



2º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS

INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NO COEFICIENTE DE DIFUSÃO DO TOLUENO EM ZEÓLITAS DO TIPO Y

R. O. Schwanke¹, C. R. Maliska², A. A. Ulson de Souza³, C. U. Chagas⁴

^{1,3,4} Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos
UFSC/CTC/CPGENQ/LABMASSA – CEP 88040-900 – Florianópolis – SC

Fone: (48) 331-9448 – E-mail: : augusto@eng.ufsc.br

² Departamento de Engenharia Mecânica - UFSC/CTC/EMC/SINMEC
CEP 88040-900 – Florianópolis – SC

Fone: (48) 331-9562 – E-mail: maliska@sinmec.ufsc.br

Resumo – Este estudo apresenta resultados da difusividade intracristalina do tolueno em *pellets* de zeólita do tipo Y, empacotados em uma coluna de leito fixo. Para a avaliação da dinâmica de adsorção, utilizou-se a técnica da Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC), que promove a adsorção de líquidos em partículas extremamente pequenas e uniformes para gerar alta sensibilidade. Os parâmetros de equilíbrio e cinética de adsorção foram obtidos através da técnica da cromatografia em pulso e avaliados pelo método dos momentos, baseado na análise do primeiro e segundo momentos estatísticos dos picos de resposta cromatográfica. O trabalho foi conduzido com mudanças nas propriedades difusionais do sistema eluente/sorbato/adsorvente, tais como vazão de alimentação e temperatura. Os resultados mostram claramente a influência da temperatura na difusividade do tolueno.

Palavras-Chave adsorção; difusividade; cromatografia líquida; zeólita Y.

Abstract – This study presents the results of the toluene intracrystalline diffusivity in pellets of Y-type zeolite, packed in a fixed bed column. For the evaluation of the adsorption dynamics, High Performance Liquid Chromatography (HPLC) technique was utilized, which promotes the adsorption of liquids in extremely small and uniform particles to generate a high sensibility. The equilibrium and kinetic adsorption parameters were obtained through the pulse chromatography technique and evaluated by the method of moments, based on the analysis of the first and second statistical moments of the chromatographic response peaks. The experiment was performed with changes in the diffusional properties of the eluent/sorbate/adsorbent system, such as feeding flow and temperature. The results clearly show the temperature influence in the toluene diffusivity.

Keywords: adsorption; diffusivity; liquid chromatography; zeolite Y.

1. Introdução

O estudo da difusão de hidrocarbonetos em sólidos porosos utilizando técnicas de medida experimentais se tornou uma condição prévia e necessária para o aperfeiçoamento dos processos de separação e purificação por adsorção. Este tipo de separação é baseado em uma combinação de efeitos envolvendo diferenças no equilíbrio de adsorção e coeficientes de difusão de espécies adsorvidas em meios adsorventes. Diferentes métodos têm sido aplicados, nos quais a difusividade é determinada a partir de medidas de resposta dinâmica do sorbato em colunas de adsorção. Dentre os principais métodos, encontram-se o gravimétrico (Sun et al., 1998), volumétrico (Nguyen et al., 1998), coluna de comprimento zero “ZLC” (Brandani, 1996) e cromatográfico (Schwanke et al., 2002; Choudhary and Mantri, 2000; Jama et al., 1997).

Com a finalidade de determinar a difusividade intracristalina do tolueno em zeólitas do tipo Y, o presente trabalho utiliza o método da cromatografia em pulso, o qual é amplamente utilizado nas análises de produtos derivados de petróleo e possui algumas vantagens como velocidade na análise e simplicidade em relação aos métodos convencionais. A difusividade intracristalina é governada pelo mecanismo de difusão configuracional, onde o diâmetro de poro do adsorvente é da mesma grandeza do diâmetro molecular do sorbato.

Para realização dos ensaios cromatográficos, foi utilizado um cromatógrafo líquido de alta eficiência, que promove a adsorção de líquidos em partículas pequenas e uniformes para gerar alta sensibilidade. Enquanto a solução percola sob alta pressão através da coluna, os componentes individuais da mistura migram em taxas de diferentes velocidades. Este fenômeno ocorre devido às diferentes interações que os componentes individuais da fase móvel apresentam com a fase estacionária. As medidas de resposta do sistema foram avaliadas através do método dos momentos, com variações na velocidade de percolação do sorbato e na temperatura do leito de adsorção.

Outro fator que requer atenção é a escolha do adsorvente. Uma variedade de zeólitas oferece a possibilidade de separação e purificação de compostos devido a sua alta atividade e seletividade, entretanto, estes adsorventes apresentam diferenças nas suas capacidades de adsorção. Por este diferencial utilizou-se zeólitas do tipo Y, as quais são usadas como adsorventes seletivos nos processos de separação e purificação de hidrocarbonetos por possuírem o tamanho dos poros estritamente regular, poros de dimensões moleculares que habilitam a separação seletiva, estabilidade térmica alta e a possibilidade de regenerar catalisadores desativados (Monteiro, 1995). A seletividade dos hidrocarbonetos pela zeólita Y ocorre por diferença de tamanho molecular, conduzindo assim, a um efeito de peneiramento molecular.

2. Método de Análise

Para a análise quantitativa de um pico cromatográfico, há várias técnicas alternativas que determinam os parâmetros comparando a solução matemática das equações fundamentais e os resultados experimentais. Uma destas técnicas é o método dos momentos, onde é feita a comparação das características da curva de eluição com as equações de momentos estatísticos.

O método cromatográfico baseia-se nas medidas de resposta de uma coluna cromatográfica, recheada com partículas adsorventes de tamanho conhecido, com variações na vazão e composição do líquido de arraste, obtidas por uma perturbação na concentração de entrada com a injeção de um sorbato.

Ruthven (1984) apresenta as Equações 1 e 2 que relacionam os parâmetros de adsorção do leito através dos momentos estatísticos dos pulsos de entrada e saída do sistema, gerados pela curva cromatográfica:

$$\mu = \frac{\int_0^{\infty} ct \, dt}{\int_0^{\infty} c \, dt} = \frac{L}{e^?} [e + (1 - e)K] \quad (1)$$

$$s^2 = \frac{\int_0^{\infty} c(t - \mu)^2 \, dt}{\int_0^{\infty} c \, dt} \quad (2)$$

Para um cromatograma resultante, o primeiro momento, μ , corresponde ao tempo de retenção do sorbato ao meio adsorvente, onde K , apresentado na Equação 1, é uma medida do equilíbrio de adsorção. O segundo momento, s^2 , que é resultado dos efeitos combinados de dispersão axial e das resistências à transferência de massa oferecidas pelos microporos e macroporos das partículas e camada limite, fornece informação sobre a difusão e é diretamente obtido pela largura do pico, ou variância (Schwanke et al., 2002).

A relação entre o primeiro e o segundo momento fornece a HETP, altura equivalente de pratos teóricos, como apresentado pela Equação 3:

$$HETP = \frac{s^2}{\mu^2} L = \frac{2D_L}{v} + \frac{2ev}{(1-e)} \cdot \frac{1}{KK_L} \left[1 + \frac{e}{(1-e)K} \right]^{-2} \quad (3)$$

As resistências oferecidas à transferência de massa na partícula do adsorvente, $1/KK_L$, são exercidas no filme líquido externo à partícula, nos macroporos e nos microporos do adsorvente, de acordo com a Equação 4:

$$\frac{1}{KK_L} = \frac{R_p}{3k_f} + \frac{R_p^2}{15e_p D_p} + \frac{r_c^2}{15KD_c} \quad (4)$$

De acordo com Gonçalves (2001), em temperaturas próximas a ambiente, D_p é maior que D_c e, portanto, $KD_c \ll e_p D_p$. Esta condição torna desprezível a resistência à transferência de massa nos macroporos. Outro fator é a predominância do volume de microporos na fração de vazios do adsorvente. Esta validação experimental é apresentada na subseção 3.2. Para um regime a baixos números de Reynolds, Ruthven (1984) apresenta o número de Sherwood através da Equação 5:

$$Sh \equiv \frac{2k_f R_p}{D_m} \quad (5)$$

De acordo com Boulicaut et al. (1998), o valor máximo para a resistência no filme externo, $R_p/3k_f$, pode ser estimado assumindo $Sh=2.0$. Desta forma, $k_f = D_m/R_p$. Substituindo k_f na Equação 4, obtém-se, para a resistência no filme externo, $R_p/3k_f = R_p^2/3D_m$.

Desde que, para um sistema líquido, K é de ordem unitária, a difusividade nos microporos substancialmente menor que a difusividade molecular e o raio do *pellet* próximo ao raio do cristal, a influência da resistência externa pode ser desprezada (Equação 6):

$$\frac{R_p^2}{3D_m} \ll \frac{r_c^2}{15KD_c} \quad (6)$$

Com estas considerações, o processo torna-se praticamente controlado pela difusividade intracristalina e a Equação 4 se reduz a Equação 7:

$$\frac{1}{KK_L} = \frac{r_c^2}{15KD_c} \quad (7)$$

3. Método Experimental

O experimento cromatográfico, baseado em introduzir um pulso de sorbato de volume V e duração de tempo μ na entrada do leito, é ilustrado na Figura 1. Em um sistema cromatográfico, o alargamento do pico de resposta é o resultado dos efeitos combinados de dispersão axial e resistências à transferência de massa, tanto no sorbato como nas partículas do meio poroso. Fica, portanto, difícil extrair valores seguros dos parâmetros de todos estes passos da forma de um único pico. Por esta razão, experimentos a diferentes velocidades da fase móvel (iso-octano) e diferentes temperaturas do leito adsorvente foram realizados.

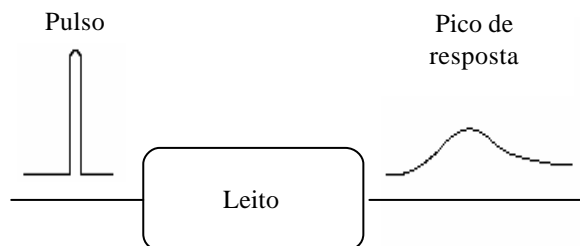


Figura 1 – Experimento cromatográfico

Para a realização dos ensaios experimentais, utilizou-se um cromatógrafo líquido de alta eficiência (HPLC) da marca CG composto de uma bomba modelo CG 480-E, conectado a um detector UV/Visível modelo CG 437-B. Junto ao sistema, acoplou-se um microcomputador que monitorava a resposta de saída da coluna cromatográfica através de um programa de aquisição de dados (DDS 1000 – Dani Data Station). O esquema experimental é ilustrado na Figura 2.

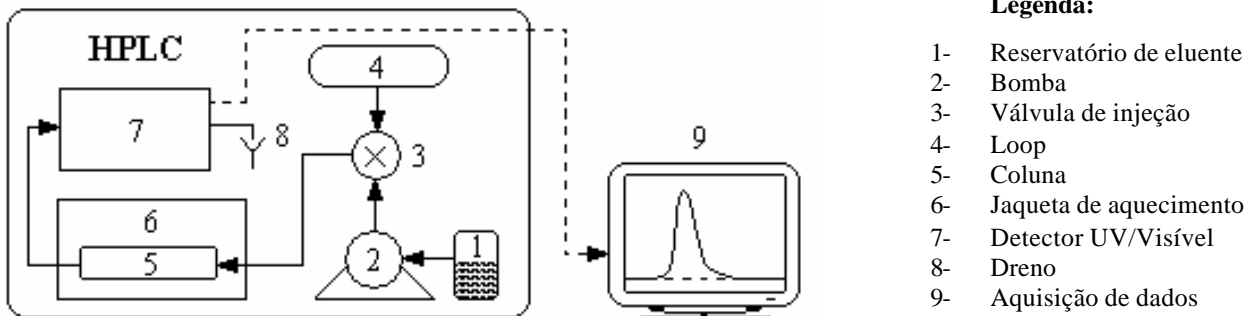


Figura 2 – Sistema cromatográfico

A coluna cromatográfica foi empacotada com *pellets* de zeólita do tipo Y comercial, gentilmente fornecidos pela COPENE. O diâmetro médio dos cristais zeolíticos foi obtido por microscopia eletrônica através de um Microscópio Eletrônico de Varredura, modelo XL 30 PHILIPS e o diâmetro médio dos *pellets*, obtido por meio de um micrômetro analógico com precisão de 0,01 mm. Anteriormente aos ensaios, fez-se um tratamento térmico da coluna empacotada para remoção de umidade, submetendo-a a um aquecimento de 350°C, à pressão atmosférica, por um período de 24 horas. As propriedades físicas da coluna e do adsorvente e as condições experimentais do sistema são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Propriedades físicas da coluna e condições experimentais de operação.

Diâmetro médio do pellet, d_p (mm)	0,51
Diâmetro médio do cristal zeolítico, d_c (mm)	$2,8 \times 10^{-3}$
Porosidade do leito, e_{leito}	0,396
Dimensões da coluna, $L \times d$ (mm)	100 x 4,5
Temperaturas de operação, T (°C)	30, 40
Vazões de alimentação, Q (mL.min ⁻¹)	0,25 – 0,75
Volume de injeção do sorbato, V (µL)	5,0
Massa de adsorvente empacotado, m_{TC} (g)	1,4626

3.1. Determinação do Volume Morto

O volume morto corresponde ao volume de líquido presente nas linhas do sistema que transportam a fase móvel do injetor ao detector, exceto a coluna. Através de sua determinação é possível saber o tempo real de retenção da amostra ao material adsorvente. Foram realizadas medidas do tempo de percolação nas linhas do sistema a diferentes vazões com remoção da coluna. A relação vazão/tempo de retenção forneceu um volume morto médio de 0,253 mL.

3.2. Determinação das Frações de Sólido, Microporos e Macroporos da Partícula

A partir da densidade real ($\rho_s = 2,7431 \text{ g / cm}^3$) e da densidade aparente ($\rho_{aparente} = 1,516 \text{ g / cm}^3$), determinou-se a fração de vazios do adsorvente zeolítico. A relação apresentou uma fração de vazios de 0,447, no entanto, esta fração é caracterizada por macroporos e microporos. A relação entre a densidade aparente e o volume específico de microporos, obtido por meio do analisador de superfícies Quantachrome Autosorb, fornece a fração de microporos no adsorvente (Equação 8):

$$e_{\text{microporos}} = J \cdot \rho_{ap} \quad (8)$$

A fração de macroporos pode então ser obtida pela Equação 9:

$$e_{\text{macroporos}} = e_p - e_{\text{microporos}} \quad (9)$$

A Tabela 2 apresenta os resultados alcançados para a fração de sólido, macroporos e microporos do adsorvente.

Tabela 2 – Fração de sólido, macroporos e microporos.

$\epsilon_{\text{sólido}}$	0,5530
$\epsilon_{\text{macroporos}}$	0,1362
$\epsilon_{\text{microporos}}$	0,3108
Total	1,0000

4. Resultados e Discussão

A Figura 3 apresenta as isotermas a 30 e 40°C. Através da Equação 1, graficando μ vs $L/\epsilon v$, determina-se a constante de equilíbrio de adsorção, K . O equilíbrio de adsorção ocorre devido ao contato entre o sorbato em fase fluida e o adsorvente sólido, a uma dada temperatura e pressão, estabelecendo uma relação de equilíbrio entre a quantidade de sorbato adsorvida no sólido e sua concentração no fluido. Observa-se na Figura 3 um alinhamento dos pontos graficados; esta linearidade aponta a constante de equilíbrio independente da velocidade do líquido.

A Figura 4 representa a cinética de adsorção do tolueno na zeólita Y. A determinação da difusividade intracristalina é determinada a partir da Equação 3, que relaciona a HETP com as resistências oferecidas à transferência de massa na partícula adsorvente. Nota-se que a transferência de massa do sorbato para o adsorvente é fortemente controlada pelo processo de difusão nos microporos devido ao diâmetro das moléculas dos adsorbatos. O diâmetro médio dos poros da zeólita Y é de aproximadamente 7,3 Å, enquanto que o tolueno possui um diâmetro crítico molecular de 5,8 Å.

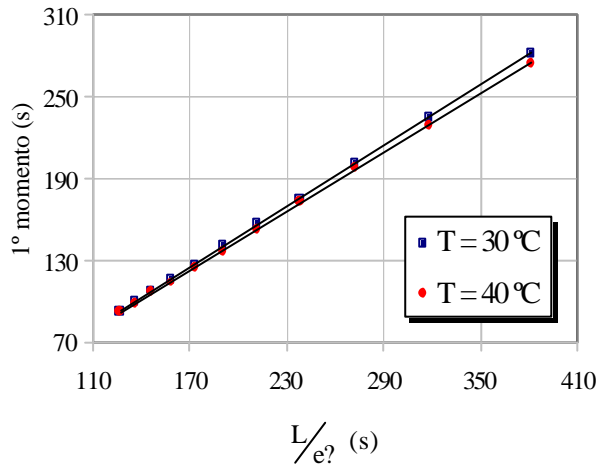


Figura 3 – 1º momento para o tolueno (5 μl).

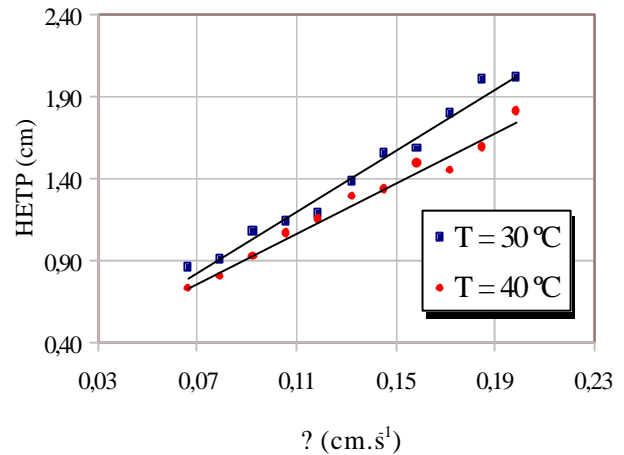


Figura 4 – HETP para o tolueno (5 μl).

A partir da Equação de vant Hoff, determina-se a energia de adsorção,

$$K = K_0 e^{\frac{-?U}{RT}} \quad (10)$$

A dependência da temperatura na difusividade intracristalina, as constantes de equilíbrio e a energia de adsorção são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Constante de equilíbrio, difusividade intracristalina e energia de adsorção.

$T, ^\circ\text{C}$	K (adimensional)	$D_c \times 10^{11}$ ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	$- ?U$ ($\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$)
30	0,577	6,96	1,33
40	0,536	8,45	

5. Conclusão

A difusão na zeólita ocorre devido aos saltos energéticos do sorbato pelos microporos, levando a um processo ativado dependente da temperatura. A elevação da temperatura provoca um aumento da difusividade intracristalina; a energia de adsorção negativa indica o processo de adsorção exotérmico.

A distribuição de tamanho dos poros é uma importante e fundamental propriedade na capacidade de adsorção do adsorvente, pois o tamanho dos poros determina a acessibilidade das moléculas de sorbato ao interior do adsorvente. Os canais dos cristais zeolíticos apresentam diâmetro próximo ao diâmetro crítico molecular dos sorbatos, criando um contato adstrito destas moléculas com os poros. Este contato sugere uma atuação dominante dos efeitos estéricos e interações de campo potencial entre os dois meios, com o controle do processo difusivo realizado pela difusão configuracional, na região dos microporos.

6. Nomenclatura

c	Concentração de sorbato na fase fluida, mol.cm ⁻³
D_c	Difusividade intracristalina, cm ² .s ⁻¹
D_L	Dispersão axial, cm ² .s ⁻¹
D_m	Difusividade molecular, cm ² .s ⁻¹
D_p	Difusividade intercristalina, cm ² .s ⁻¹
$HETP$	Altura equivalente de pratos teóricos, cm
K	Constante de equilíbrio adimensional
K_0	Fator pré-exponencial (eq. 10)
k_f	Coefficiente de transferência de massa no filme externo a partícula, cm.s ⁻¹
K_L	Coefficiente global de transferência de massa, cm.s ⁻¹
L	Comprimento da coluna, cm
r_c	Raio do cristal, cm
R_p	Raio do <i>pellet</i> , cm
Sh	Número de Sherwood ($\equiv 2k_fR_p/D_m$)
t	Tempo, s
U	Energia de adsorção, kcal.mol ⁻¹
e_{leito}	Porosidade do leito
e_p	Porosidade da partícula adsorvente
μ	Tempo de retenção, s
s^2	Variância do pico cromatográfico, s ²
$?$	Velocidade intersticial, cm.s ⁻¹

7. Agradecimentos

Este trabalho foi realizado com o apoio financeiro da Agência Nacional do Petróleo – ANP e da Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP, através do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás Natural – PRH09-ANP/MME/MCT.

8. Referências

- BOULICAUT, L., BRANDANI, S., RUTHVEN, D. M. Liquid phase sorption and diffusion of branched and cyclic hydrocarbons in silicalite. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 25, p. 81-93, 1998.
- BRANDANI, S., RUTHVEN, D. M. Analysis of ZLC desorption curves for gaseous systems. *Adsorption*, v. 2, p. 133-143, 1996.
- CHOUDHARY, V. R., MANTRI, K. Adsorption of aromatic hydrocarbons on highly siliceous MCM-41. *Langmuir*, v. 16, p. 7031-7037, 2000.
- GONÇALVES, C. V. *Difusão em Fase Líquida de Hidrocarbonetos em Zeólito Tipo Y*, Dissertação de Mestrado, UFC, Fortaleza, Ceará, Brasil, 2001.
- JAMA, M. A., DELMAS, M. P. F., RUTHVEN, D. M. Diffusion of linear and branched C₆ hydrocarbons in silicalite studied by the wall-coated capillary chromatographic method. *Zeolites*, v. 18, p. 200-204, 1997.
- MONTEIRO, J. L. F. Introdução a peneiras moleculares. 2º Curso Iberoamericano sobre Peneiras Moleculares, São Carlos, São Paulo, Brasil, p. 1-18, 1995.
- NGUYEN, C., SONWANE, C. G., BHATIA, S. K., DO, D. D. Adsorption of benzene and ethanol on MCM-41 material. *Langmuir*, v. 14, p. 4950-4952, 1998.
- RUTHVEN, D. M., *Principles of adsorption and adsorption processes*, John Wiley & Sons, 1984.
- SCHWANKE, R. O., SILVA, G. I., MALISKA, C. R., ULSON DE SOUZA, A. A. Medidas de difusividade em fase líquida de hidrocarbonetos aromáticos em zeólitas do tipo Y. Anais do IV Encontro Brasileiro sobre Adsorção – IV EBA – Rio de Janeiro, Brasil, 2002.
- SUN, M. S., SHAH, D. B., XU, H. H., TALU, O. Adsorption equilibria of C₁ to C₄ alkanes, CO₂, and SF₆ on silicalite. *J. Phys. Chem.*, v. 102, p. 1466-1473, 1998.