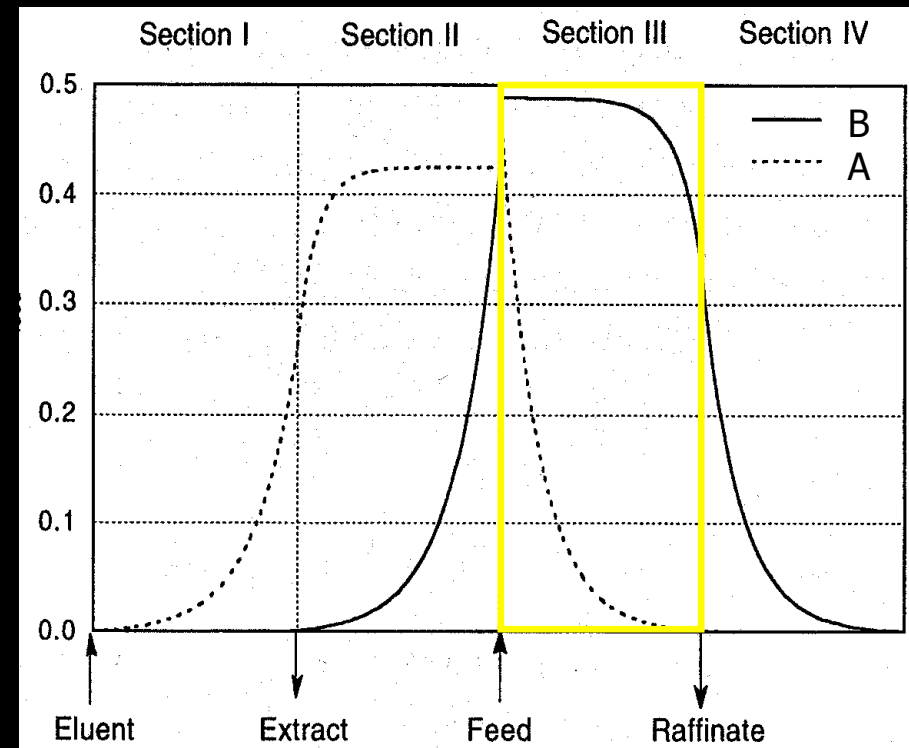
- **Secção I**
- **Desorção de B**
- **Garantir que o sólido está limpo quando é enviado para a secção IV**



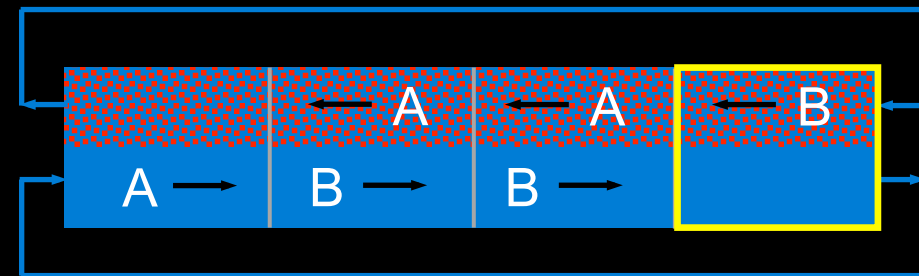
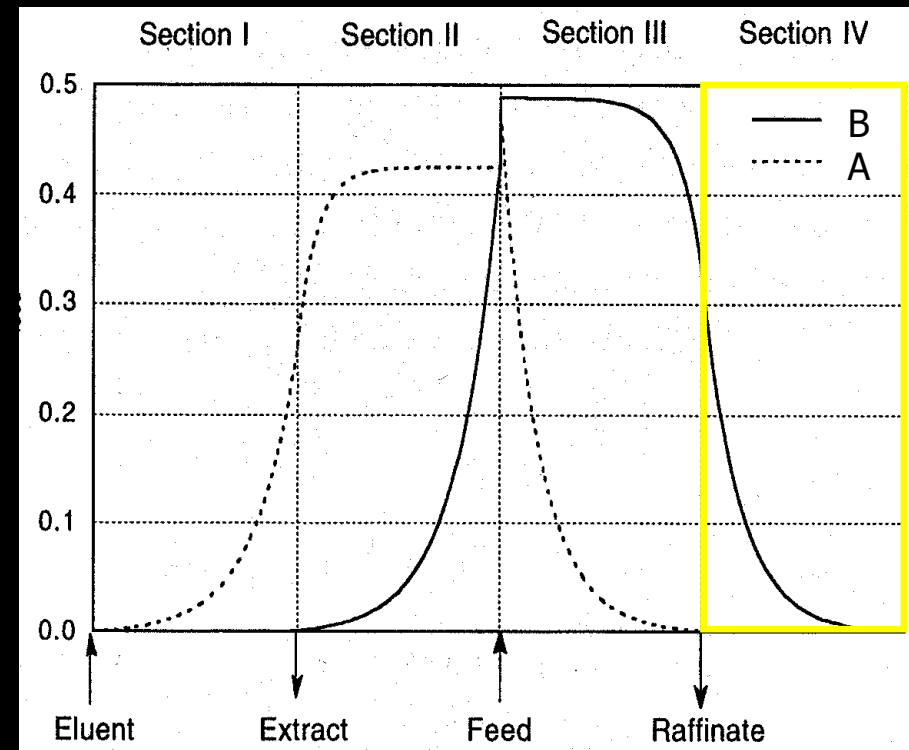
- **Sección II**
- **Desorção de A**
- **Evitar que o componente menos adsorvido (A) contamine o extracto**



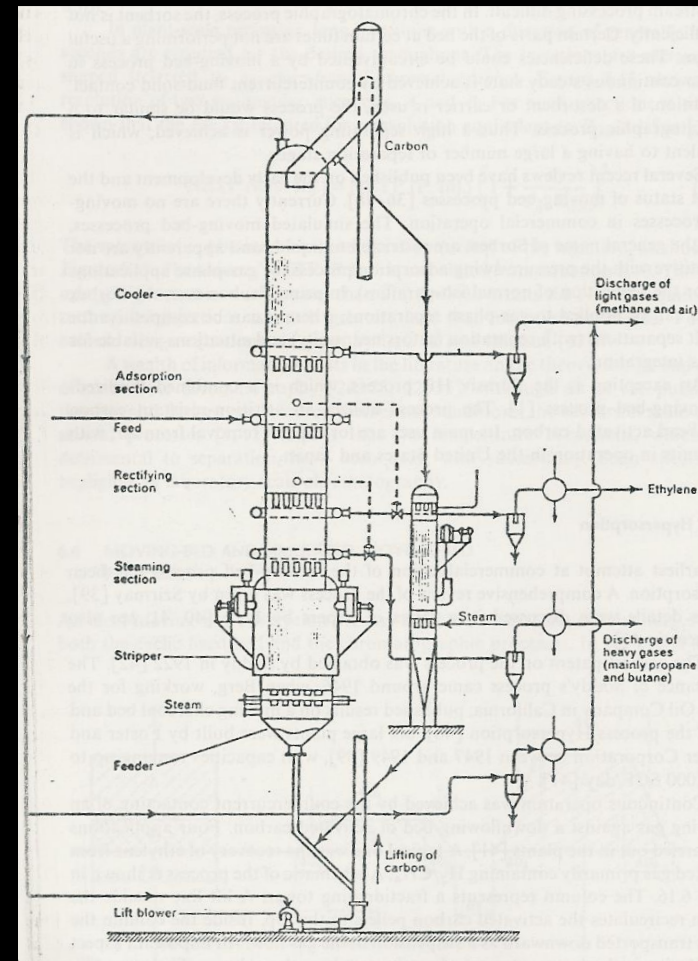
- **Sección III**
- **Adsorção de B**
- **Evitar que o componente mais adsorvido (B) contamine o refinado**



- **Secção IV**
- **Adsorção de A**
- **Garantir que o líquido está limpo quando é enviado para a secção I**



- *Implementação do TMB*
- **Hypersorption: 6 unidades construídas entre 1947 e 1949 para a recuperação de etileno de gas de craqueamento com carvão (Union Oil Company)**
- **Não há processos comerciais**
- **Dificuldade: movimento do sólido**

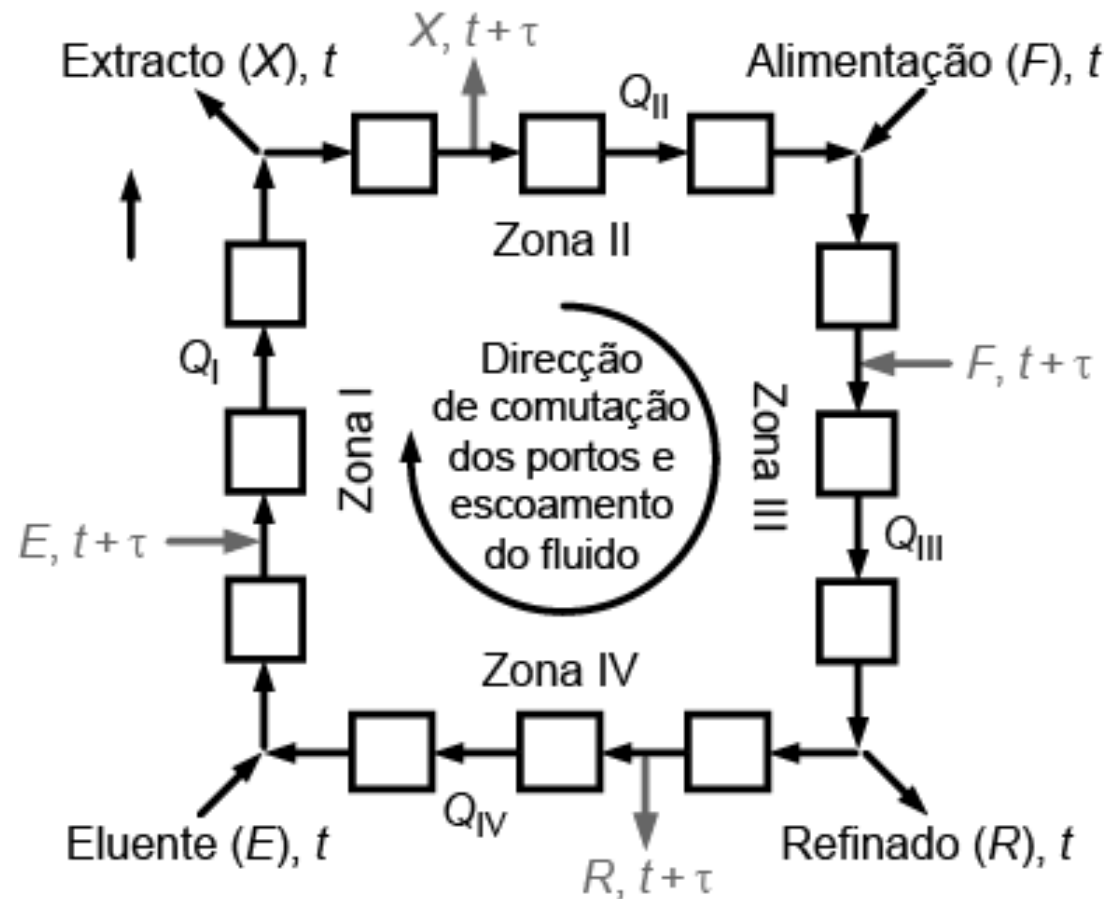


# Simulated Moving-Bed adsorption

- Physical movement of the solid is difficult in practice and causes operating problems:
  - Attrition (or erosion) between adsorbent particles and the column wall
  - Backmixing of adsorbent particles increases dispersion of concentration profiles
- SOLUTION: simulate solid movement using various fixed beds and periodically shifting the positions of the inlet/outlet ports in the direction of fluid flow = SMB process

# Simulated Moving-Bed adsorption

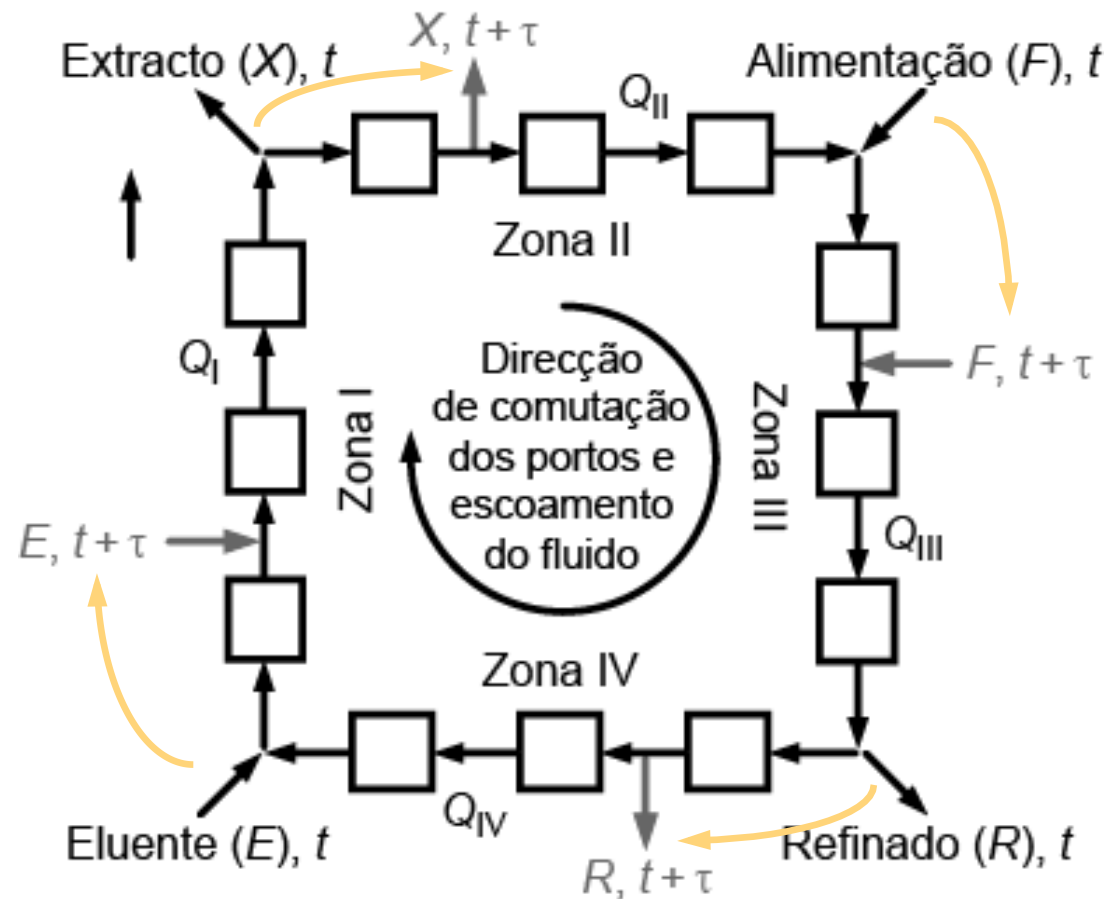
- SMB simulates in a discrete way the continuous operation of the TMB process





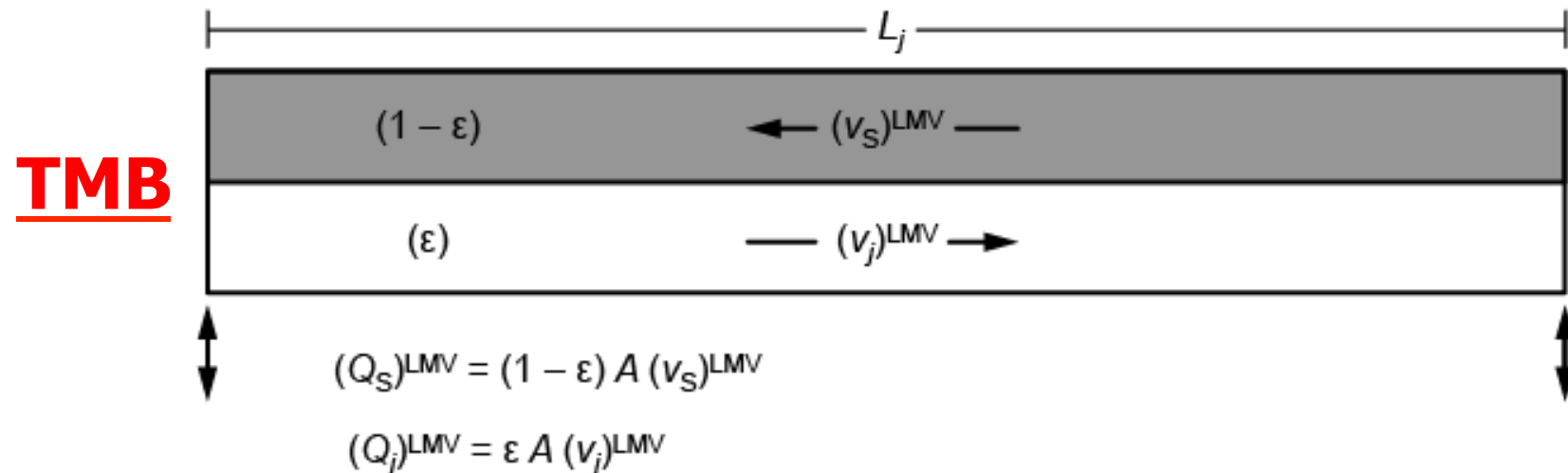
# Simulated Moving-Bed adsorption

- Every  $\tau$  times units, the ports are shifted by one column in the direction of the fluid flow



# Simulated Moving-Bed adsorption

- Conversion rules from TMB to SMB



$A$  = cross-sectional area of the TMB column

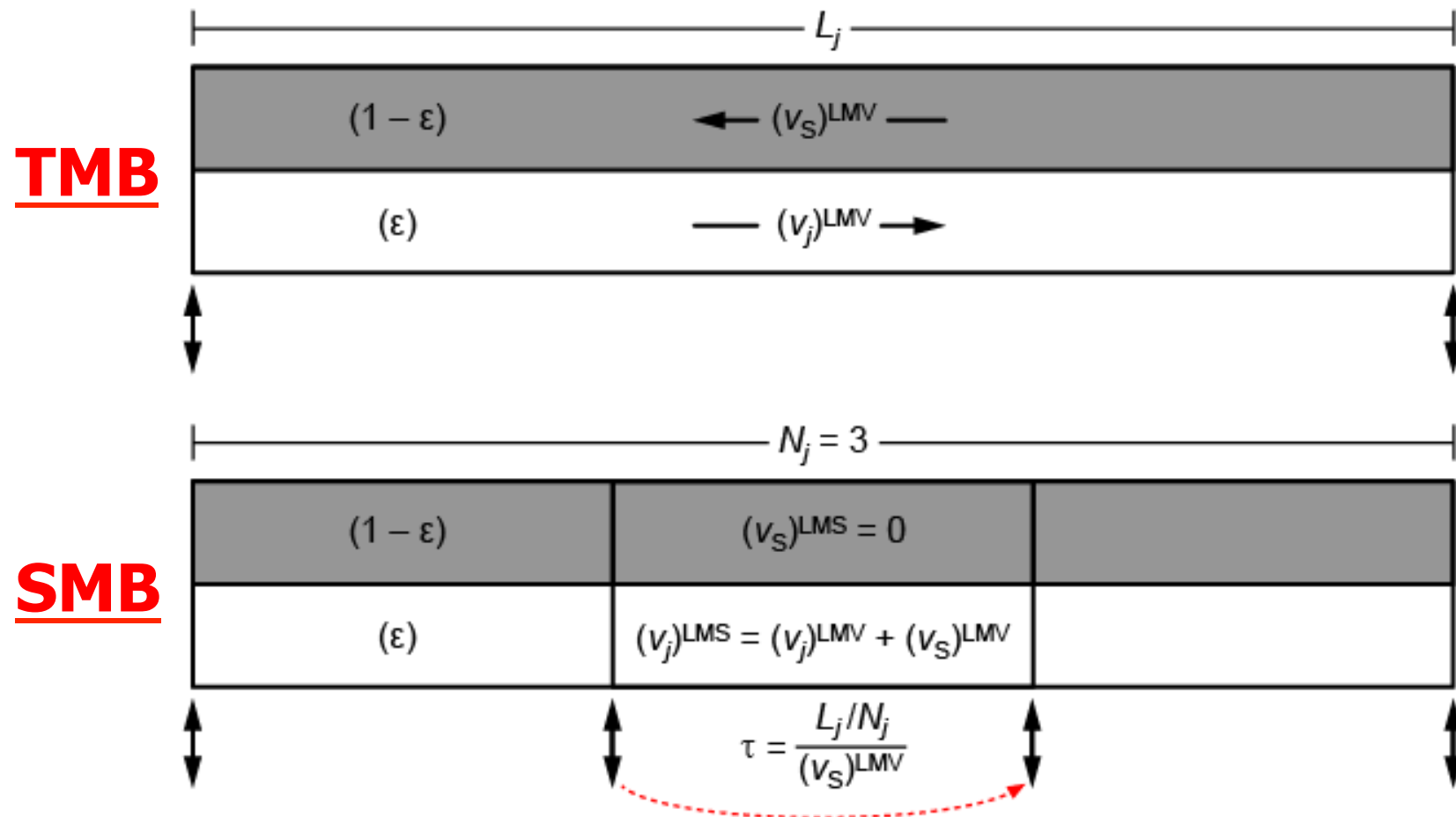
$\epsilon$  = bed porosity

$Q$  = volumetric flow rate

$v$  = interstitial velocity

# Simulated Moving-Bed adsorption

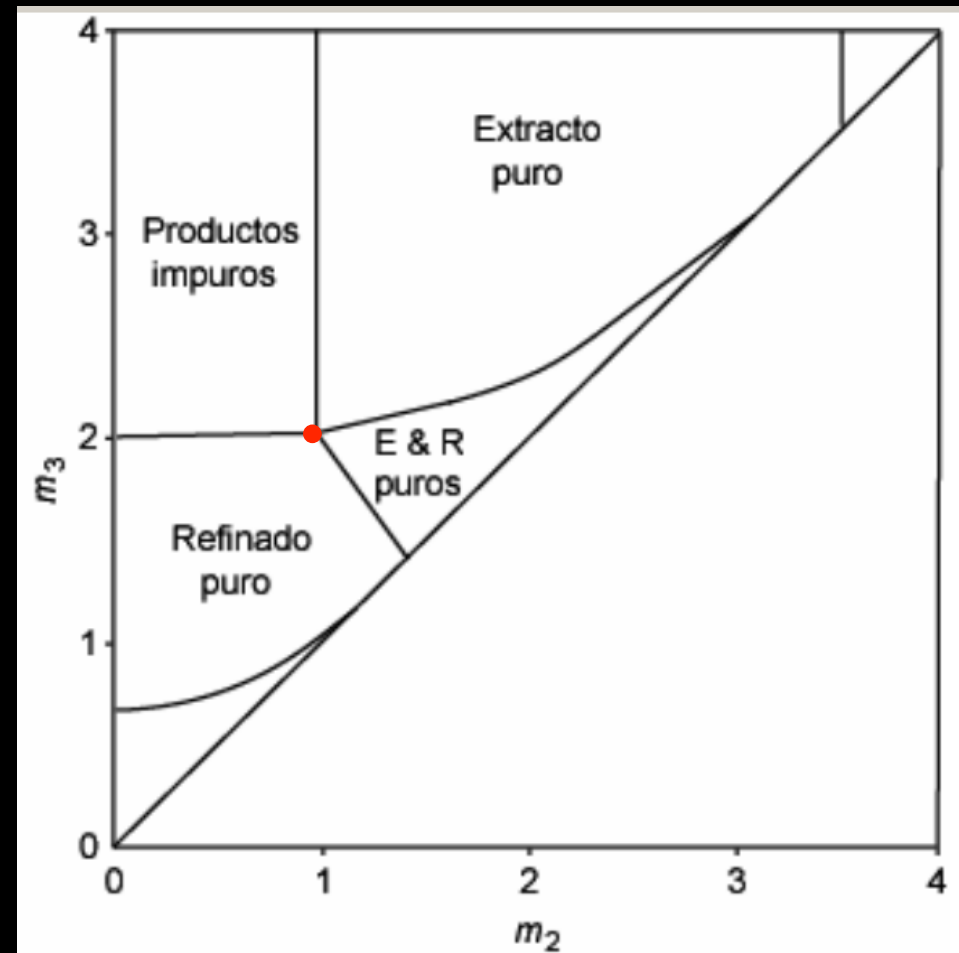
- Conversion rules from TMB to SMB



# Simulated Moving-Bed adsorption

- Design variables
  - $Q_I, Q_{II}, Q_{III}, Q_{IV}, \tau, c^F$
  - Minimal purities of extract and raffinate
  - Minimal product recoveries
  - Productivity
- Triangle theory (equilibrium theory = infinite column efficiency)
- Rigorous process simulation & optimization

- **Parâmetros de operação**
- $Q_s, Q_1, Q_2, Q_3, Q_4$   
OU  
 $Q_s, Q_F, Q_E, Q_X, Q_4$
- Teoria do triângulo (solução de equilíbrio)
- $m_j = Q_j / Q_s$



- **Parâmetros de operação**

- Tempo de comutação

- $\tau = (1-\varepsilon) V_{\text{col}} / Q_s$

- Caudal de líquido em cada secção

- $Q_j^{\text{SMB}} = Q_j^{\text{TMB}} + \varepsilon V_{\text{col}} / \tau$

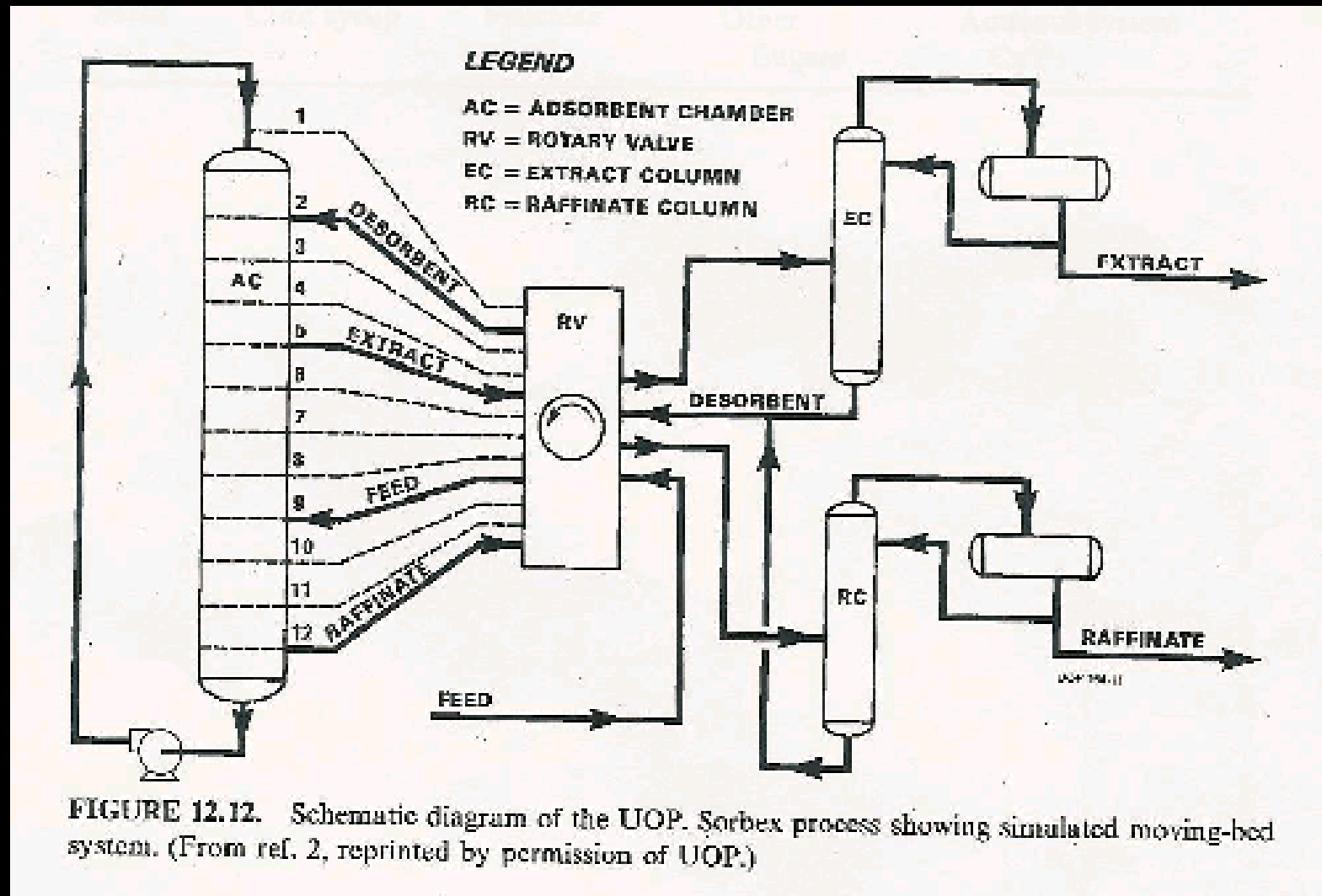
- $$m_j = \frac{Q_j^{\text{SMB}} \tau}{(1-\varepsilon) V_{\text{col}}} - \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon}$$

- Refinação de petróleo e petroquímica (Sorbex)

### *Unidades Sorbex comercializadas (1994)*

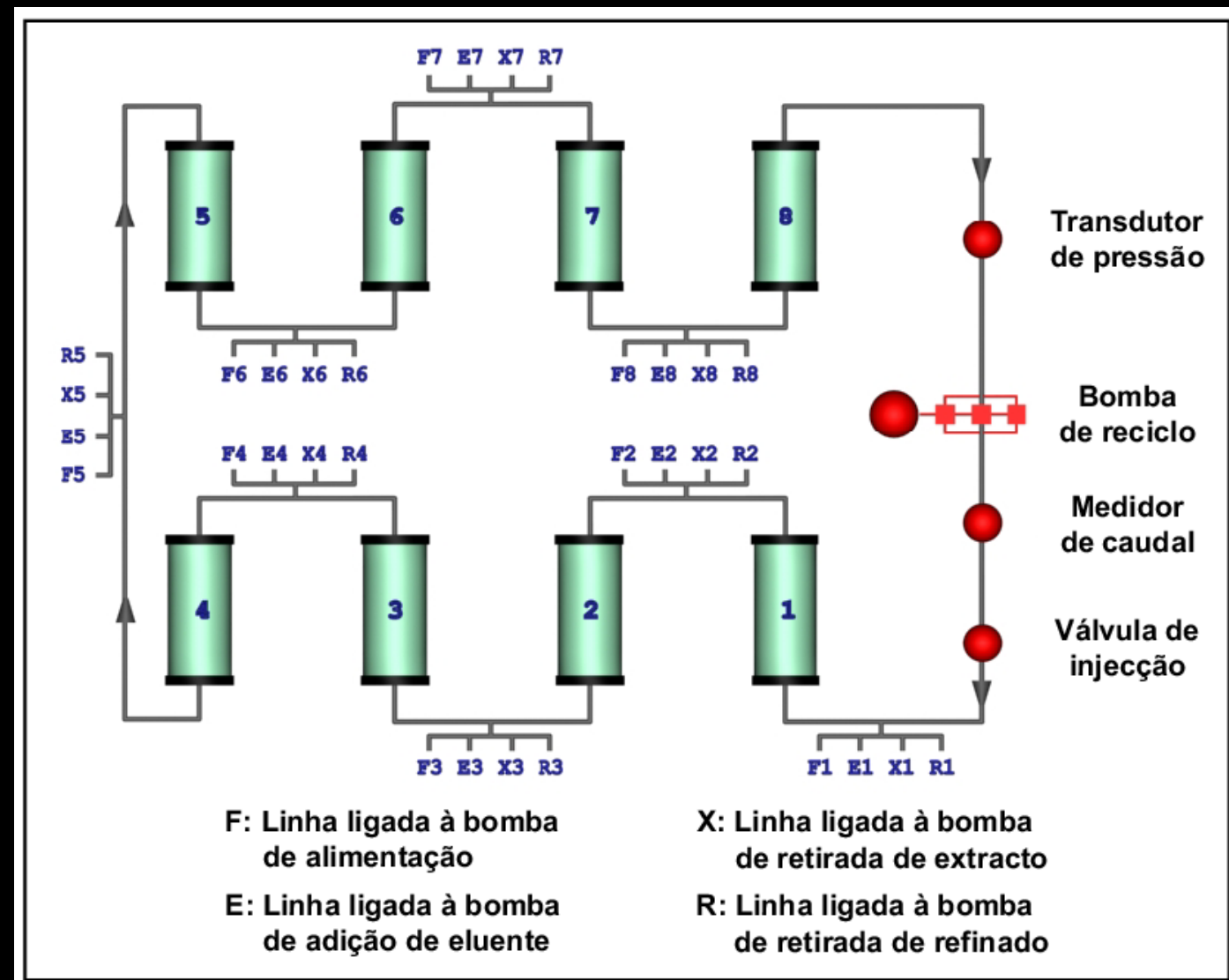
<i>Processo</i>	<i>Separação</i>	<i>Unidades</i>
Parex	p-xileno de hidrocarbonetos C8	53
Molex	n-parafinas de hidrocarbonetos ramificados e cíclicos	33
Olex	Olefinas de parafinas	6
Cymex	p- ou m-cumeno dos dois isómeros	1
Cresex	p- ou m-cresol dos dois isómeros	1
Sarex	Separação da Frutose	5
Citrex	Purificação de ácido cítrico	1

- Esquema processual da unidade Sorbex





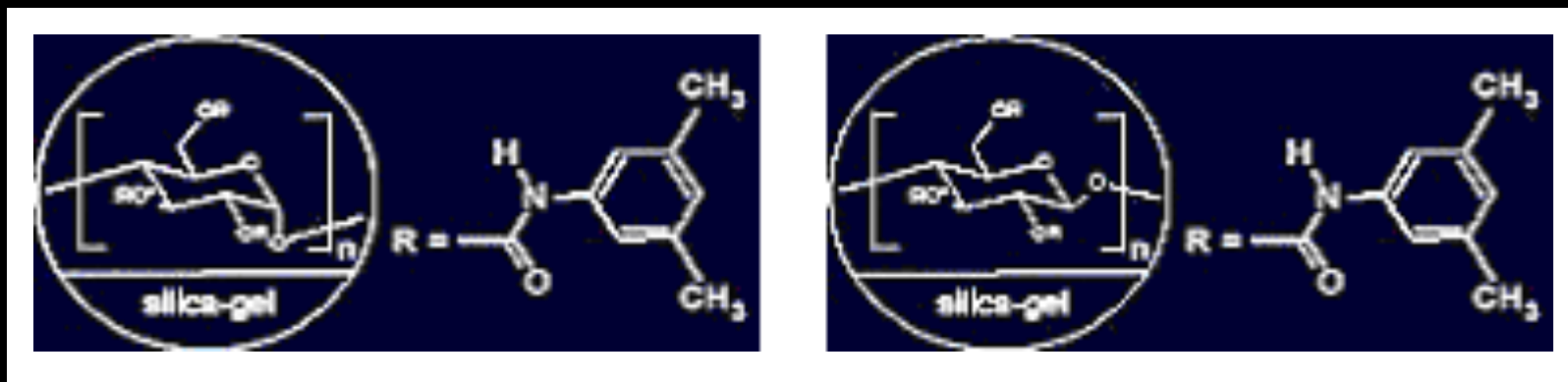
- Esquema processual alternativo com válvulas de duas vias



- Scaledown do processo originou novas aplicações em biotecnologia, farmacêutica e química fina

Substance	Company	Stationary phase e.g.	Selectivity (linear range)	Column (No., length × diameter, mm)	Feed concentration (g racemate/l)	Feed-flow (ml/min)	Productivity (G/enantiomer/ d kg CSP)	Eluent consumption (l/g enantiomer)	SMB system
Sandoz-epoxide	Sandoz	CTA	1.28	12, 110×26	10.0	1.52	35.3	0.80	Novasep
<i>o/t</i> -Threonin	Novasep	Chirosol Prolin	1.60	8, 1000×26	5.0	4.20	4.01	0.99	Novasep
WEB 2170	Boehringer Ingelheim	CTA		8, 100×90	100.0	23.20	1453	0.18	Novasep
<i>cis/trans</i> -Phytol	Novasep	LiChrospher Si	1.16	8, 400×200	105.0	130.0	549	0.08	Novasep
1-Phenylethanol	Daicel	Chiralcel OD		8, 150×20	39.1	0.5	70	3.33	Laboratory made
Praziquantel	University of Singapore	CTA	3.42	4, 445×12.5	50.0	0.30	123	0.59	Laboratory made
Sandoz-epoxide	Sandoz	Chiralcel OD	1.53	12, 100×16	20.0	0.40	37	0.50	Laboratory made
1,1'-Binaphthyl-2,2'-diol	Novasep/Merck	Chirasep DNBPG	1.24	8, 80×200	0.30	157.5	2.13	41.1	Novasep
Aminogluthimide	Ciba	Chiralcel OJ	2.07	8, 80×26	16.0	2.64	160	1.55	UOP
Guaifenesin	Ciba	Chiralcel OD	2.43	16, 60×21	30.0	0.75	77	0.67	UOP
Formoterol	Ciba	Chiralcel OJ	1.43	16, 60×16	2.50	0.52	11	10.25	UOP
CGS 26214	Ciba	Chiralcel OJ		8, 80×26	5.0	2.5	47.4	4.56	UOP
EMD 53986	Merck	Polyacrylamide	2.82	8, 54×26	12.0	3.32	319	2.54	Novasep
EMD 53986	Merck	Chiralpak AD	3.1	8, 50×26	6.0	10.0	432	2.60	Novasep
Seebach-oxazolidone	ETH Zürich/Merck	Chiraspheer	1.87	8, 131×26	15.0	1.90	103	1.82	Novasep
Chloropropiphenone	UOP	Chiralcel OD	1.3					8.27	UOP
EMD 53986	Merck	Chiralpak AD	3.1	6, 79×200	7.60	416.6	375	1.48	Novasep
EMD 77697	Merck	Chiralcel OD	2.3	8, 54×26	30.0	1.90	451	1.64	Novasep
SB202026	SmithKline	Chiralpak AD	1.8	8, 105×26	20.0	4.30	258	0.65	Novasep
Tramadol	UCB Pharma	Chiralpak AD		12, 100×21.25	20.0	10.0	600	0.29	Laboratory made
Cyclosporine A	AWD	LiChrospher Si		8, 100×50	5.80	5.30	44	4.18	Novasep
Cyclosporine A	AWD	LiChrospher RP		8, 100×50	1.0	12.70	19	8.40	Novasep
DOLE	Daicel	Chiralcel OF	1.23	8, 100×100	24.0	59.3	272	0.44	Novasep
DOLE	Daicel	Chiralcel OF	1.23	16, 150×30	30.0	1.66	35	0.99	UOP
EMD 122 347	Merck	Chiralcel AD	1.47	8, 93×50	20.31	17.0	311	0.59	Novasep
Cycloalkanone	Merck	Chiralcel OC	5.26	8, 103×25	20.0	16.0	1082	0.28	Novasep
Wieland-Miescher-Ketone	FH Nürnberg	Chiralpak AD	1.30	8, 82×26	40.0	0.63	84	0.49	Novasep
Sandoz-epoxide	University of Porto	CTA		8, 100×26	10.0	1.52	59	0.80	Novasep

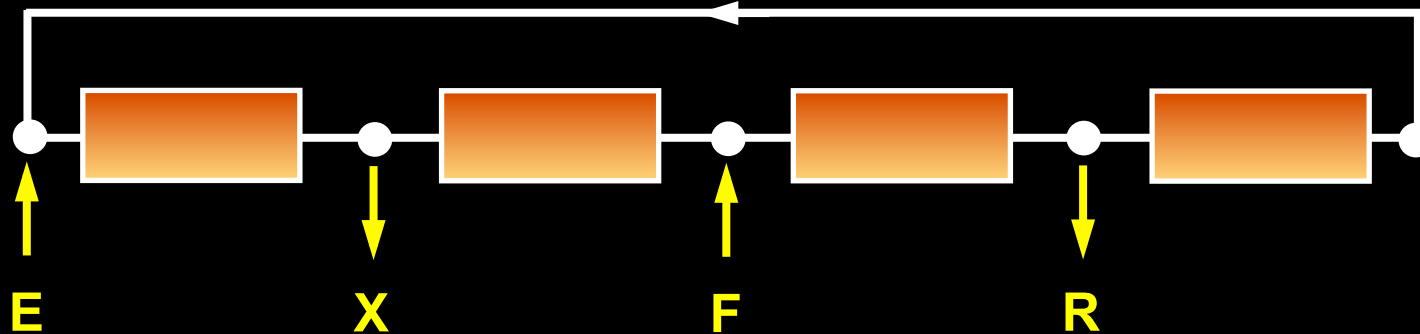
- Fases estacionárias quirais
  - Chiralpack AD (Daicel, Japão)
    - Amilose tris-(3,5-dimetilfenilcarbamato) revestindo partículas de sílica-gel (20  $\mu\text{m}$ )
  - Chiralcel OD (Daicel, Japão)
    - Celulose tris-(3,5-dimetilfenilcarbamato) revestindo partículas de sílica-gel (20  $\mu\text{m}$ )



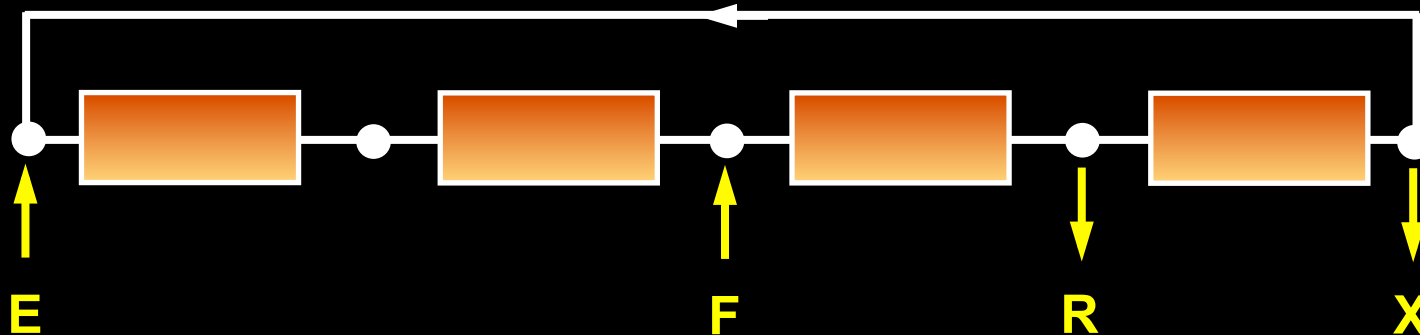
- ***Novas variantes de operação cíclica***
  - Variação da parâmetros processuais durante o intervalo de comutação
  - PowerFeed: modulação dos caudais
  - Varicol: modulação do comprimento das secções,  $N_1/N_2/N_3/N_4$
  - ModiCon: modulação de  $c_i^F$
  - Operação não isocrática (gradiente de solvente)
- Aumento da complexidade processual
- melhoria da produtividade e/ou do consumo de eluente

- SMB 1 / 1 / 1 / 1

$t = 0 - 0.5\tau$

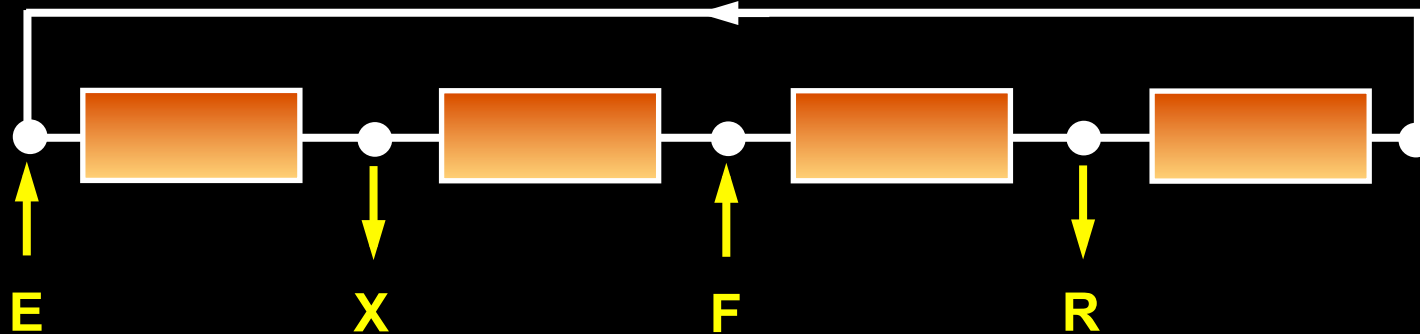


- Varicol 0.5 / 1.5 / 1.5 / 0.5

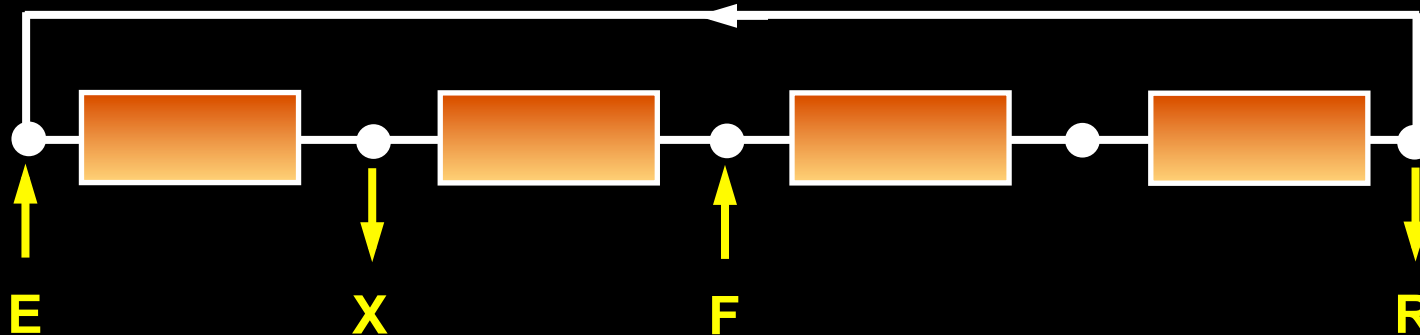


- SMB 1 / 1 / 1 / 1

$$t = 0.5\tau - \tau$$

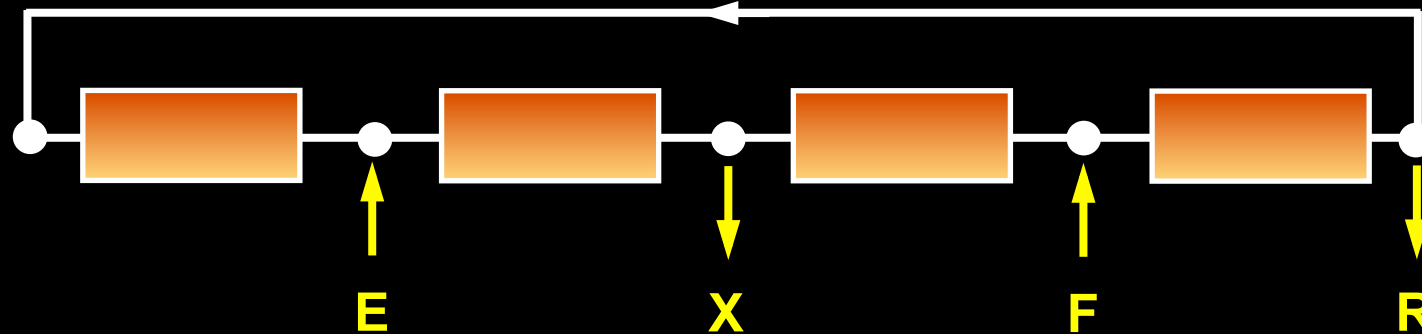


- Varicol 0.5 / 1.5 / 1.5 / 0.5

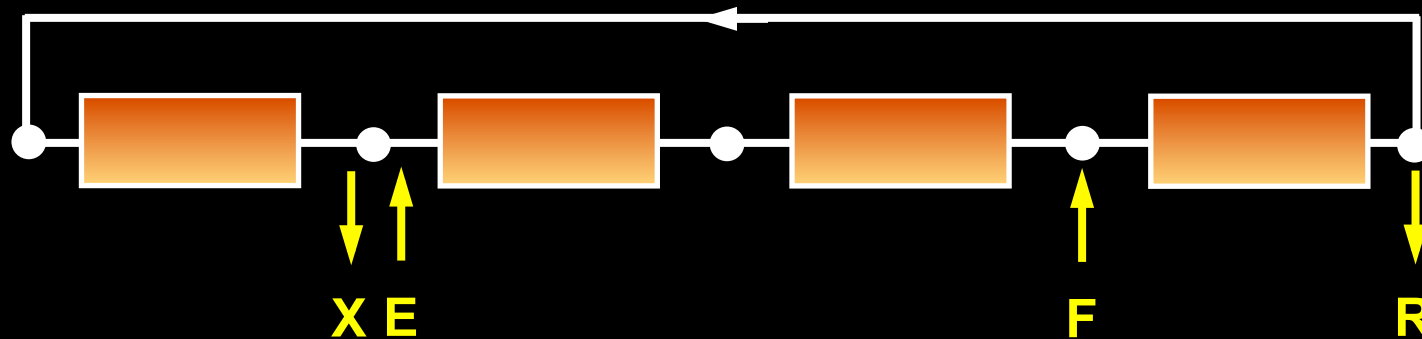


- **SMB 1 / 1 / 1 / 1**

$t = \tau - 1.5\tau$

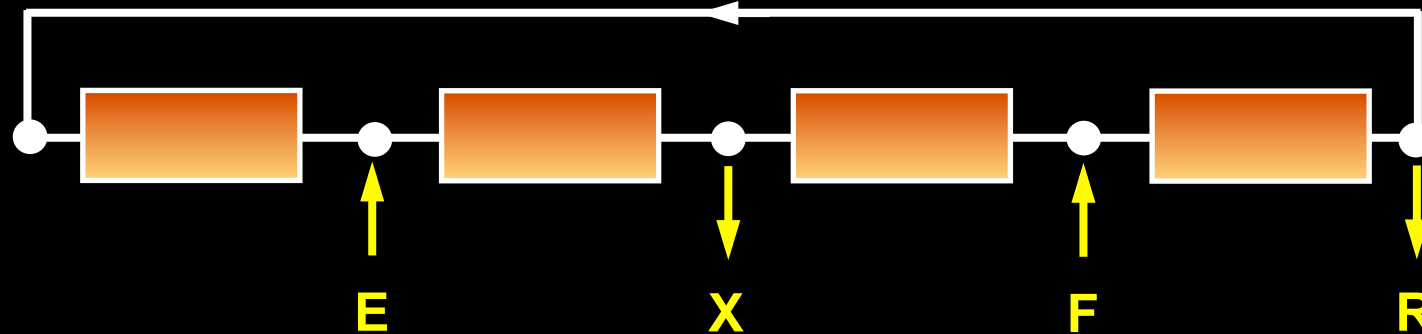


- **Varicol 0.5 / 1.5 / 1.5 / 0.5**

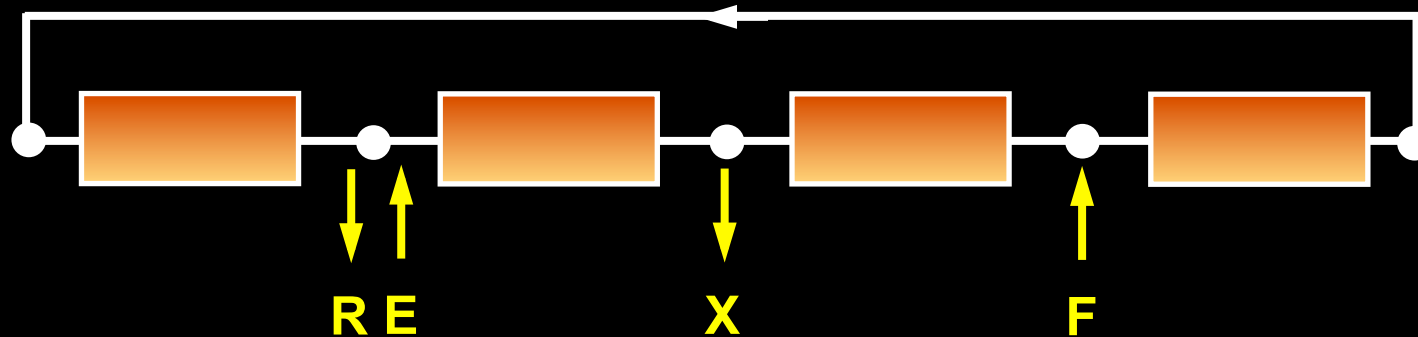


- SMB 1 / 1 / 1 / 1

$$t = 1.5\tau - 2\tau$$



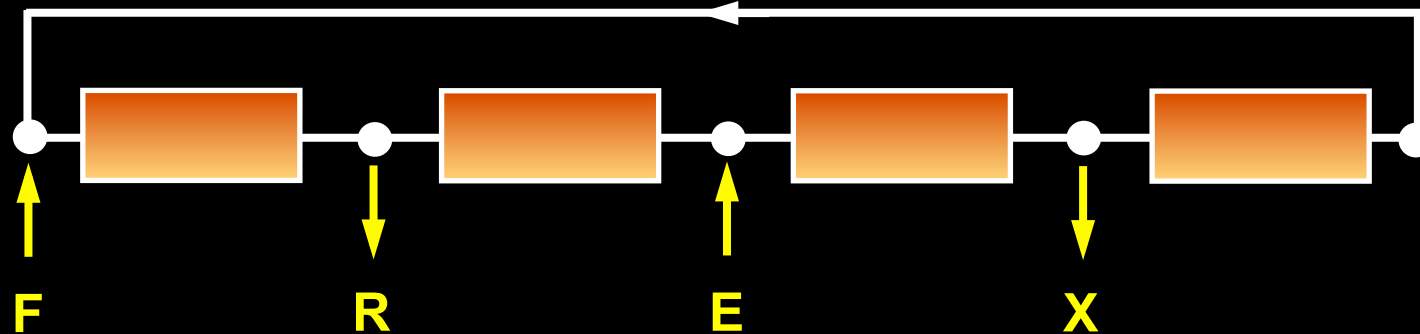
- Varicol 0.5 / 1.5 / 1.5 / 0.5



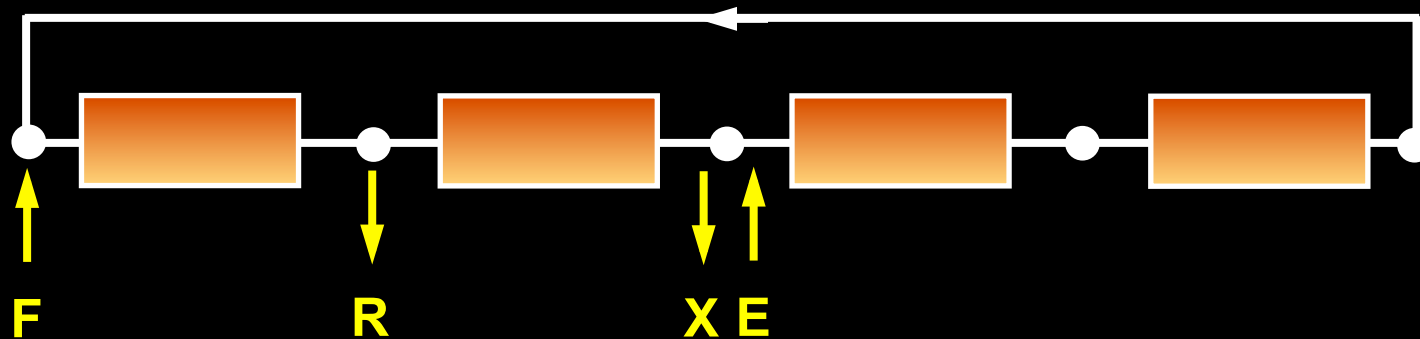


- SMB 1 / 1 / 1 / 1

$$t = 2\tau - 2.5\tau$$

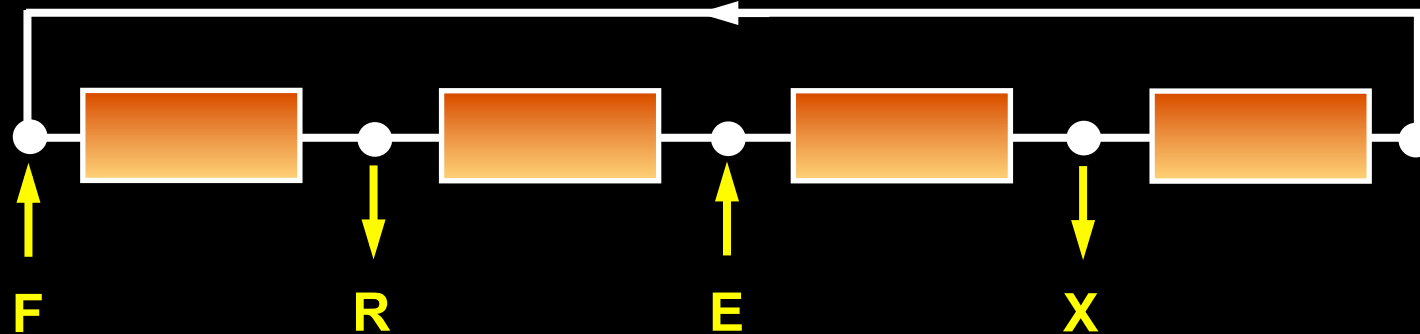


- Varicol 0.5 / 1.5 / 1.5 / 0.5

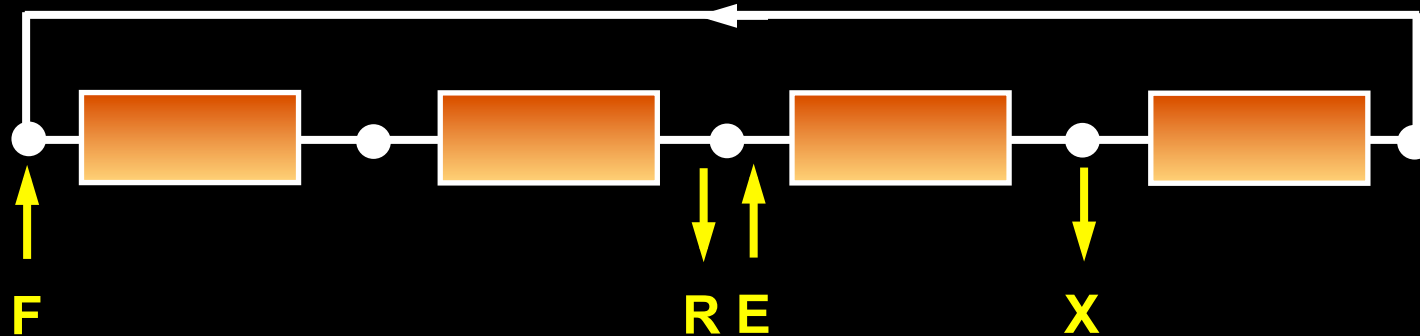


- SMB 1 / 1 / 1 / 1

$$t = 2.5\tau - 3\tau$$

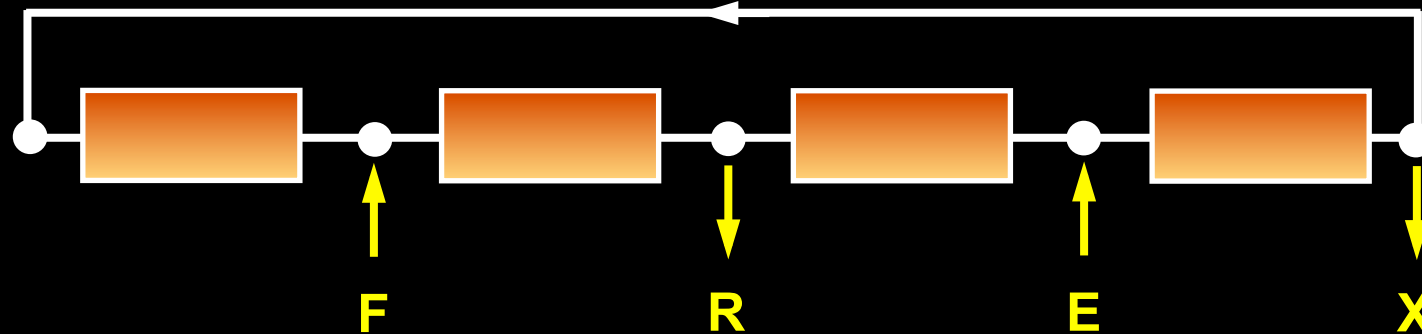


- Varicol 0.5 / 1.5 / 1.5 / 0.5

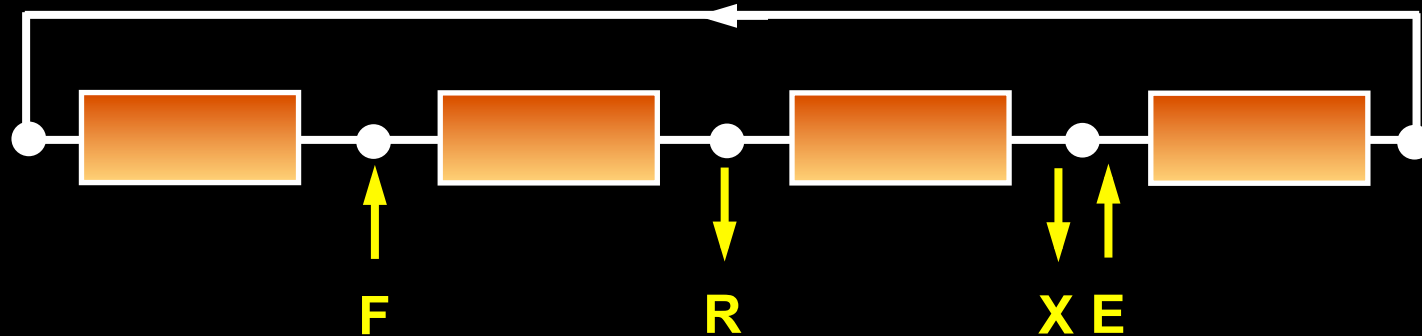


- SMB 1 / 1 / 1 / 1

$$t = 3\tau - 3.5\tau$$

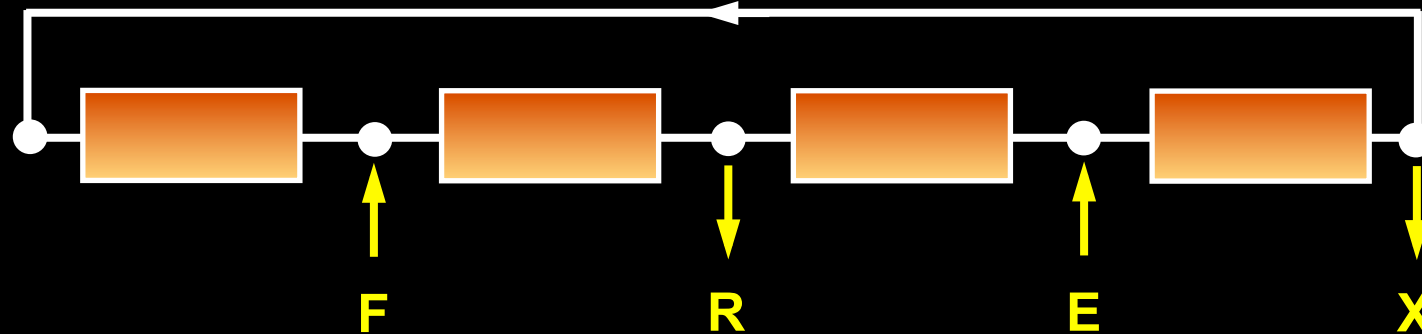


- Varicol 0.5 / 1.5 / 1.5 / 0.5

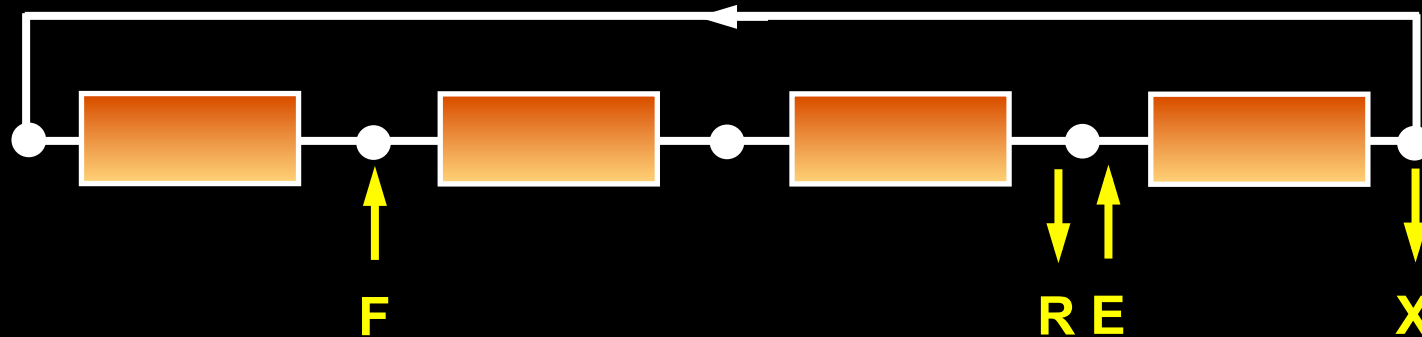


- SMB 1 / 1 / 1 / 1

$$t = 3.5\tau - 4\tau$$

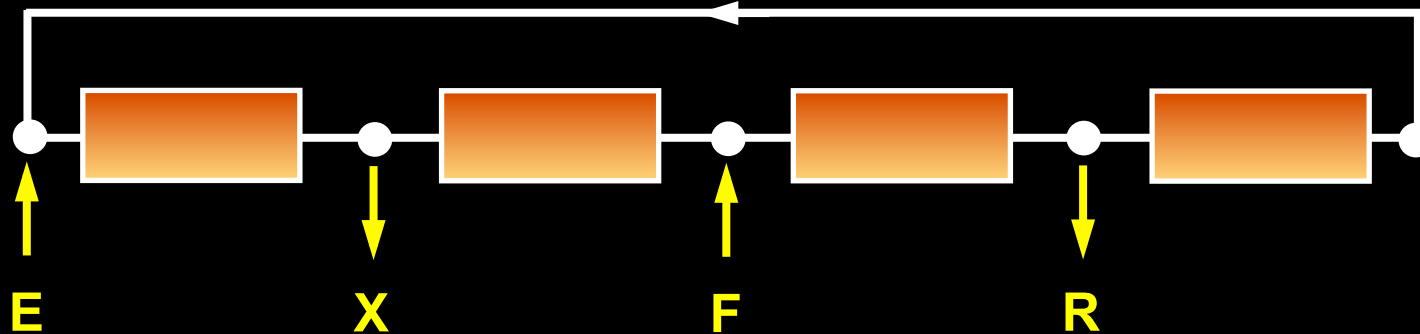


- Varicol 0.5 / 1.5 / 1.5 / 0.5

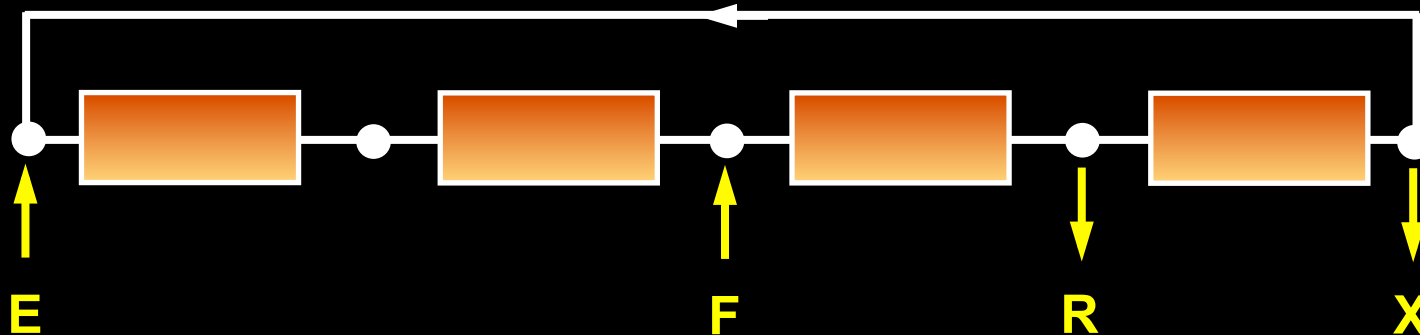


- **SMB 1 / 1 / 1 / 1**

**início de novo ciclo**



- **Varicol 0.5 / 1.5 / 1.5 / 0.5**



- Introdução
- Classificação dos processos de adsorção
- Mecanismos de transporte e de transferência em adsorvedores
- Sistemas cíclicos descontínuos (batch)
- Sistemas de adsorção contínuos
- Exemplo de intensificación processual

- 
- La charla continua en el Power Point 2, después de un pequeño break ...