

# DETERMINAÇÃO DA DIFUSIVIDADE DO BENZENO EM ZEÓLITAS DO TIPO Y ATRAVÉS DO MÉTODO CROMATOGRÁFICO

R. O. Schwanke<sup>1</sup>, G. I. Silva<sup>2</sup>, C. R. Maliska<sup>3</sup>, A. A. Ulson de Souza<sup>4</sup>

1, 2, 4 - Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos – UFSC/CTC/ENQ

C.P. 476 – CEP 88040-900 – Florianópolis – SC

Fone: (048) 331-9448 – FAX: (048) 331-9687 – e-mail: [augusto@enq.ufsc.br](mailto:augusto@enq.ufsc.br)

3 - Departamento de Engenharia Mecânica UFSC/CTC/EMC/SINMEC

CEP 88040-900 – Florianópolis – SC

Fone: (048) 331-9562 – FAX: (048) 234-1519 – e-mail: [maliska@sinmec.ufsc.br](mailto:maliska@sinmec.ufsc.br)

**RESUMO** – A difusividade intracristalina do benzeno em pellets de zeólita do tipo Y à temperatura ambiente, utilizando metanol como eluente, foi determinada através da Cromatografia Líquida de Alta Eficiência. Os resultados analíticos foram tratados pelo Método da Cromatografia em Pulso e comparados com resultados experimentais oriundos da literatura. Verifica-se que a transferência de massa do sorbato para o adsorvente zeolítico é fortemente controlada pelo processo de difusão nos microporos devido ao tamanho crítico das moléculas do benzeno. O contato adstrito das moléculas com o poro estabelece a atuação dominante dos efeitos estéricos e interações de campo potencial entre os dois meios.

**PALAVRAS-CHAVE:** adsorção; difusividade; método cromatográfico; cromatografia líquida; zeólita Y.

**ABSTRACT** –The benzene intracrystalline diffusivities in Y-type zeolite pellets at room temperature, using methanol as eluent, has been obtained through High Performance Liquid Chromatography. The analytic results were evaluated by Pulse Chromatography and compared to experimental data from literature. It is verified that the sorbate mass transfer to the zeolitic adsorbent is strongly controlled by the diffusion process in the microporous due to the critical size of benzene molecules. The intense contact of the molecules with the pore establishes the dominant performance of the sterical effects and potential field interactions between both means.

## 1. INTRODUÇÃO

As zeólitas Y são formadas por cristais de alumínio silicato, com aspecto de um pó muito fino, caracterizadas pela presença de pequenos microporos dentro de seus cristais, sendo usadas como adsorventes seletivos nos processos de separação e purificação de hidrocarbonetos. São empregadas na separação 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. A seletividade dos hidrocarbonetos pela zeólita Y ocorre por diferença de tamanho molecular, conduzindo assim, a um efeito de peneiramento molecular. Fujikata et al. (1998) e Masuda et al. (1996) reportam estudos de difusão e adsorção em zeólitas do tipo Y.

Baseado na adsorção seletiva, o processo de separação utilizando a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência tem sido uma importante ferramenta de pesquisa. De acordo com Gonçalves (2001), o estudo

difusional em sólidos porosos, tais como os adsorventes e catalisadores, tem merecido considerável importância pela indústria petroquímica e do petróleo.

Com a finalidade de determinar a difusividade do benzeno em zeólitas do tipo Y, o presente trabalho utiliza o método da cromatografia em pulso. De acordo com Hufton et al. (1995), o método cromatográfico é utilizado para medidas de constantes de equilíbrio e difusividades intracristalinas a baixas concentrações de sorbato. Boulicaut et al. (1998) mostra a adoção do método para líquidos, permitindo previsões de equilíbrio de adsorção; Jacobson et al. (1984) faz estimativas de difusão líquida intraparticular.

## 2. MATERIAL E MÉTODO

Foram realizadas corridas experimentais à vazões entre 0,6 e 0,95 mL.min<sup>-1</sup>, aplicando pulsos de 5 µL de Benzeno (adsorbato) e utilizando-se o Metanol como fase móvel. Para estes fins, 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 modelo CG 437-B. Junto a este 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).

A coluna cromatográfica foi empacotada com pellets de zeólita do tipo Y comercial, a qual foi gentilmente fornecida pela COPENE. As características da coluna e do adsorbente são apresentados na Tabela 1. A zeólita foi termicamente tratada a pressão atmosférica e temperatura à 350° C durante 24 horas para remoção da umidade no interior das partículas e posterior climatização em dessecador.

O método cromatográfico baseia-se nas medidas de resposta de uma coluna cromatográfica, recheada com partículas adsorventes de tamanho conhecido, com variações na composição do líquido de arraste

obtidas por uma perturbação na concentração de entrada com a injeção de um adsorbato. Os parâmetros de adsorção do leito são obtidos através dos momentos estatísticos dos pulsos de entrada e saída do sistema. As respostas são analisadas em termos do primeiro e segundo momentos gerados pela curva cromatográfica, como mostra Ruthven (1984):

1º momento:

$$\mu = \frac{\int_0^{\infty} ctdt}{\int_0^{\infty} cdt} = \frac{L}{e} [e + (1-e)K] \quad (1)$$

2º momento

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

O segundo momento é relacionado com o número equivalente de pratos teóricos (HETP), mostrado na Equação 3:

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

onde as resistências oferecidas à transferência de massa na partícula do adsorbente, (1/KK<sub>L</sub>), são exercidas desde a fase líquida externa até nas regiões microporosas do adsorbente, de acordo com a Equação 4:

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

Tabela 1- Características da coluna cromatográfica e do adsorvente.

| Comprimento da coluna L (mm) | Diâmetro interno da coluna D <sub>i</sub> (mm) | Porosidade do leito e | Raio do cristal zeolítico r <sub>c</sub> (mm) | Raio do pellet zeolítico (mm) |
|------------------------------|--|-----------------------|---|-------------------------------|
| 100                          | 4,50   | 0,528                 | 1,25x10 <sup>-3</sup>                         | 0,255                         |

Como o processo é praticamente controlado pela difusividade intracristalina, as resistências à difusividade intraparticular e no filme externo à partícula tornam-se desprezíveis e a Equação 4 se reduz a:

$$\frac{1}{KK_L} = \frac{r_c^2}{15KD_c} \quad (5)$$

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 é apresentada a isoterma a 30° C. A constante de equilíbrio (K) foi determinada a partir da tangente à reta apresentada pela Figura 1, relacionada com a Equação (1), sendo apresentada na Tabela 2.

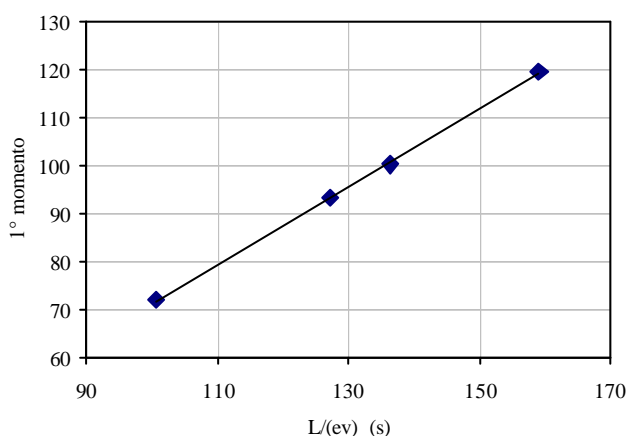


Figura 1 – 1º momento para o Benzeno (5µL).

De acordo com Boulicaut et al. (1998), para um sistema líquido, a constante de equilíbrio de adsorção (K) é geralmente de ordem unitária, podendo ser observada na Figura 1. Observa-se também um alinhamento dos pontos graficados. Esta linearidade aponta a constante de equilíbrio como independente da velocidade do líquido.

O gráfico da Figura 2 representa a cinética de adsorção do Benzeno na zeólita. A

partir da tangente à reta da Figura 2 e da Equação 5, foi calculada a difusividade intracristalina, apresentada na Tabela 2.

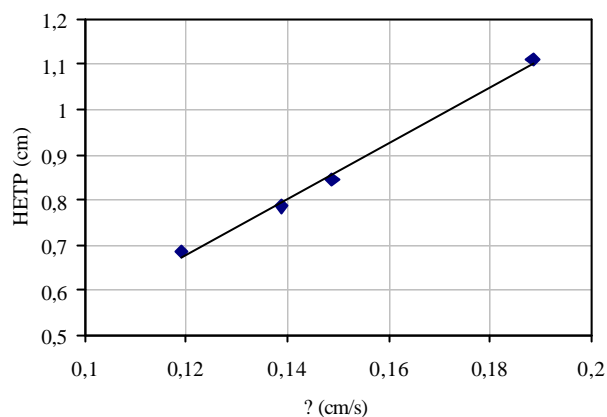


Figura 2 – HETP para o Benzeno (5µL).

Tabela 2 – Constante de equilíbrio e difusividade do Benzeno em zeólita Y

| Benzeno | K      | D x 10 <sup>10</sup> (cm <sup>2</sup> /s) |
|---------|--------|---|
| 30° C   | 0,8104 | 2,07                                      |

Verifica-se que a transferência de massa do sorbato para o adsorvente zeolítico é fortemente controlada pelo processo de difusão nos microporos devido ao tamanho crítico das moléculas do benzeno. O diâmetro médio dos poros da zeólita Y é de aproximadamente 7,3 Å, enquanto que o Benzeno possui um diâmetro crítico molecular de 5,8 Å.

### 4. CONCLUSÃO

O método cromatográfico apresenta bons resultados para espécies com difusão rápida. O resultado da difusividade intracristalina, obtido no presente trabalho, apresenta boa concordância com os dados da literatura. Comparado a valores na fase vapor (Tabela 3), verifica-se que o Benzeno apresenta menor difusividade em fase líquida.

Tabela 3 – Comparação da Difusividade do Benzeno.

| Sorbato | Zeólita  | Fase    | $D \times 10^{11}$<br>( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) | T<br>(K) | Referência              |
|---------|----------|---------|---|----------|-------------------------|
| Benzeno | Silicato | Vapor   | 200   | 390      | Rees and Shen (1993)    |
| Benzeno | Y        | Vapor   | 210   | 673      | Masuda et al. (1996)    |
| Benzeno | MFI      | Vapor   | 400   | 373      | Song and Rees (2000)    |
| Benzeno | H-ZSM-5  | Líquido | 3,09  | 308      | Choudhary et al. (1997) |
| Benzeno | Y        | Líquido | 20,7  | 303      | Presente trabalho       |

## 5. 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.

## 6. BIBLIOGRAFIA

- 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.
- CHOUDHARY, V. R.; NAYAK, V. S.; CHOUDHARY, T. V. Single-Component Sorption/Diffusion of Cyclic Compounds from Their Bulk Liquid Phase in H-ZSM-5 Zeolite, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 36, p. 1812-1818, 1997.
- FUJIKATA, Y.; MASUDA, T.; IKEDA, H.; HASHIMOTO, K. Measurement of the Diffusivities Within MFI- and Y-Type Zeolite Catalysts in Adsorption and Desorption Processes, *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 21, p. 679-686, 1998.
- GONÇALVES, C. V. Difusão em Fase Líquida de Hidrocarbonetos em Zeólito Tipo Y, Dissertação de Mestrado, UFC, Fortaleza, Ceará, Brasil, 2001.
- HUFTON, J. R.; RUTHVEN, D. M.; DANNER R. P. Adsorption and Diffusion of Hydrocarbons in Silicalite at Very Low Concentration: Effect of Defect Sites, *Microporous Materials*, v. 5, p. 39-52, 1995.
- JACOBSON, J.; FRENZ, J; HORVÀTH, Cs. Measurement of Adsorption Isotherms by Liquid Chromatography, *J. Chromatog.*, v. 316, p. 53-68, 1984.
- MASUDA, T.; FUKADA, K.; FUJIKATA, Y.; IKEDA, H.; HASHIMOTO, K. Measurement and Prediction of the Diffusivity of Y-Type Zeolite, *Chem. Eng. Sci.*, v. 51, p. 1879-1888, 1996.
- REES, L. V. C.; SHEN, D. Characterization of Microporous Sorbents by Frequency-Response Methods, *Gas Separation & Purification*, v. 7, p. 83-89, 1993.
- RUTHVEN, D. M. *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, John Wiley & Sons, New York, 1984, 433p.
- SONG, L.; REES, V. C. Adsorption and Diffusion of Cyclic Hydrocarbon in MFI-Type Zeolites Studied by Gravimetric and Frequency-Response Techniques, *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 35-36, p. 301-314, 2000.