

Resumo

Nos últimos anos, o processo de Leito Móvel Simulado, SMB, tem vindo a ser cada vez mais utilizado como uma poderosa alternativa à cromatografia convencional, nomeadamente na indústria farmacêutica e na purificação de extractos naturais. Os processos de SMB, complexos e altamente interactivos, são de difícil projecto e operação. Duas diferentes abordagens de modelização podem ser aplicadas ao sistema de SMB para a separação de uma mistura binária: o modelo de Leito Móvel Verdadeiro (True Moving Bed, TMB) e o modelo de Leito Móvel Simulado (Simulated Moving Bed, SMB). O modelo de TMB permite uma redução significativa na complexidade computacional mesmo usando uma descrição mais rigorosa de diversos fenómenos (transferência de massa do seio do líquido para o filme que rodeia a partícula do adsorvente, sua penetração através dos poros procurando locais para adsorção/reacção, reacção, adsorção, difusão no estado não estacionário em partículas porosas, convecção). Dois tipos de aproximação LDF foram incluídas e comparadas: aproximação LDF para partículas porosas e aproximação LDF para partículas homogéneas. Com as equivalências apropriadas entre as duas abordagens, TMB e SMB, resultados idênticos foram obtidos.

Os modelos de simulação são intensivamente utilizados no desenvolvimento de processos de separação, reduzindo quer o esforço experimental quer os custos associados. A separação fructose-glicose, é usada como o sistema de teste. Dependendo do interesse do utilizador, os modelos matemáticos resultantes podem ser escritos como um sistema de equações diferenciais às derivadas parciais (PDEs) ou como um sistema de equações algébrico-diferencial às derivadas parciais (PDAEs) para modelos de estado de transiente e, como um sistema de equações diferenciais ordinárias (ODEs) ou como um sistema de equações algébrico-diferenciais (DAEs) para modelos de estado estacionário. Todos os diferentes modelos apresentados foram numericamente resolvidos com pacotes disponíveis: PDECOL e COLNEW para PDEs e ODEs, respectivamente, e DASSL e COLDAE para PDAEs e DAEs, respectivamente.

A tecnologia de SMB também é desenvolvida e aplicada nos processos híbridos, isto é, quando a separação e a reacção dos produtos ocorre simultaneamente e na mesma unidade (Simulated Moving Bed Reactor, SMBR). Como sistema de teste, a inversão da sacarose e separação dos produtos fructose e glicose, foi utilizado. Numa primeira fase, a reacção química foi considerada ocorrer na fase líquida e a sacarose não adsorvida. A influência das condições de operação no desempenho do SMBR, baseado na analogia de TMBR, foi estudada. O desenvolvimento do modelo foi feito a fim de considerar não só a reacção na fase líquida como também no interior da partícula do adsorvente. O modelo detalhado desenvolvido, que inclui reacção química, define um sistema de equações diferenciais parciais com duas variáveis espaciais, axial e radial. Simulações, quer em estado estacionário quer em estado transiente, foram realizadas e apresentadas. Uma metodologia diferente para resolver o modelo detalhado desenvolvido pode ser feita calculando a média da difusão, da adsorção e da reacção nos poros da partícula do adsorvente sobre o volume da partícula. Uma aproximação polinomial foi feita definindo um novo modelo de aproximação LDF com reacção

química. Diversas comparações foram feitas entre os perfis de concentração no estado estacionário obtidos com os diferentes modelos.

A separação baseada no SMB é também aplicada à separação de proteínas, separação BSA - Myoglobin. Neste caso, partículas perfusivas são utilizadas onde a transferência de massa ocorre por difusão e convecção dentro dos macroporos. O modelo detalhado, fiável e exacto foi desenvolvido e apresentado.

Abstract

In the last years the SMB process was increasingly used as a powerful alternative to conventional batch chromatography, namely in the fine chemical and pharmaceutical industry and in the purification of natural extracts. SMB processes, which are often complex and highly interactive, are difficult to design and operate. Two different modelling approaches can be applied to a SMB system for the separation of a binary mixture: the true moving bed (TMB) model and the real simulated moving bed (SMB) model. The TMB model allows a significant reduction of the computational complexity even using a more rigorous description of several phenomena (mass transfer from the bulk fluid to the liquid film surrounding the adsorbent particle, and then the penetration through the pores of the adsorbent particle seeking sites for adsorption/reaction, reaction, adsorption, unsteady-state diffusion on porous particles, convection). In the SMB approach a LDF approximation for porous particle was included and compared with the results obtained by using a LDF approximation for homogeneous particle. Keeping in mind the proper relations of equivalence between the two approaches, TMB and SMB, identical results are obtained.

Simulation models are intensively used in the development of separation processes, reducing the experimental effort and the costs associated. The fructose-glucose separation is used as a test system. The resulting mathematical models can be written in terms of systems of Partial Differential Equations (PDEs) or Partial Differential-Algebraic Equations (PDAEs) for transient situations, and Ordinary Differential Equations (ODEs) or Differential Algebraic Equations (DAEs) for steady-state situations, depending on the user interest. All four different models were numerically solved with available software packages: PDECOL and COLNEW for PDEs and ODEs, respectively, and DASSL and COLDAE for PDAEs and DAEs, respectively.

The SMB technology is also developed and applied in hybrid processes, where chromatography separation and chemical reaction take place in the same unit. The sucrose inversion and fructose/glucose separation was the system used. As a first approach, the chemical reaction was only considered to take place in the liquid phase and the sucrose is not adsorbed. The influence of the operating conditions on the SMBR performance based on the TMBR analogy was addressed. Developments in the model were done in order to consider the reaction in the fluid phase and inside the adsorbent particle. The detailed model presented, which takes into account chemical reaction, defines a system of partial differential equations in two spatial variables, axial and radial coordinates.

Transient and steady-state simulations were carried out. A different methodology for solving the new detailed model can be done by averaging the pore diffusion, adsorption and reaction over the particle volume equation. A polynomial approximation was done defining a new LDF approximation model with chemical reaction. Several comparisons were made with the final steady-state profile concentrations obtained with the different models.

The design of a SMB separation is also applied to the proteins separation, namely BSA - Myoglobin separation. In this case perfusive particles are used where mass transfer occurs by diffusion and convection inside large-pores. An optimal design depends on various factors such as columns numbers and length, flowrates, switching time. A detailed, reliable and accurate model has been developed and presented.