

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
CURSO PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**ESTUDOS DO EQUILÍBRIO E CINÉTICA DE ADSORÇÃO  
DE AROMÁTICOS EM ZEOLITOS, UTILIZANDO O  
MÉTODO GRAVIMÉTRICO**

VERÔNICA EVANGELISTA DE LIMA

CAMPINA GRANDE - PARAÍBA

ABRIL - 1996

**ESTUDOS DO EQUILÍBRIO E CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE  
AROMÁTICOS EM ZEOLITOS, UTILIZANDO O  
MÉTODO GRAVIMÉTRICO.**

VERÔNICA EVANGELISTA DE LIMA

*Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado  
em Engenharia Química da Universidade  
Federal da Paraíba, em cumprimento às  
exigências para obtenção do Grau de Mestre.*

**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO : OPERAÇÕES E PROCESSOS**

**ORIENTADOR : Prof. D. Sc. ODELSIA LEONOR SÁNCHEZ DE ALSINA**

**CO-ORIENTADOR: Prof. Ph. D. CÉLIO LOUREIRO CAVALCANTE JÚNIOR**

**CAMPINA GRANDE**

**1996**

À

**Antônia da Silva Medrado (“Vozinha”)**



L732e Lima, Veronica Evangelista de.  
Estudos do equilibrio e cinetica de adsorcao de aromaticos em zeolitos, utilizando o metodo gravimetrico / Veronica Evangelista de Lima. - Campina Grande, 1996.  
107 f. : il. color.

Dissertacao (Mestrado em Engenharia Quimica) - Universidade Federal da Paraiba, Centro de Ciencias e Tecnologia.

1. Adsorcao Seletiva - Zeolitos. 2. Separacao do Isomero do Xileno. 3. Purificacao. 4. Zeolitos. 5. Dissertacao. I. Alsina, Odelsia Leonor Sanchez de, Profa. D. Sc. II. Cavalcante Junior, Celio Loureiro, Prof. Ph. D. III. Universidade Federal da Paraiba - Campina Grande (PB). IV. Titulo

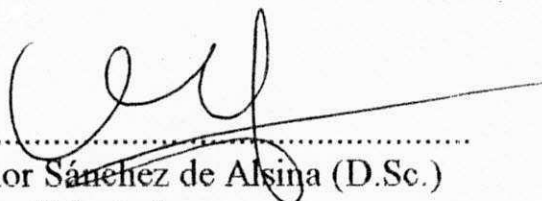
CDU 544.723(043)



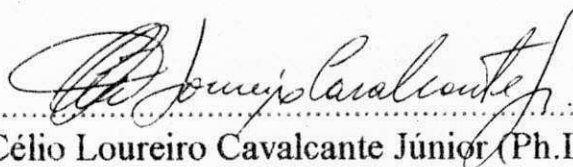
**ESTUDOS DE EQUILÍBRIO E CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE  
AROMÁTICOS EM ZEOLITOS, UTILIZANDO O MÉTODO-  
GRAVIMÉTRICO**

VERÔNICA EVANGELISTA DE LIMA

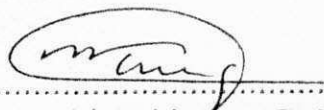
DISSERTAÇÃO APROVADA EM .....16..... / .....04..... / 1996



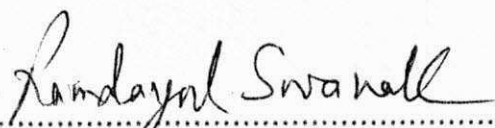
.....  
Odelsia Leonor Sánchez de Alsina (D.Sc.)  
Orientadora



.....  
Célio Loureiro Cavalcante Júnior (Ph.D.)  
Co-orientador



.....  
Satoshi Tobinaga (D.Sc.)  
Examinador



.....  
Ramdayal Swarnakar (Ph. D.)  
Examinador

## AGRADECIMENTOS

---

Ao único Deus, “ em quem estão escondidos todos os tesouros da sabedoria e da ciência.” (Col. 2:3);

À minha família pela compreensão , apoio e ânimo nos momentos difíceis;

À professora Odelsia L. S. Alsina , pela orientação e disponibilidade indispensáveis para realização deste trabalho;

Ao professor Célio L. Cavalcante Jr. pelas funções de pai, psicólogo, conselheiro sentimental e amigo de todas as horas;

Ao G.P.S.A. (Grupo de Pesquisas em separação por Adsorção) pela generosa acolhida e pelos bons momentos de convivência;

Aos amigos cearenses, especialmente ao Reginaldo e à Irla, companheiros nas situações mais difíceis que já vivenciei;

Ao professor Swarnakar pelas proveitosas horas de discussão e atenção que sempre se dispôs a dedicar;

Aos professores Nagel Alves e Hélio pela ajuda na parte computacional;

Aos colegas de mestrado: Osvaldo, Wilton, Cilene e Itamar , co-participantes das aflições dos créditos;

As amigas Thalma e Josilene que, na necessidade, se fizeram presentes;

À coordenação de Pós-graduação na pessoa do professor Kepler Borges e às secretárias Maria José Bezerra Cavalcanti e Maricé Pereira da Silva;

À COPENE (Companhia Petroquímica do Nordeste), por apoiar financeiramente este trabalho;

Ao CNPq, órgão financiador do projeto de pesquisa;

Ao Departamento de Química orgânica e Inorgânica da UFC (Universidade Federal do Ceará), que gentilmente cedeu suas dependências e a microbalança para o desenvolvimento da parte experimental.

## RESUMO

---

A adsorção tem se apresentado como uma alternativa promissora aos processos convencionais de separação, atendendo às exigências atuais de alta eficiência e baixos custos energéticos e ambientais. O maior interesse da indústria petroquímica está na separação e purificação dos isômeros do xileno, utilizando a adsorção seletiva sobre zeólitos. O processo ocorre em fase líquida, a altas temperaturas, e normalmente emprega um dessorvente (atualmente, paradietilbenzeno) para auxiliar a separação. Neste trabalho, foram realizados estudos do equilíbrio termodinâmico e da cinética de adsorção do *orto*-xileno, *para*-xileno, tolueno e paradietilbenzeno em pellets de zeólito Y comercial, nas temperaturas de 150 a 210 °C. Os experimentos foram conduzidos em fase gasosa, utilizando o método gravimétrico. Nos estudos de equilíbrio, foram obtidas isotermas de formato retangular, que foram ajustadas ao modelo da isoterma de Langmuir. Às mesmas temperaturas, o tolueno apresentou maior capacidade de adsorção pelo sólido, seguido por *para*-xileno, *orto*-xileno e paradietilbenzeno. Foi verificado também que, para todos os adsorbatos estudados, o aumento da temperatura reduz a capacidade de retenção. Quanto à cinética de adsorção, as curvas apresentadas na forma “uptake” indicaram o aumento da velocidade de difusão com o acréscimo da temperatura. Dois modelos difusionais (para transporte no microporo e “Shrinking Core”) foram aplicados aos dados experimentais, entretanto os resultados apontaram um mecanismo de transporte mais complexo, envolvendo a combinação de resistências associadas aos macroporos e microporos. Adicionalmente, realizaram-se ensaios preliminares para a adsorção dos xilenos em peneira molecular AlPO<sub>4</sub>-11 à temperatura de 60 °C, cujos resultados revelam a seletividade de equilíbrio para o *orto*-xileno e seletividade cinética para o *para*-xileno.



## ABSTRACT

---

Adsorption has been a promising alternative to replace conventional separation process because it presents high efficiency and low energetic/environmental cost. The biggest petrochemical industrial interest is to separate and purificate xylene isomer using selective adsorption over type Y zeolites. The separation process occurs in liquid phase at high temperatures and generally utilizes a desorbent to improve the separation (nowadays, *para*-diethylbenzene). In this work, studies of thermodynamic equilibrium and adsorption kinetics were accomplished for *orto*-xylene, *para*-xylene, toluene and *para*-diethylbenzene over commercial Y zeolites pellets. The experimental data were obtained in gas phase by gravimetric method in temperatures between 150-210°C. In the study of thermodynamic equilibrium, rectangular shape isotherms were obtained and adjusted by Langmuir model. At the same temperature, toluene showed the highest adsorption capacity, followed by *para*-xylene, *orto*-xylene and *para*-diethylbenzene. It was also observed that the increase of temperature reduces the sorbate retention for all substances studied. About adsorption kinetics, the uptake curves denoted that the diffusion rate rises when temperature increases. Two diffusional models (for micropore diffusion control and shrinking core) were proposed in order to predict the experimental behavior. Nevertheless the results pointed a more complex transport mechanism, probably involving the simultaneous effects of micropore and macropore resistences. In addition, preliminary experiments were made using xylenes over AlPO<sub>4</sub>-11 molecular sieve at 60°C. The results revealed the existence of equilibrium selectivity for *orto*-xylene and kinetic selectivity for *para*-xylene.

## SIMBOLOGIA

---

A	Parâmetro da equação 2.3
a	Atividade
b	Parâmetro do modelo de isoterma de Langmuir [ $\text{mmHg}^{-1}$ ]
$b_0$	Parâmetro do modelo de isoterma de Fowler
$c^*$	Concentração de moléculas marcadas
c	Concentração do adsorbato na fase fluida
$c_0, c_\infty$	Valor inicial e final de c
$D$	Difusividade intrínseca
$D_b$	Coefficiente de dispersão axial no leito
$D_c$	Difusividade Fickiana
$D_o$	Difusividade Corrigida
$\Delta G$	Energia livre de Gibbs
$\Delta H$	Entalpia de Adsorção [kcal/mol]
$K_0$	Fator pré-exponencial da equação 2.2
$k_f$	Coefficiente de difusão no filme externo
K	Constante de Henry
$K_p$	Constante adimensional de adsorção baseada no pellet
$k_{sb}$	Coefficiente de transferência de massa devido à barreiras de superfície
L	Comprimento de uma coluna cromatográfica [m]
$m_s$	Massa do sólido após tratamento térmico [mg]
$m(t)$	Massa da amostra no tempo t [mg]
$m_t$	Quantidade adsorvida no tempo t (= $m(t) - m_s$ ) [mg]
$m_\infty^A$	Massa da amostra no equilíbrio [mg]
$m_\infty$	Quantidade adsorvida no equilíbrio (= $m_\infty^A - m_s$ ) [mg]

n	Parâmetro da equação 2.3
P	Pressão [mmHg]
P <sub>s</sub>	Pressão de saturação [mmHg]
P <sub>n</sub>	Definido na equação 3.2
q	Concentração da fase adsorvida [mmol/g ou % g / g = $\frac{g_{\text{sorbato}}}{100 g_{\text{sorvente}}}$ ]
q <sub>0</sub>	Concentração da fase adsorvida no tempo zero [mmol/g]
q(t)	Concentração da fase adsorvida no tempo t [mmol/g]
q <sub>s</sub>	Concentração da fase adsorvida na saturação [mmol/g]
q <sub>s</sub> <sup>*</sup>	Limite de saturação da monocamada completa [mmol/g]
q <sub>∞</sub>	Concentração da fase adsorvida no equilíbrio [mmol/g]
R	Constante dos gases ideais [atm.cm <sup>3</sup> /mol.K]
R <sub>f</sub>	Raio do núcleo isento de adsorbato [cm]
R <sub>p</sub>	Raio do pélete [cm]
r <sub>c</sub>	Raio do cristal zeolítico [μm]
r <sup>2</sup>	Deslocamento médio quadrático
T	Temperatura [°C]
t	Tempo [min]
V <sub>g</sub>	Volume sorbato [cm <sup>3</sup> ]
V <sub>s</sub>	Volume do cristal do adsorvente [cm <sup>3</sup> ]
v <sub>i</sub>	Velocidade intersticial do gás [cm/min]
v <sub>s</sub>	Velocidade superficial do gás [cm/min]

### Letras gregas

α	Definido na equação 3.1
δ	Variância do pico de resposta
γ	Fração de aproximação do equilíbrio
θ	Fração de cobertura = q/q <sub>s</sub>
ε <sub>b</sub>	Porosidade do leito
ε <sub>p</sub>	Porosidade dos péletes
μ	Potencial químico
μ <sub>m</sub>	Tempo de retenção médio



## SUMÁRIO

---

<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	i
<b>RESUMO</b> .....	ii
<b>ABSTRACT</b> .....	iii
<b>SIMBOLOGIA</b> .....	iv
<b>CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO</b> .....	1
1.1 - OBJETIVOS DESTE TRABALHO.....	3
<b>CAPÍTULO 2 - FUNDAMENTOS DA ADSORÇÃO</b> .....	4
2.1 - ADSORVENTES.....	6
2.1.1 - Zeólitos.....	06
2.2 - SELETIVIDADE.....	08
2.3 - EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO.....	09
2.3.1 - Lei de Henry.....	10
2.3.2 - Isoterma de Freundlich.....	11
2.3.3 - Isoterma de Langmuir .....	11
2.3.4 - Isoterma de B.E.T. ....	13
2.3.5 - Isoterma de Fowler.....	14
2.4 - CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	15
2.4.1 - Modelo para difusão no microporo.....	16
2.4.2 - Modelo para difusão no macroporo com equilíbrio irreversível..	18

<b>CAPÍTULO 3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>20</b>
3.1 - DETERMINAÇÃO DAS DIFUSIVIDADES EM ZEOLITOS.....	20
3.1.1 - Determinação da Difusividade Transportiva.....	22
<i>O método gravimétrico.....</i>	22
<i>O método volumétrico .....</i>	22
<i>O método cromatográfico .....</i>	24
<i>O método ZLC .....</i>	25
<i>A técnica da membrana .....</i>	27
3.1.2 - Determinação da Difusividade Intrínseca ( $D$ ).....	28
"Tracer Exchange" .....	28
<i>Ressonância Magnética Nuclear (NMR) .....</i>	28
3.2 - SEPARAÇÃO DOS XILENOS POR ADSORÇÃO.....	29
3.2.1 - Trabalhos Experimentais.....	31
<b>CAPÍTULO 4 - MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>36</b>
4.1 - PRODUTOS QUÍMICOS.....	36
4.2 - PENEIRA MOLECULAR.....	36
4.3 - EQUIPAMENTOS UTILIZADOS.....	38
4.4 - DESCRIÇÃO DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	40
4.5 - TRATAMENTO DOS RESULTADOS.....	42
4.6 - REPRODUTIBILIDADE.....	43
<b>CAPÍTULO 5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>44</b>
5.1 - EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO EM ZEOLITO Y.....	44
5.1.1 - Ajuste ao Modelo da Isoterma de Langmuir.....	45
5.1.2 - Capacidade de Adsorção.....	51



5.2 - CINÉTICA DE ADSORÇÃO EM ZEOLITO Y.....	57
5.2.1 - Curvas de “uptake”.....	57
5.2.2 - Efeito da temperatura sobre a cinética de adsorção.....	60
5.2.3 - Seletividade cinética.....	61
5.3 - MODELAGEM CINÉTICA.....	62
5.3.1 - Aplicação do modelo para controle difusional no microporo.....	62
5.3.2 - Aplicação do modelo “Shrinking Core” .....	64
5.3.3 - Comentário sobre os modelos difusionais .....	65
5.4 - ADSORÇÃO EM $AlPO_4-11$ .....	66
<b>CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES.....</b>	<b>70</b>
6.1 - ADSORÇÃO EM ZEOLITO Y.....	70
6.2 - ADSORÇÃO EM $AlPO_4-11$ .....	71
<b>CAPÍTULO 7 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>73</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>74</b>
<b>APÊNDICE A</b>	
A.I - Pressão de Vapor dos Componentes Puros.....	82
A.II - Teoria da Propagação de Erros.....	83
A.III - Adimensionalização da Constante de Equilíbrio (K).....	85
<b>APÊNDICE B - Resultados Experimentais de Equilíbrio.....</b>	<b>86</b>
<b>APÊNDICE C - Resultados Experimentais da Cinética de Adsorção.....</b>	<b>93</b>

## INDICE DE FIGURAS

---

- Figura 2.1 - a) Representação das forças atuantes sobre as partículas de um sólido; b) interação entre as moléculas de um fluido e a superfície sólida; [Cardoso,1987].
- Figura 2.2 - Equação de Langmuir linearizada segundo as equações 2.6 e 2.7, respectivamente
- Figura 2.3 - Classificação das isotermas de adsorção física segundo B.E.T.
- Figura 2.4 - Representação das diversas resistências à transferência de massa em um pellet adsorvente [RUTHVEN, 1984].
- Figura 2.5 - Diagrama esquemático, mostrando a forma dos perfis de concentração para a adsorção através de pellets sob condições de controle difusional no macroporo [KÄRGER & RUTHVEN, 1992].
- Figura 3.1 - Sistema para determinações da difusividade pelo método volumétrico [POST, M.F.M., 1991].
- Figura 3.2 - Sistema para determinações da difusividade pelo método ZLC [POST, M.F.M., 1991].
- Figura 3.3 - Sistema para determinação da difusividade pelo método da membrana [POST, M.F.M., 1991].
- Figura 3.4 - Representação do processo Parex, mostrando o sistema do leito móvel simulado [JOHNSON et al., 1988].
- Figura 4.1 - Representação esquemática da estrutura cristalina do zeolito Y [RUTHVEN, 1984].
- Figura 4.2 - Configuração estrutural da peneira molecular  $AlPO_4-11$ .
- Figura 4.3 - Representação ilustrativa do aparato experimental.
- Figura 4.4 - Etapas do procedimento experimental.
- Figura 4.5 - Teste da reprodutibilidade dos resultados realizado com o tolueno, apresentando os erros percentuais em relação ao valor médio.
- Figura 5.1 - Equilíbrio de adsorção do orto-xileno em zeolito Y.; a) Curvas experimentais; b) Regressão segundo o modelo de Langmuir.

- Figura 5.2 - Equilíbrio de adsorção do para-xileno em zeolito Y. a) Curvas experimentais; b) Regressão segundo o modelo de Langmuir.
- Figura 5.3 - Equilíbrio de adsorção do tolueno em zeolito Y. a) Curvas experimentais; b) Regressão segundo o modelo de Langmuir.
- Figura 5.4 - Equilíbrio de adsorção do paradietilbenzeno em zeolito Y. a) Curvas experimentais; b) Regressão segundo o modelo de Langmuir.
- Figura 5.5 - Aplicação da relação de vant'Hoff para o *para*-xileno.
- Figura 5.6 - Isotermas de equilíbrio de adsorção dos adsorbatos a 150 °C.
- Figura 5.7 - Isotermas de equilíbrio de adsorção dos adsorbatos a 180 °C.
- Figura 5.8 - Isotermas de equilíbrio de adsorção dos adsorbatos a 210 °C.
- Figura 5.9 - Variação do limite de saturação com a temperatura para o orto-xileno.
- Figura 5.10 - Variação do limite de saturação com a temperatura para o para-xileno.
- Figura 5.11 - Variação do limite de saturação com a temperatura para o tolueno.
- Figura 5.12 - Variação do limite de saturação com a temperatura para o PDEB.
- Figura 5.13 - Comparação das curvas "uptake" para o orto-xileno ( $P_s = 1,483\text{mmHg}$ ).
- Figura 5.14 - Comparação das curvas "uptake" para o para-xileno ( $P_s = 1,998\text{mmHg}$ ).
- Figura 5.15 - Comparação das curvas "uptake" para o Tolueno ( $P_s = 6,985\text{ mmHg}$ ).
- Figura 5.16 - Comparação das curvas "uptake" para o PDEB ( $P_s = 0,217\text{ mmHg}$ ).
- Figura 5.17 - Curvas "uptake" para a adsorção do *orto*-xileno ( $c = 0,20\%$  molar) e *para*-xileno ( $0,26\%$  molar) a 150 °C.
- Figura 5.18 - Curvas "uptake" para a adsorção do *orto*-xileno( $c = 0,20\%$  molar) e *para*-xileno ( $0,26\%$  molar) a 180 °C.

- Figura 5.19 - Comparação entre as difusividades intracristalinas determinadas neste trabalho e as reportadas por Goddard & Ruthven (1986) para o *orto*-xileno em cristais de *faujasita* natural ( $r_c = 125 \mu\text{m}$ ).
- Figura 5.20 - Aplicação do modelo "Shrinking Core" aos resultados do *orto*-xileno à temperatura de  $150^\circ\text{C}$ .
- Figura 5.21 - Isotermas de equilíbrio de adsorção dos xilenos em  $\text{AlPO}_4\text{-11}$  a  $60^\circ\text{C}$ . a) curvas experimentais; b) ajuste segundo o modelo de Langmuir.
- Figura 5.22 - Cinética de adsorção do *orto*-xileno ( $c = 0,20\%$  molar) e *para*-xileno ( $c = 0,26\%$  molar) a  $60^\circ\text{C}$ .
- Figura 5.23 - Configurações de empacotamento dos xilenos nos canais da peneira molecular  $\text{AlPO}_4\text{-n}$ . a) molécula do *orto*-xileno; b) molécula do *para*-xileno [CHIANG et al., 1991].

## ÍNDICE DE TABELAS

---

- Tabela 1.1 - Produtos derivados dos isômeros do xileno [SANTACESARIA et al., 1982a].
- Tabela 1.2 - Volatilidades dos isômeros do xileno [RUTHVEN, 1984].
- Tabela 2.1 - Características da fisissorção e da quimissorção (RUTHVEN, 1991).
- Tabela 2.2 - Algumas aplicações industriais dos zeolitos [RUTHVEN, 1991].
- Tabela 2.3 - Diâmetro cinético de várias moléculas, segundo o potencial de Lennard-Jones [BRECK, 1984].
- Tabela 4.1 - Características do Zeolito Y [NEVES, 1995].
- Tabela 4.2 - Características da peneira molecular  $AlPO_4-11$  [ARAÚJO, 1995].
- Tabela 5.1 - Faixa de concentração utilizada na fase gás.
- Tabela 5.2 - Parâmetros do equilíbrio de adsorção de aromáticos em pellets de zeolito Y.
- Tabela 5.3 - Valores reportados para a capacidade de adsorção em função da temperatura.
- Tabela 5.4 - Coeficientes de difusão e erros produzidos pela utilização do modelo difusional do microporo ao sistema de aromáticos em pellets de zeolito Y.
- Tabela 5.5 - Parâmetros do modelo de Langmuir aplicado à adsorção de xilenos em peneira molecular  $AlPO_4-11$ .
- Tabela A-1** Pressões de vapor do adsorbato às temperaturas utilizadas neste trabalho.
- Tabela B-1** - Dados experimentais do equilíbrio de adsorção do *orto*-xileno e *para*-xileno em zeolito Y a 150 °C.
- Tabela B-2** - Dados experimentais do equilíbrio de adsorção do tolueno e para-dietilbenzeno em zeolito Y a 150 °C.



**Tabela B-3** - Dados experimentais do equilíbrio de adsorção do *orto*-xileno e *para*-xileno em zeolito Y a 180 °C.

**Tabela B-4** - Dados experimentais do equilíbrio de adsorção do tolueno e paradietilbenzeno em zeolito Y a 180 °C.

**Tabela B-5** - Dados experimentais do equilíbrio de adsorção do *orto*-xileno e *para*-xileno em zeolito Y a 210 °C.

**Tabela B-6** - Dados experimentais do equilíbrio de adsorção do tolueno e paradietilbenzeno em zeolito Y a 210 °C.

**Tabela B-7** - Dados experimentais do equilíbrio de adsorção do *orto*-xileno e *para*-xileno em peneira molecular AlPO<sub>4</sub>-11 a 60 °C.

**Tabela B-8** - Teste de reprodutibilidade realizado com o tolueno.

**Tabela C-1** - Dados experimentais da cinética de adsorção do *orto*-xileno em pellets de zeolito Y comercial.

**Tabela C-2** - Dados experimentais da cinética de adsorção do *para*-xileno em pellets de zeolito Y comercial.

**Tabela C-3** - Dados experimentais da cinética de adsorção do tolueno em pellets de zeolito Y comercial.

**Tabela C-4** - Dados experimentais da cinética de adsorção do paradietilbenzeno em pellets de zeolito Y comercial.

**Tabela C-5** - Dados experimentais da cinética de adsorção do *para*-xileno e *orto*-xileno em pellets de zeolito Y comercial.

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

---

Ao se falar em separação de misturas nos seus constituintes, a idéia mais imediata é de um processo por destilação. Não é sem motivos, pois a destilação cobre uma ampla faixa de aplicações nas indústrias química e petrolífera.

Nas últimas décadas, entretanto, a necessidade de processos com alta eficiência energética e baixo custo ambiental desviou a atenção para métodos não convencionais de separação. Sob estes aspectos, a Adsorção tem se mostrado uma alternativa promissora, atendendo às situações nas quais as técnicas tradicionais (como a destilação) são ineficientes ou não podem ser aplicadas, por exemplo, na separação de produtos a elevado grau de pureza e na recuperação de isômeros com volatilidades relativas muito próximas à unidade.

Um caso de grande interesse na indústria petroquímica é a separação e purificação dos isômeros do xileno das correntes de  $C_8$  aromáticos. O objetivo principal é a recuperação do *para*-xileno, insumo básico para a obtenção de filamentos têxteis e fibras industriais de alta demanda; dos outros isômeros derivam produtos de menor valor comercial (Tabela 1.1).

Até a década de 70, separar cada um dos isômeros a elevado grau de pureza representava um problema para a indústria petroquímica. Com o uso da destilação impossibilitado pela proximidade das volatilidades (Tabela 1.2), as unidades industriais empregavam ou a cristalização fracionada ou a extração com solvente, ambas alternativas de custo elevado. Atualmente, o processo por adsorção seletiva em zeólitos substituiu com vantagem as técnicas tradicionais por combinar baixos custos, alta eficiência e elevada pureza dos produtos resultantes.

Tabela 1.1 - Produtos derivados dos isômeros do xileno  
[SANTACESARIA et al., 1982a].

ISÔMERO	PRODUTO DERIVADO
<i>para</i> -xileno	Ácido tereftálico (TPA) Polietilenotereftalato (PET) Polibutilenotereftalato (PBT)
<i>meta</i> -xileno	Ácido isoftálico
<i>Orto</i> -xileno	Anidrido ftálico
Etilbenzeno	Estireno

Tabela 1.2 - Volatilidades dos isômeros do xileno [RUTHVEN, 1984].

	Temperatura de ebulição ( °C)	Volatilidade Relativa
etilbenzeno	136,2	1,056
<i>para</i> -xileno	138.4	1,000
<i>meta</i> -xileno	139.1	0,981
<i>orto</i> -xileno	144.4	0,855



## 1.1 - OBJETIVOS DESTE TRABALHO

Embora muitos estudos sobre a separação dos isômeros do xileno por adsorção já tenham sido feitos, o projeto e otimização das unidades industriais esbarram na necessidade de conhecimento dos fatores fundamentais do processo, sob condições próximas às reais. É objetivo deste trabalho, analisar, através de uma microbalança de alta precisão, os parâmetros do equilíbrio e cinética da adsorção monocomponente em fase gasosa de dois sistemas :

- aromáticos em pellets de zeolito Y comercial, na faixa de 150 a 210 °C e
- aromáticos em cristais de peneira molecular  $\text{AlPO}_4\text{-11}$  a 60 °C.

## CAPÍTULO 2

### FUNDAMENTOS DA ADSORÇÃO

Adsorção é o termo usado para descrever a propriedade observada nos sólidos de reter e guardar seletivamente uma, ou mais de uma, entre as espécies contidas numa fase fluida livre (gasosa ou líquida) [PERRY & CHILTON, 1980]. O fenômeno é espontâneo e geralmente exotérmico (termodinamicamente,  $\Delta G < 0$ ,  $\Delta H < 0$ ). Decorre de forças superficiais em desequilíbrio, cuja resultante (R) está direcionada para o interior do sistema, provocando um excesso de energia na superfície do sólido que acaba por atrair alguma molécula do fluido ao redor (figura 2.1). A intensidade dessa interação, quantificada pela entalpia ( $\Delta H$ ), será maior quanto mais exotérmica for a adsorção.

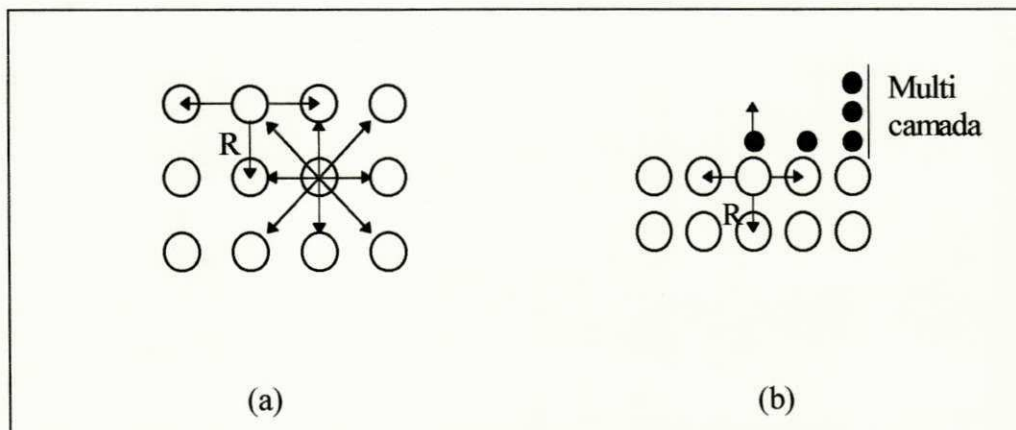


Figura 2.1 - a) Representação das forças atuantes sobre as partículas de um sólido; b) interação entre as moléculas de um fluido e a superfície sólida; [Cardoso,1987].

Segundo a natureza das forças envolvidas, são diferenciados dois tipos de adsorção: física, ou fisissorção, e química, ou quimissorção.

A adsorção física caracteriza-se por forças atrativas relativamente fracas, principalmente interações de van der Waals, ocorre a baixas temperaturas com possibilidade de formação de multicamada de moléculas na fase adsorvida. Geralmente, é reversível. Em decorrência das altas capacidades de retenção alcançadas com a multicamada e a facilidade de recuperação do adsorvente, a fisissorção é empregada na maioria dos processos de separação e purificação por adsorção.

Na quimissorção, as forças de interação são equivalentes às de uma reação química, comparativamente mais fortes e mais específicas que as da fisissorção. A adesão das moléculas fluidas acontece em monocamada e são necessárias elevadas temperaturas para vencer a energia de ativação. Sua principal aplicação é na catálise heterogênea. As principais diferenças entre os dois tipos de adsorção estão sumarizadas na tabela 2.1.

Tabela 2.1- Características da fisissorção e da quimissorção (RUTHVEN, 1991).

CARACTERÍSTICA	FISSORÇÃO	QUIMISSORÇÃO
Calor de adsorção ( $\Delta H$ )	Baixo*	Alto**
Especificidade	Não específica	Altamente específica
Cobertura	Mono ou multicamada, sem dissociação da espécie adsorvida	Monocamada, há possibilidade de dissociação
Forças de adsorção	Sem transferência de elétrons, embora possa ocorrer polarização	Há transferências de elétrons, conduzindo a uma ligação química com a superfície
Reversibilidade	Rápida, não ativada, reversível	Ativada, pode ser lenta e irreversível

\* 2 ou 3 vezes menor que o calor latente de vaporização.

\*\* 2 ou 3 vezes maior que o calor latente de vaporização.

## 2.1 - ADSORVENTES

Adsorventes são substâncias naturais ou sintéticas cuja superfície interna dos poros é acessível à interação entre a fase sólida e o fluido [PERRY & CHILTON, 1980]. Nas aplicações industriais, exige-se do adsorvente alta seletividade, estabilidade térmica, resistência mecânica e, essencialmente, elevada capacidade de adsorção para promover a separação desejada de forma econômica. Grandes capacidades de adsorção são alcançadas em materiais com extensa área superficial (área externa + área dos poros), geralmente microporosos, nos quais o diâmetro dos poros está na ordem de poucos Angstroms.

Os primeiros adsorventes microporosos utilizados foram a sílica gel, a alumina ativada e o carvão ativado, embora a grande variação no tamanho dos poros limitasse o seu desempenho e aplicações [RUTHVEN, 1984]. Microporos com tamanhos bem definidos só foram conseguidos com o desenvolvimento dos zeólitos sintéticos, comercializados a partir da década de 50. Hoje, segundo RUTHVEN (1988), os zeólitos sintéticos respondem a mais de 90 % do mercado consumidor de adsorventes.

### 2.1.1 - Zeólitos

Descobertos em 1756 pelo mineralogista A. F. Cronstedt, os zeólitos foram assim denominados por liberarem certa quantidade de calor quando em contato com a água [DAVIS, 1991]. O termo origina-se de duas palavras gregas: “zeo” (ferver) e “lithos” (pedra).

Estruturalmente, zeólitos são polímeros inorgânicos complexos, cristalinos, formados por tetraedros com  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$  montados em diversos arranjos regulares através de átomos de oxigênio compartilhados. O arranjo estrutural formado possui canais, ou espaços vazios interconectados que são ocupados pelos cátions (tipicamente, metais alcalinos, alcalino terrosos e próton  $\text{H}^+$ ) e moléculas de água. A água pode ser removida reversivelmente, geralmente pela aplicação controlada de calor, sem afetar a estrutura cristalina [RUTHVEN (1988); DAVIS, (1991)].

São conhecidas aproximadamente 80 estruturas zeolíticas, naturais e sintéticas [MEIER & OLSON, 1992], nas quais o diâmetro dos microporos varia de 3 a 12 Å, determinado pela estrutura dos cristais e o tamanho dos cátions nas cavidades.

As aplicações dos zeolitos são inúmeras, vão dos usos industriais mais comuns (Tabela 2.2) aos empregos mais recentes como a purificação de proteínas e biomoléculas em geral [VAN DER WIEL & WESSELINGH, 1988], suplementação alimentar de animais e melhoramento dos solos [MOSCOU, 1991]. Essa ampla aceitação se deve especialmente às propriedades de :

- microporosidade, com poros uniformes sem distribuição de diâmetros, que permite alta seletividade baseada no tamanho das moléculas (efeito peneira molecular);
- capacidade de troca iônica;
- habilidade de desenvolver acidez interna;
- alta estabilidade térmica.

Tabela 2.2 - Algumas aplicações industriais dos zeolitos [RUTHVEN, 1991].

<b>Tipo</b>	<b>Cátion</b>	<b>Diâmetro efetivo do poro (Å)</b>	<b>Aplicações</b>
4A	Na <sup>+</sup>	3.8	Remoção de CO <sub>2</sub> do gás natural.
5A	Ca <sup>2+</sup>	4.4	Separação de n-parafinas Separação do ar (O <sub>2</sub> )
3A	K <sup>+</sup>	2.9	Secagem de gases
13X	Na <sup>+</sup>	8.4	Separação do ar (O <sub>2</sub> )
10X	Ca <sup>2+</sup>	8.0	Remoção de mercaptanas
SrBaX	Sr <sup>2+</sup> , Ba <sup>2+</sup>	8.0	Separação de C <sub>8</sub> aromáticos
KY	K <sup>+</sup>	8.0	Separação de C <sub>8</sub> aromáticos
ZSM-5	-	6.0	Separação de C <sub>8</sub> aromáticos
Silicalita	Na <sup>+</sup>	6.0	Remoção de orgânicos da água

Mais recentemente, em 1982, outra classe de sólidos microporosos foi descoberta, quando Wilson reportou a primeira síntese de peneira molecular com estrutura alumino-fosfatada, genericamente  $AlPO_4-n$ , [WILSON et al., 1982]. Desde então, pelo menos 27 estruturas diferentes foram sintetizadas [HAAG, 1994], de interesse principal para a catálise seletiva [BILBA et al. (1994); EHRHARDT et al., (1994)], embora algumas pesquisas sugiram a utilização também nos processos de separação [BARTHOMEUF & MALLMANN (1990); CHIANG et al. (1991); MCCULLEN et al. (1993)].

## 2.2 - SELETIVIDADE

Seletividade é a propriedade pela qual o adsorvente manifesta elevada afinidade por um componente, entre outros de uma mistura, adsorvendo-o preferencialmente. Na adsorção física, essa preferência é evidenciada por diferenças na velocidade de difusão (seletividade cinética) ou na capacidade de adsorção (seletividade de equilíbrio) das espécies.

A maioria dos processos de separação baseia-se na seletividade de equilíbrio. A seletividade cinética, é geralmente significativa nos adsorventes tipo peneira molecular porque o diâmetro do poro se aproxima do diâmetro das moléculas em difusão, logo, pequenas mudanças na geometria e na dimensão crítica das moléculas podem resultar em grandes variações na taxa de difusão [HAAG, 1994]. A Tabela 2.3 lista os diâmetros críticos e cinéticos de várias moléculas, baseados nas relações potenciais de Lennard-Jones. O diâmetro cinético ou diâmetro de colisão é distância intermolecular de maior aproximação entre duas moléculas; o diâmetro crítico, por sua vez, corresponde ao diâmetro da mínima seção transversal apresentada pela molécula, conforme define BRECK (1984).

Tabela 2.3 - Diâmetro cinético de várias moléculas, segundo o potencial de Lennard-Jones [BRECK, 1984].

Substância	Diâmetro Cinético (Å)	Diâmetro Crítico (Å)
He	2,60	3,0
NH3	2,60	-
H2O	2,65	-
H2	2,89	3,24
O2	3,46	4,02
N2	3,64	4,09
Benzeno	5,85	6,7
Etilbenzeno	5,85	-
<i>Para</i> -xileno	5,85 <sup>a</sup>	6,7 <sup>b</sup>
<i>Meta</i> -xileno	6,80 <sup>a</sup>	7,4 <sup>b</sup>
<i>Orto</i> -xileno	6,80 <sup>a</sup>	7,4 <sup>b</sup>
Tolueno	5,80 <sup>c</sup>	6,7 <sup>b</sup>
Paradietilbenzeno	6,90 <sup>c</sup>	-

<sup>a</sup> Fonte: [SHAH & LIOU, 1984].

<sup>b</sup> Fonte: [CHIANG et al., 1991].

<sup>c</sup> Valores calculados pelo método de Wilke-Lee [REID et al., 1987].

Observa-se que moléculas tipo amônia e hidrogênio passam com facilidade através dos poros de praticamente todos os tipos de peneira molecular; na situação extrema, uma espécie ou uma classe de compostos pode ser completamente excluída dos microporos de determinado adsorvente, tornando a separação altamente seletiva.

As altas seletividades verificadas nos zeolitos são resultado direto da uniformidade da estrutura microporosa em associação com o efeito de peneira molecular e a utilização de sítios iônicos.

### 2.3 - EQUILÍBRIO EM ADSORÇÃO

Experimentalmente, a ausência de variações nas concentrações das fases fluida e adsorvida configura o equilíbrio em adsorção. Os dados são reportados

normalmente em forma de isotermas, específicas para cada sistema sorbato/sorvente. Das informações das isotermas de equilíbrio, pode-se estimar a quantidade aproximada de adsorvente necessária para um dado processo e, conseqüentemente, o tamanho do equipamento requerido para a operação de adsorção [CAVALCANTE Jr., 1993].

Diversos modelos matemáticos tentam descrever o equilíbrio de adsorção à temperatura constante em termo das composições das fases fluida e sólida. Algumas das expressões mais comumente usadas são resumidas a seguir. Para uma revisão mais detalhada sobre isotermas de equilíbrio, recomenda-se RUTHVEN (1984) e CARDOSO, (1987).

### 2.3.1 - Lei de Henry

Para a adsorção física numa superfície homogênea, em concentrações suficientemente baixas, a isoterma de equilíbrio pode ser aproximada por uma relação linear do tipo:

$$q = K \cdot c \quad (2.1)$$

A constante de Henry (K) é simplesmente uma constante de equilíbrio termodinâmico, relacionada com a temperatura pela relação de van't Hoff:

$$\lim_{c \rightarrow 0} \left( \frac{\partial q}{\partial c} \right)_T \equiv K = K_0 \cdot e^{-\Delta U_0/RT} \quad (2.2)$$

Fisicamente, a lei de Henry corresponde à situação na qual a fase adsorvida está tão diluída que não há competição na superfície dos sítios nem interações significantes entre as moléculas adsorvidas [ RUTHVEN, 1991].



### 2.3.2 - Isoterma de Freundlich

Freundlich, em 1907, estudando a adsorção sobre alguns sistemas, propôs que os dados de equilíbrio fossem ajustados segundo a relação:

$$q = A \cdot c^{1/n} \quad (2.3)$$

Trata-se de uma equação empírica, sem nenhum embasamento teórico, mas bastante usada nos trabalhos de adsorção pela simplicidade e facilidade na determinação das constantes. Sua utilização está limitada a uma estreita faixa de concentrações e não segue a Lei de Henry para baixas concentrações.

### 2.3.3 - Isoterma de Langmuir

Langmuir foi o primeiro a formular uma teoria quantitativa fenomenológica para a adsorção, em 1916. O modelo baseia-se nas seguintes suposições:

- Há um número fixo de sítios no sólido disponíveis para a adsorção;
- Todos os sítios são igualmente energéticos, portanto possuem a mesma entalpia de adsorção;
- Cada sítio retém somente uma molécula do adsorbato (monocamada);
- As moléculas adsorvidas em sítos vizinhos não interagem entre si.

Partindo da condição de equilíbrio dinâmico, onde as taxas de adsorção e dessorção são iguais, Langmuir deduziu a expressão para a fase gasosa:

$$\frac{q}{q_s} = \frac{b \cdot P}{1 + b \cdot P} \quad (2.4)$$

A constante de Langmuir (b), relaciona-se diretamente com a constante de Henry (K), da forma :

$$K = b \cdot q_s \quad (2.5)$$

Como resultado,  $b$  ( $= K/q_s$ ) diminui com a temperatura, em concordância com a equação de van't Hoff (equação 2.2). O parâmetro  $q_s$  representa a máxima capacidade de retenção do adsorvente, indicativo da formação da monocamada completa ou do total preenchimento dos microporos no sólido adsorvente.

Os valores de  $b$  e  $q_s$  do modelo de Langmuir são determinados através da reorganização da equação 2.4 para a forma linear:

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_s} + \frac{1}{b \cdot q_s} \cdot \frac{1}{P} \quad (2.6)$$

alternativamente,

$$\frac{P}{q} = \frac{1}{b \cdot q_s} + \frac{P}{q_s} \quad (2.7)$$

É evidente que o gráfico de  $1/q$  contra  $1/P$  ou  $P/q$  versus  $P$  será uma linha reta cuja inclinação e interseção fornecem os valores de  $b$  e  $q_s$  (figura 2.2).

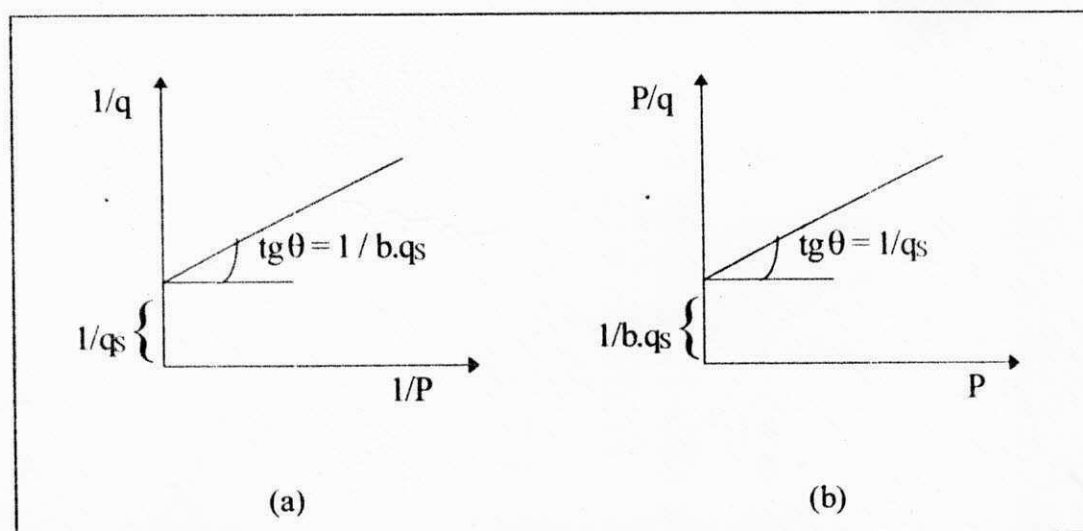


Figura 2.2 - Equação de Langmuir linearizada segundo as equações 2.6 e 2.7, respectivamente.

Embora desenvolvido originalmente para a quimissorção, o modelo de Langmuir tem sido largamente utilizado para a adsorção física em sólidos microporosos, particularmente em fase gasosa. As restrições mais sérias ao uso dessa isoterma se devem às três últimas suposições. A heterogeneidade energética das superfícies reais pode conduzir a discrepâncias entre a teoria e os resultados experimentais, levando à determinação de parâmetros sem significado físico [RUTHVEN (1984); RUDZINSKI et al. (1995)].

### 2.3.3 - Isotherma de B.E.T.

Em 1938, Brunauer, Emmett e Teller analisaram de forma abrangente as isotermas de fisissorção, classificando-as em 5 tipos característicos (figura 2.3). Adsorventes microporosos apresentam, geralmente, isotermas do tipo I.

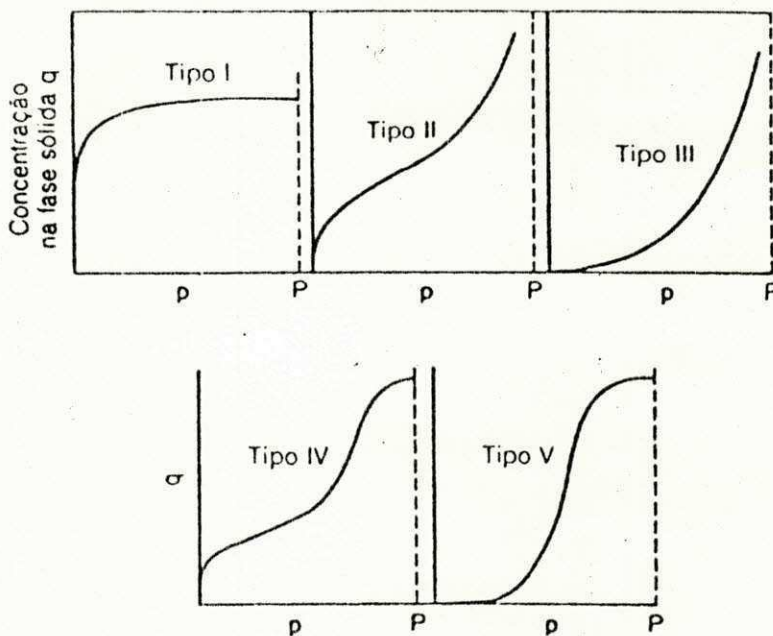


Figura 2.3 - Classificação das isotermas de adsorção física segundo B.E.T.

Brunauer, Emmett e Teller desenvolveram um modelo baseado no modelo de Langmuir, mas com considerações próprias para a fisissorção:

- havendo formação da multicamada, as moléculas adsorvidas na primeira camada podem servir como sítio para a adsorção das moléculas subsequentes;
- a entalpia de adsorção da primeira camada é própria para cada sistema; a partir da 2ª camada, as entalpias de adsorção são iguais e possuem o valor do calor de condensação do gás.

Dessas considerações e da teoria cinética dos gases, deriva a isoterma de B.E.T. :

$$\frac{q}{q_s^*} = \frac{1}{1 - \frac{P}{P_s}} - \frac{1}{1 + \frac{(a - 1) \cdot P}{P_s}} \quad (2.8)$$

onde  $q_s^*$  representa a capacidade de adsorção da monocamada,  $P$  é a pressão total do sistema e  $P_s$ , a pressão de saturação do componente puro.

A equação 2.8 pode representar as isotermas de adsorção física dos tipos I, II e III, dependendo do valor da constante 'a'. O principal emprego do modelo de B.E.T. é na definição da área específica de sólidos, derivada da informação sobre a capacidade da monocamada, utilizando gases inertes como sorbatos (He, Ar, N<sub>2</sub>).

### 2.3.4 - Isotherma de Fowler

Para um único componente, a isoterma de Fowler é:

$$K = b_0 \cdot \exp(-x\theta) = \frac{1}{c} \cdot \frac{\theta}{1 - \theta}, \quad \text{onde } \theta = \frac{q}{q_s} \quad (2.9)$$

Neste caso, o calor de adsorção decresce linearmente com o grau de cobertura ( $\theta$ ). Embora represente uma melhoria em comparação às hipóteses de Langmuir, essa é uma

consideração fraca, visto que o calor de adsorção depende da fração de cobertura de maneira mais complexa [SANTACESARIA et al., 1982a].

## 2.4 - CINÉTICA DE ADSORÇÃO

O procedimento mais comum na prática de medidas cinéticas consiste no acompanhamento com o tempo da transferência de massa da fase fluida para o interior do sólido adsorvente. Tipicamente, os resultados são apresentados na forma de uma curva "uptake" experimental.

Se o material adsorvente for composto por pellets, diversos fenômenos de resistência difusional podem estar relacionados à transferência de massa (figura 2.4) :

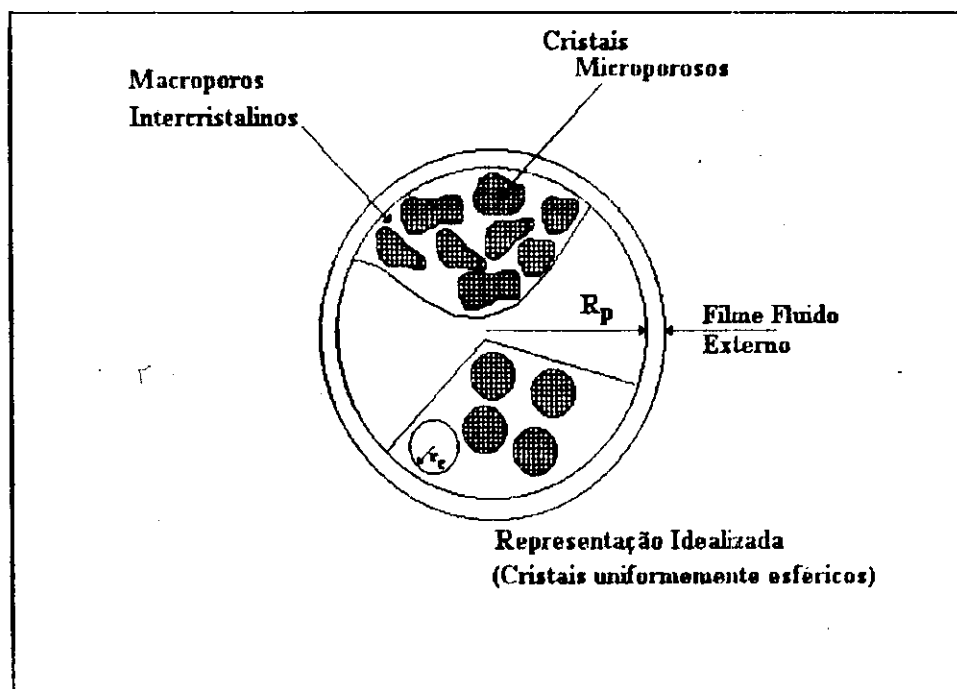


Figura 2.4 - Representação das diversas resistências à transferência de massa em um pellet adsorvente [RUTHVEN, 1984].

- resistência difusional no microporo, associada aos cristais individuais;
- resistência difusional no macroporo, decorrente da passagem através dos poros extracristalinos;

- resistência do filme fluido externo, formada pelo aparecimento de uma camada limite laminar ao redor da partícula, onde o transporte só ocorre por difusão molecular. Sua relevância depende das condições hidrodinâmicas.

Dependendo do sistema e das condições, a velocidade de adsorção pode ser resultante de uma resistência dominante ou consequência da combinação das várias resistências.

KÄRGER & RUTHVEN (1992) listam vários modelos para a cinética de adsorção em zeólitos, considerando as possibilidades de etapa controladora no microporo, etapa controladora no macroporo e o efeito combinado macroporo/microporo. Os modelos utilizados neste trabalho são apresentados nas seções a seguir.

#### 2.4.1 - Modelo para difusão no microporo

O caso mais simples a ser considerado é o de um único cristal zeolítico (hipotético), esférico e isotrópico de raio  $r_c$ , ou um conjunto de cristais esféricos do mesmo tamanho, expostos a uma mudança na concentração do sorbato, ou pressão, na superfície externa da partícula no tempo zero. A transferência de calor, relativa à adsorção, é considerada suficientemente rápida de forma que os gradientes de temperatura são desprezíveis.

O transporte pode ser descrito pela equação da difusão (2ª Lei de Fick), escrita em coordenadas esféricas :

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 D_c \cdot \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (2.10)$$

Se a curva de "uptake" é medida a partir de mudanças diferenciais na concentração da fase adsorvida e/ou os estudos são restritos ao regime de Henry, a

difusividade intracristalina pode ser considerada constante. Tendo como condições de contorno:

$$t \leq 0, \quad c = c_0, \quad q = q_0 \quad (\text{independente de } r) \quad (2.11a)$$

$$t \geq 0, \quad c = c_\infty, \quad q(r_c, t) \rightarrow q_\infty \quad (2.11b)$$

$$t \rightarrow \infty, \quad c = c_\infty, \quad q(r, t) \rightarrow q_\infty \quad (2.11c)$$

$$\left. \frac{\partial q}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad \text{para todo } t \quad (2.11d)$$

a solução da equação ( 2.10) é dada pela expressão [CRANK, 1975] :

$$\bar{\gamma} = \frac{\bar{q}(t) - q_0}{q_\infty - q_0} = \frac{m_t}{m_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \cdot \exp\left(\frac{-n^2 \pi^2 D_c t}{r_c^2}\right) \quad (2.12)$$

onde  $\bar{q}(t)$  é a concentração média do sorbato através do cristal zeolítico como uma função do tempo;  $m_t / m_\infty = \bar{\gamma}$  é a fração de aproximação do equilíbrio.

Para tempos curtos e  $\bar{\gamma} < 0.3$  a curva "uptake" pode ser representada pela expressão simplificada [RUTHVEN, 1984]:

$$\frac{m_t}{m_\infty} = \frac{6}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{D_c}{r_c^2} \right)^{1/2} \sqrt{t} \quad (2.13)$$

Um gráfico de  $\bar{\gamma}$  versus  $t^{1/2}$ , produz uma linha reta que passa pela origem. Conhecendo-se  $r_c$ , a difusividade pode ser avaliada diretamente a partir da inclinação.

Para tempos maiores, onde  $\bar{\gamma} \geq 0,7$  a equação (2.12) converge mais rapidamente, portanto, os termos mais altos do somatório podem ser desprezados. Mantendo somente o primeiro termo, a expressão matemática resultante é:

$$\ln \left( 1 - \frac{m_t}{m_\infty} \right) = \ln \frac{6}{\pi^2} - \frac{\pi^2 D_c t}{r_c^2} \quad (2.14)$$

O gráfico de  $\ln (1-\gamma)$  contra  $t$ , tende, em tempos longos, a uma reta cuja inclinação  $(\pi^2 \cdot D_c) / r_c^2$  fornece o valor da difusividade. Na região intermediária ( $0.3 < \bar{\gamma} < 0.7$ ) é necessário utilizar a solução completa para a curva "uptake".

A discussão anterior, apesar de se reportar a cristais zeolíticos esféricos e isotrópicos, pode, em princípio, ser estendida a cristais não isotrópicos de qualquer forma particular. Nos sistemas reais, entretanto, a presença de distribuições de tamanho e forma dos cristais zeolíticos influencia substancialmente a cinética de "uptake", particularmente em longos períodos de sorção. Os cálculos da difusividade, normalmente, são feitos na região inicial da curva, para tempos curtos, em geral menos suscetível aos efeitos térmicos e de distribuição do tamanho das partículas adsorventes, porém mais influenciados pelo mecanismo de transporte nos macroporos quando se utiliza pellets ou agregados de cristais.

#### 2.4.2 - Modelo para difusão no macroporo com equilíbrio irreversível

Num pellet macroporoso, mesmo que a maior capacidade de adsorção esteja nos microporos, é possível que a difusão extracristalina ofereça a principal resistência à transferência de massa.

No modelo "shrinking core" imagina-se que a adsorção ocorre primeiro na superfície externa da partícula, movendo-se em seguida, na direção do centro do sólido, onde haverá uma região ainda isenta de adsorbato. Neste caso, existirá em qualquer instante um núcleo do material (raio  $R_f$ ) livre do adsorbato, o qual diminui em tamanho durante a adsorção (ver figura 2.5).



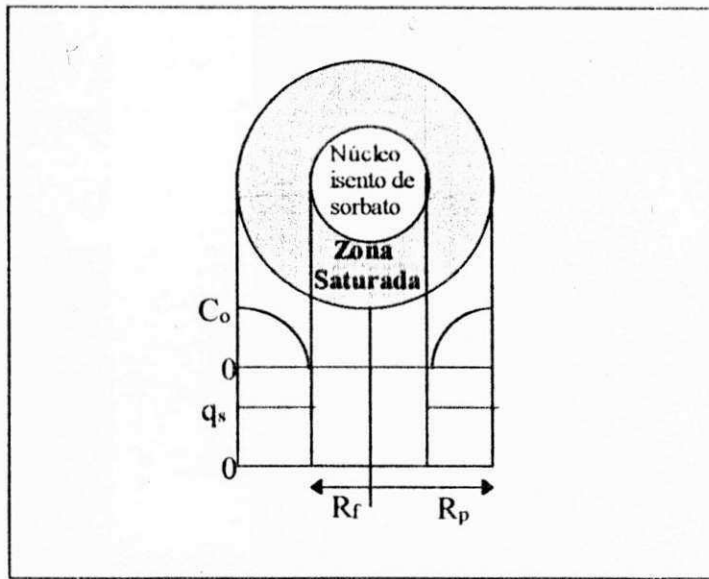


Figura 2.5 - Diagrama esquemático, mostrando a forma dos perfis de concentração para a adsorção através de pellets sob condições de controle difusional no macroporo [KÄRGER & RUTHVEN, 1992].

Considerando que:

- a isoterma de equilíbrio se aproxima da forma retangular ou irreversível à concentração de saturação;
- a concentração através dos cristais é uniforme (difusão intracristalina rápida) e está em equilíbrio com a concentração do sorbato no macroporo;
- a adsorção ocorre inteiramente na frente de choque ( $R = R_f$ );
- em  $R_p > R > R_f$  o fluxo através dos poros é constante,

deduz-se o modelo para a cinética de adsorção :

$$1 - \frac{m_t}{m_\infty} = \left\{ \frac{1}{2} + \cos \left[ \frac{\pi}{3} + \frac{1}{3} \cos^{-1}(1 - 12 \tau) \right] \right\}^3 \quad (0 < \tau < 1/6) \quad (2.15)$$

onde:

$$\tau = \frac{\epsilon_p \cdot D_p}{R_p^2} \cdot \frac{c_0 \cdot t}{q_s} \quad (2.16)$$

## CAPÍTULO 3

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

Por difusão intracristalina, entende-se a migração das moléculas adsorvidas através dos microporos, no interior dos cristais, o que pode representar um fator limitante da velocidade de adsorção e, portanto, influenciar adversamente a eficiência de um particular processo. Por outro lado, a limitação da mobilidade de determinado tipo de molécula em relação a outro, através do espaço intracristalino, pode ser útil na separação e catálise seletivas. Todos os fatores citados anteriormente justificam a procura nos últimos trinta anos pelo desenvolvimento de métodos confiáveis para determinação da migração intracristalina de uma grande variedade de sorbatos em zeolitos. Os métodos mais utilizados atualmente são abordados sucintamente nas próximas seções.

Estão também reportados neste capítulo os tópicos relativos ao histórico da separação dos xilenos por adsorção e ao levantamento dos principais trabalhos experimentais realizados para a adsorção em peneira molecular.

#### 3.1 - DETERMINAÇÃO DAS DIFUSIVIDADES EM ZEOLITOS

Há três aspectos distintos, mas relacionados, no estudo da difusão: a investigação do processo elementar a nível molecular, o estudo da difusão intrínseca e a medição da difusividade transportiva. Tem-se aplicado uma grande variedade de técnicas experimentais para cada classe de medidas, todas amplamente reportadas na literatura [POST (1991); KÄRGER & RUTHVEN (1992); REES (1994); BÜLOW E MICKE (1995)].

No estudo dos processos elementares da difusão, Ressonância Magnética Nuclear (NMR) e dispersão de neutrons (Quase Elastic Neutron Scattering-QENS) têm sido aplicados com sucesso para medição do movimento das moléculas individuais. Presume-se, pelo menos em princípio, que medições com dispersão da luz também sejam possíveis [KÄRGER & RUTHVEN (1992); REES (1994)]

Com o método, pode-se obter informações concernentes ao arranjo espacial das moléculas individuais e a taxa na qual as posições e orientações das moléculas estão mudando. O movimento molecular pode ser acompanhado sob distâncias que variam de poucos Angstroms até a faixa de nanômetros. Esse intervalo, porém, não é suficiente para abranger o estudo de todos os processos de difusão.

As medidas de difusividade intrínseca são feitas sob condições de equilíbrio total. Resultam da determinação do deslocamento médio quadrático de um número amplo de moléculas num certo intervalo de tempo ou da observação da taxa de mudança de uma certa fração de moléculas isotopicamente marcadas. O método mais utilizado para esse objetivo é o NMR-PFG (Pulsed Field Gradient). Este permite medidas sobre distâncias na faixa de micrômetros e tem a grande vantagem de fornecer diretamente o deslocamento quadrático médio num dado intervalo de tempo, o qual pode ser considerado uma medida direta da difusividade intrínseca.

As medições da difusividade transportiva podem ser feitas sob estado permanente ou sob condições transientes. Em qualquer caso, exige-se um ambiente de não equilíbrio, visto ser essencial um gradiente de concentração.

O método a regime permanente envolve medidas do fluxo através de uma membrana submetida a um gradiente de concentração constante durante o experimento. Ao contrário, sob condições transientes, o gradiente de concentração e os fluxos variam continuamente durante a experiência.

O intervalo de técnicas transientes é maior e inclui medições diretas de taxas de "uptake" e métodos indiretos como os cromatográficos.

### **3.1.1 - Determinação da Difusividade Transportiva**

#### ***O método gravimétrico***

O método gravimétrico consiste em submeter uma amostra de zeólitos a uma determinada pressão do sorbato, constante durante o experimento, e observar a mudança no peso do adsorvente com o tempo, usando um sistema de microbalança de alta precisão. Antes da corrida experimental a amostra é tratada a elevadas temperaturas, por 5 a 20 horas. Normalmente, o sistema funciona a alto vácuo, entretanto aplicações do método sem o sistema de vácuo foram reportadas recentemente [CHOUDHARY et al., 1995].

A constante de tempo difusional ( $D_e/r_c^2$ ) e, conseqüentemente, a difusividade pode ser determinada igualando as curvas "uptake" experimentais com a solução transiente apropriada da equação da difusão (detalhada na seção 2.4.1). Os efeitos da transferência de calor podem ser minimizados pelo uso de partículas adsorventes suficientemente grandes e o efeito das não linearidades podem ser eliminados mantendo uma variação de concentração diferencial pequena. O tamanho das amostras é tipicamente da ordem de 10 a 30 mg, ou menor.

Além da simplicidade, o método gravimétrico apresenta a grande vantagem da determinação paralela das isotermas de equilíbrio e das difusividades, calculadas a partir de medidas precisas da variação de peso de uma amostra do adsorvente, quando submetida a um diferencial de concentração na fase fluida.

#### ***O método volumétrico***

No método volumétrico são acompanhadas as curvas de adsorção ou dessorção para uma pequena amostra de zeólitos submetida a um ambiente contendo o adsorbato. A pressão é mantida constante durante o experimento usando uma bureta de gás para variar o volume do sistema à medida que a sorção progride. Logo, à pressão constante, a mudança no volume do sistema corresponde diretamente à quantidade de sorbato adsorvido. O progresso em direção ao equilíbrio pode ser acompanhado diretamente.

Uma alternativa à técnica anterior é a utilização de um recipiente de volume finito para conduzir a sorção, de forma que o progresso em relação ao equilíbrio seja seguido pelo monitoramento da pressão. O método é chamado de piezométrico. O volume pode ser relativamente pequeno e a quantidade adsorvida relativamente grande, tal que promova uma medição da variação de pressão fácil e precisa. Visto que a resposta de um transdutor de pressão é muito mais rápida que a de uma microbalança, o método pode ser aplicado para sistemas de difusão mais rápida.

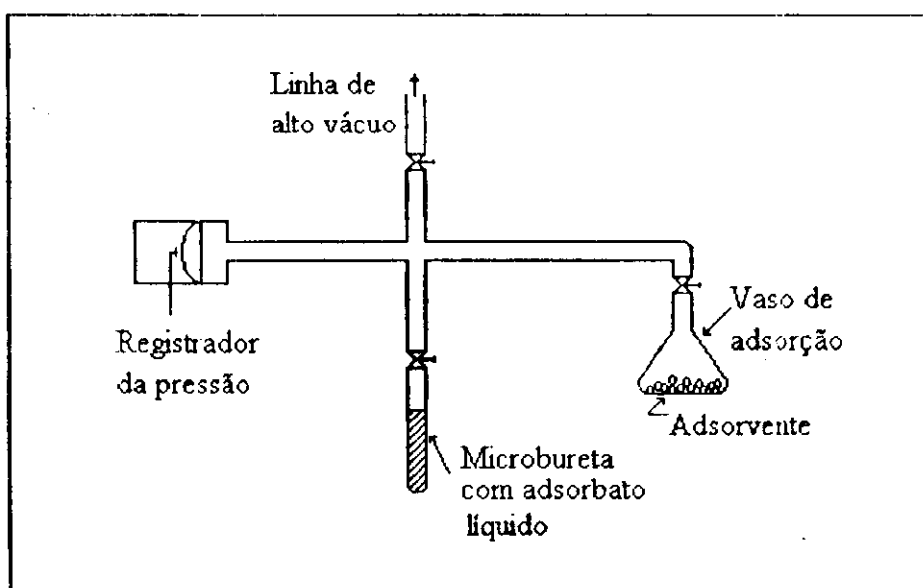


Figura 3.1 - Sistema para determinações da difusividade pelo método volumétrico [POST, M.F.M., 1991].

A equação analítica para o transporte nos microporos é obtida partindo-se da 2ª Lei de Fick (equação 2.10), para a qual foram feitas todas as suposições de idealidade apresentadas no item 2.4.1. É conveniente introduzir uma variável  $\alpha$ , definida como a razão entre a quantidade de sorbato em equilíbrio no adsorvente e a quantidade de sorbato existente na fase gasosa:

$$\alpha = V_s q_m / V_g \cdot C_m \quad (3.1)$$

onde:  $V_g$  - volume do sorbato na fase gasosa;

$V_s$  - volume do cristal zeolítico.



A solução da curva de "uptake" é:

$$\frac{m_t}{m_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6(1+\alpha)}{9\alpha(1+\alpha) + P_n^2} \text{EXP}(-P_n^2 D_c t / r_c^2) \quad (3.2)$$

onde  $P_n$  - é a enésima iteração positiva da equação  $\tan P_n = P_n / (1 + 3P_n^2 \alpha)$

Para tempos suficientemente pequenos a equação 3.2 se reduz a :

$$\frac{m_t}{m_\infty} = \frac{6(1+\alpha)}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{D_c}{r_c^2} \right)^{1/2} \sqrt{t} \quad (3.3)$$

### **O método cromatográfico**

Quando a difusão é rápida, processos tais como a resistência externa à transferência de massa e dissipação de calor tendem a mascarar os resultados da difusividade intracristalina. Estes efeitos são menos pronunciados num sistema em fluxo e, dispendo de uma velocidade do fluido suficientemente alta, podem, inclusive, ser reduzidos a níveis insignificantes.

Diferentes métodos envolvendo o fluxo do adsorbato têm sido desenvolvidos, nos quais a difusividade é determinada a partir de medições da resposta dinâmica para a variação na concentração do sorbato numa coluna de adsorção.

No sistema cromatográfico usual, um fluxo uniforme de um inerte é passado através de uma pequena coluna carregada com o adsorvente. No tempo zero, um pequeno pulso do sorbato é injetado na coluna e a concentração do efluente é monitorada continuamente. Na prática, é comum utilizar um pulso ou uma injeção contínua; outros tipos de perturbação também podem ser usados. A extensão do pico de resposta é resultante dos efeitos combinados da resistência à transferência de massa e dispersão axial. Os efeitos podem ser separados realizando experimentos em diferentes

velocidades do sorbato, o que facilita a determinação da difusividade. O método é aplicável tanto para medidas no microporo como no macroporo.

Os parâmetros de cinética e equilíbrio são determinados pela comparação da curva da resposta experimental com a curva adimensional teórica, calculada a partir de um modelo dinâmico apropriado para o sistema

No caso ideal de uma coluna de comprimento  $L$ , porosidade  $\epsilon_b$ , preenchida com péletes (raio  $R_p$ , porosidade  $\epsilon_p$ ) compostos e cristais zeolíticos esféricos, uniformes e isotrópicos (raio  $r_c$ ) submetidos a um pulso de sorbato no regime de Henry, a resposta da coluna em termos do tempo de retenção médio ( $\mu_m$ ) e da variância ( $\delta$ ) do pico de resposta da concentração, para espécies fortemente adsorvidas, é dada por (RUTHVEN, 1984):

$$\mu_m = \frac{L}{v_i} \left( \frac{1 - \epsilon_b}{\epsilon_b} \right) K_p \quad (3.4)$$

$$\frac{\delta^2}{2\mu_m^2} = \frac{D_b}{v_i L} + \left( \frac{\epsilon_b}{1 - \epsilon_b} \cdot \frac{v_i}{L} \right) \cdot \left( \frac{r_c^2}{15D_c K_p} + \frac{r_c}{3k_{sb} K_p} + \frac{R_p^2}{15\epsilon_p D_p} + \frac{R_p}{3k_f} \right) \quad (3.5)$$

Onde  $v_i$  é a velocidade intersticial do gás, relacionada com a velocidade superficial do gás ( $v_s$ ) por  $v_i = v_s / \epsilon_b$ . Observe-se que a equação 3.5 engloba todas as possíveis contribuições para a variância no pico de resposta: a dispersão axial ( $D_b$ ), difusão no macroporo ( $D_p$ ), difusão no filme externo ( $k_f$ ) e resistência associada às barreiras de superfície ( $k_{sb}$ ).

### **O método ZLC**

A técnica do ZLC (Zero Length Column) para medidas da difusividade foi desenvolvida recentemente por Ruthven [RUTHVEN & EIC, 1988]. Inicialmente, uma pequena amostra de adsorvente (tipicamente 1-2 mg) é saturada à concentração uniforme do sorbato, e então dessorvida pela passagem de um gás inerte, em velocidade

suficientemente alta, de modo a manter aproximadamente nula a concentração na superfície externa dos cristais. A dessorção é medida acompanhando a composição do gás efluente.

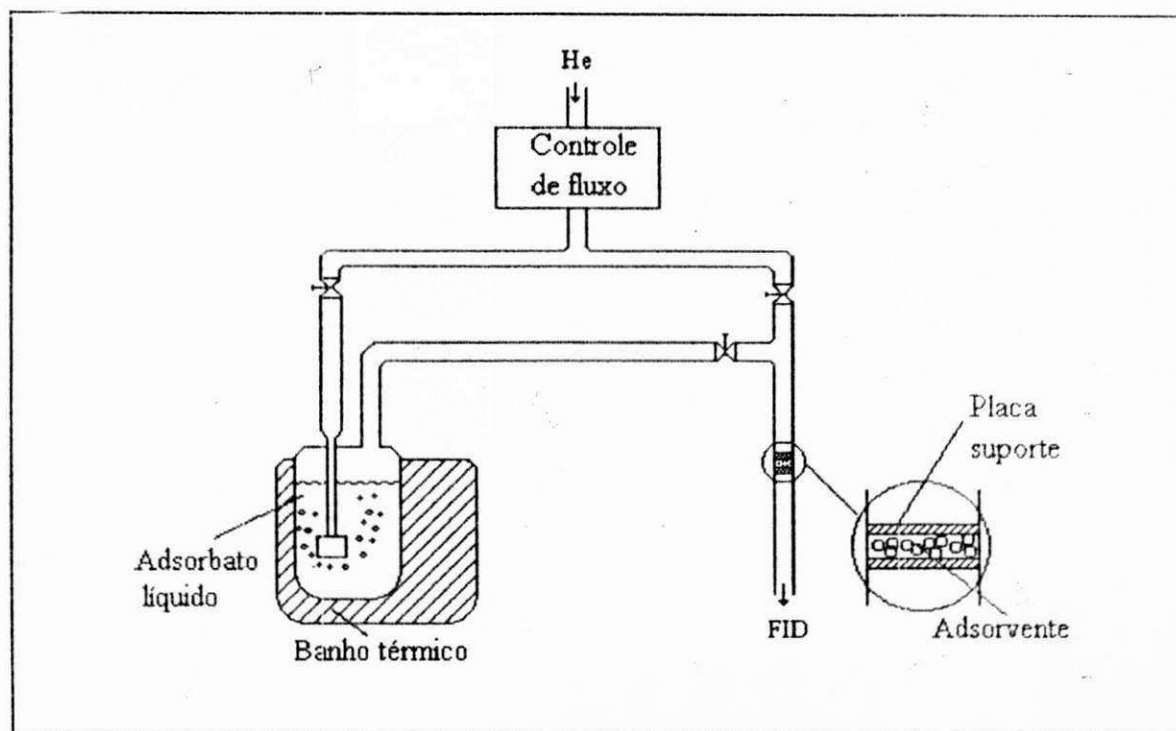


Figura 3.2 - Sistema para determinações da difusividade pelo método ZLC [POST, M.F.M., 1991].

Para cristais esféricos, a curva de dessorção é descrita pela seguinte equação:

$$\frac{c}{c_0} = 2L \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-\beta_n^2 D_t / r_c^2)}{(\beta_n^2 + L(L-1))} \quad (3.6)$$

onde  $\beta_n$  é dado pelas raízes da equação:  $\beta_n \cot \beta_n + L - 1 = 0$  (3.7)

Para tempos longos, a equação (3.6) pode ser simplificada para :

$$\frac{c}{c_0} = 2L \cdot \frac{\exp(-\beta_1^2 D t / r_c^2)}{[\beta_1^2 + L(L-1)]} \quad (3.8)$$



A difusividade  $D_c$  pode ser determinada a partir da inclinação da curva formada pelo gráfico de  $\ln c/c_0$  versus  $t$ . Além da simplicidade e velocidade nas determinações, os efeitos da dissipação de calor e resistências à transferência de massa são menos pronunciados. Como resultado, sistemas com difusão muito rápida para a análise gravimétrica podem ser estudados pelo método ZLC [MAYFIELD & DO, 1991]. A confirmação da consistência dos dados é obtida variando o tamanho dos cristais e a natureza e velocidade do gás de purga.

### ***A técnica da membrana***

Atualmente, técnicas de permeação têm sido utilizadas com sucesso para a determinação das difusividades transportivas (intra ou intercristalinas) [POST (1991); SHAH & LIOU (1994)].

O método clássico é devido a Wicke e Kallenbach [RUTHVEN, 1984], no qual fluxo do adsorbato através da membrana se dá à pressão constante. Conhecendo a concentração e o fluxo em ambas as extremidades da membrana, o valor do coeficiente de difusão pode ser estimado. A técnica pode ser aplicada em condições transientes ou de regime permanente.

Nos métodos de permeabilidade, o fluxo através da membrana é medido sobre um gradiente de pressão conhecido. Para a determinação da difusividade intracristalina, um cristal relativamente grande ( $\approx 100 \mu\text{m}$ ) é fixado numa placa de metal e selado com resina epóxi. O zeolito é ativado por aquecimento à vácuo, logo depois é exposto a um fluxo de adsorbato por uma extremidade da membrana (figura 3.4).

Pelo acompanhamento do aumento da pressão com o tempo na extremidade de saída de fluxo da membrana, obtém-se a informação quanto a difusividade ( $D_c$ ). Como o fluxo molar através da membrana é muito pequeno, pode-se considerar condições de regime permanente.

A técnica permite a verificar a taxa de transferência de massa para diferentes direções dos canais microporosos em zeolitos não isotrópicos, o que representa uma vantagem. Por outro lado, a necessidade de utilização de cristais muito grandes põe em dúvida a validade da extensão dos resultados para amostras comerciais.

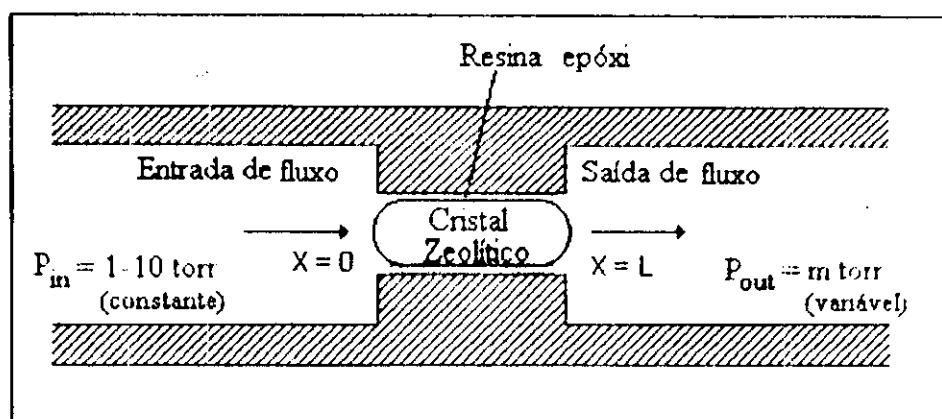


Figura 3.3 - Sistema para determinação da difusividade pelo método da membrana [POST, M.F.M., 1991].

### 3.1.2 - Determinação da Difusividade Intrínseca ( $\mathcal{D}$ )

#### ***“Tracer Exchange”***

O método “Tracer Exchange” tem princípios básicos semelhantes aos experimentos de “uptake” para a difusividade transportiva; a diferença está na utilização de moléculas isotopicamente marcadas.

A técnica consiste em submeter uma amostra de adsorvente a uma mudança na concentração das espécies marcadas, mantendo a concentração total do sorbato constante (a variação é feita na proporção de moléculas marcadas no sorbato). O sistema progride para o equilíbrio, sendo acompanhado pelo monitoramento da concentração na fase fluida. Este método mostra-se mais conveniente quando um dos isótopos é radioativo, pela facilidade do monitoramento.

#### ***Ressonância Magnética Nuclear (NMR)***

As técnicas de NMR fornecem o método mais conveniente e largamente usado para medidas da difusividade intrínseca, que deve ser semelhante à difusividade

corrigida dos experimentos de "uptake". A concordância só será exata quando o coeficiente cruzado for zero [KÄRGER & RUTHVEN, 1992], mas a baixas concentrações há uma boa aproximação.

A técnica NMR-PFG (Pulsed Field Gradient) ilustra os princípios básicos do uso de NMR para medidas de difusividades intrínsecas. Um pulso com gradiente de campo magnético é aplicado a uma amostra na qual os spins nucleares têm sido excitados por uma frequência de rádio padrão. Este faz com que os spins nucleares adquiram uma velocidade angular determinada pela posição da molécula na amostra de zeolito no tempo zero. Depois de um certo intervalo de tempo, tipicamente de 1 a 100 ms (KÄRGER & PFEIFER, 1988), o pulso do gradiente é invertido. Se não houve difusão, o segundo pulso do gradiente deverá contrabalançar exatamente o efeito do primeiro pulso, deixando todos os spins em fase. Contudo, se houver migração molecular, o cancelamento será incompleto e a atenuação do sinal fornece uma medida do deslocamento quadrático médio durante o intervalo de tempo conhecido entre os pulsos do gradiente.

A difusividade intrínseca pode ser determinada a partir da relação de Einstein:

$$\langle r^2(t) \rangle = 6 D t \quad (3.9)$$

Uma variação no método que facilita o experimento é a aplicação de um campo gradiente constante associado ao NMR. Outras alternativas têm sido desenvolvidas com objetivo de reduzir o tempo de observação, tornando a técnica mais sensível a deslocamentos moleculares muito pequenos.

### 3.2 - SEPARAÇÃO DOS XILENOS POR ADSORÇÃO

Pela sua importância na fabricação de fibras poliéster, recuperar o *para*-xileno das correntes de C<sub>8</sub> aromáticos é um grande interesse da indústria petroquímica.

Com a inviabilidade da separação por destilação (volatilidades muito próximas), até a década de 70 os processos baseavam-se ou na cristalização fracionada ou na extração com solvente, usando  $\text{HF-BF}_3$ , alternativas de alto custo e baixa eficiência [MORBIDELLI et al., 1985]. A partir de 1971, com a introdução do processo PAREX pela UOP (Universal Oil Products), a adsorção seletiva sobre zeolitos Y alcançou ampla aceitação industrial por combinar baixos custos, alta eficiência e elevada pureza dos produtos resultantes.

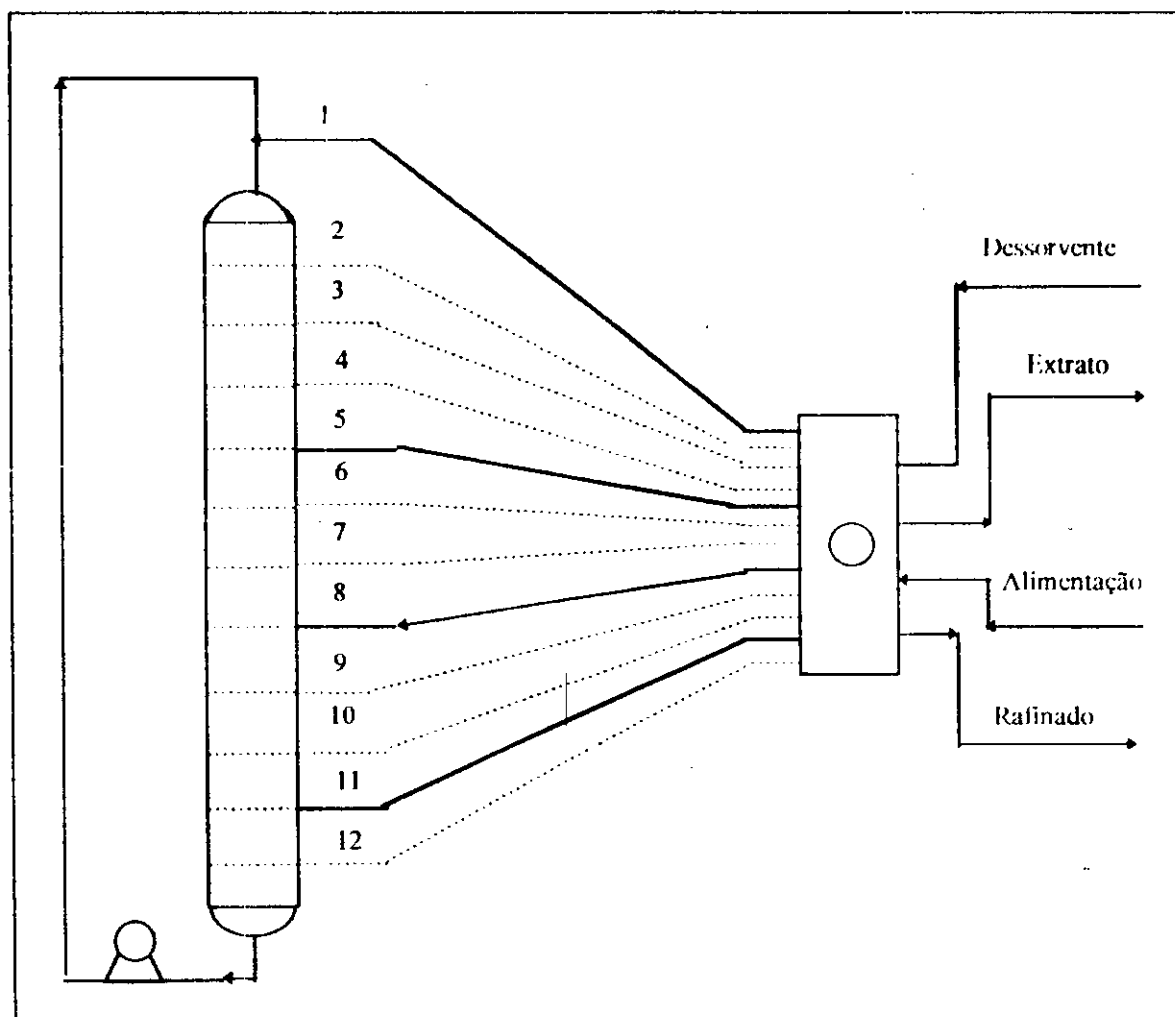


Figura 3.4 - Representação do processo Parex, mostrando o sistema do leito móvel simulado [JOHNSON et al., 1988].

Atualmente, na maioria das plantas industriais, a separação de  $C_8$  aromáticos é feita por adsorção seletiva precedida por etapas de destilação e isomerização para, respectivamente, separar o etilbenzeno e produzir o para-xileno, de maior valor comercial (MORBIDELLI et al., 1986; YAN, 1988). O processo mais empregado é o PAREX que utiliza o princípio do leito móvel simulado, esquematizado na figura 3.1. A movimentação simulada do adsorvente é realizada através de uma válvula rotativa, pela alternância contínua ao longo do leito dos pontos de entrada da carga e dessorvente e retirada do refinado e extrato [BROUGHTON et al., 1970; JOHNSON et al., 1988]. A separação ocorre em fase líquida com o uso de dessorventes adequados, à princípio tolueno ou isopropilbenzeno [MORBIDELLI et al., 1986], hoje substituídos pelo paradietilbenzeno.

Também foi proposto para separação do para-xileno, um processo cromatográfico, desenvolvido pela Asahi Chemical [SEKO, 1979]. Como normalmente os processos cromatográficos se limitam a pequenas produções, não se tem notícia de seu emprego em larga escala na produção do para-xileno [AZEVEDO & CAVALCANTE Jr., 1994].

### 3.2.1 - Trabalhos Experimentais

Com a utilização em larga escala da adsorção seletiva nos processos de separação, cresceu a necessidade de informações referentes à adsorção como um todo e aos fatores que determinam seu desempenho.

O sistema constituído pelos isômeros do Xileno vem sendo extensivamente investigado sobre diversos adsorventes, tanto em fase líquida quanto em fase gasosa. Das pesquisas em fase líquida, três merecem especial atenção por empregarem o mesmo zeolito Y comercial também usado neste trabalho.

CAVALCANTE Jr. (1988), aplicando a técnica da imersão em banho finito, estudou o equilíbrio e a cinética de adsorção dos xilenos sobre zeolito Y comercial. Nas temperaturas observadas (40, 60, 80 °C), as isotermas apresentaram formato retangular e comportamento independente da temperatura. A cinética de transferência de massa,

entretanto, mostrou-se fortemente dependente da temperatura e independente da concentração da fase líquida. Foi constatada a seletividade cinética do isômero *para* em relação ao *meta*, controlada por um processo difusional no macroporo.

MARRA Jr. (1991), para o mesmo sistema de xilenos em zeolito Y, apresentou os resultados experimentais das corridas tipo "breakthrough". Verificou-se que a capacidade de adsorção dinâmica não é afetada pela concentração do *para*-xileno na alimentação, mas é dependente da velocidade espacial e da temperatura de operação, entre 80 e 220 °C, apresentando um máximo a 150 °C.

Aproveitando os estudos anteriores, NEVES (1995) se propôs a desenvolver modelos matemáticos e programas computacionais para a simulação da cinética de adsorção em banho finito e em leito fixo. Os modelos foram testados nos resultados de CAVALCANTE Jr.(1988) e MARRA Jr. (1991), para temperaturas até 80 °C, e em novos dados levantados pelo autor, a 180 °C, através de corridas "breakthrough". Em ambos os casos, houve boa concordância entre o modelo e os dados experimentais.

Há um grande número de pesquisas referentes à adsorção em fase gasosa, muitas voltadas especificamente para a separação dos isômeros do xileno sobre zeólitos. Segue-se o resumo de algumas publicações.

Em 1982, WU et al. utilizaram uma microbalança para medir as isotermas de adsorção e os coeficientes de difusão dos C<sub>6</sub> (hexano, ciclohexano e benzeno) e C<sub>8</sub> aromáticos (*p*-xileno, *m*-xileno, *o*-xileno e etilbenzeno). Como adsorvente, foi empregada a silicalita, no intervalo de 20 a 200 °C. Os resultados indicaram que a capacidade de adsorção para as espécies estudadas diminui na ordem:

hexano, benzeno > *p*-xileno, etilbenzeno > *m*-xileno > *o*-xileno.

SANTACESARIA et al. (1985) apresentaram um estudo da adsorção do *meta* e *para*-xileno em pellets de zeolito Y substituído com potássio. Os parâmetros de equilíbrio foram determinados por diferentes técnicas: cromatografia, termogravimetria e calorimetria, mantendo uma boa concordância. Para interpretação dos dados, a isoterma de Fowler se ajustou levemente melhor do que a de Langmuir. Embora, para finalidades práticas, os autores recomendem o uso da isoterma de Langmuir, pela simplicidade.

MORBIDELLI et al. (1985), realizaram uma investigação do comportamento da adsorção e dessorção da mistura *meta* e *para*-xileno em pellets de zeolito K-Y. Fez-se uma análise das curvas com pulso do sorbato e "breakthrough". Os

dados resultantes foram submetidos a um modelo matemático, proposto pelos autores, com ajuste bem satisfatório. O objetivo final do trabalho é a obtenção de um modelo acurado para o projeto e otimização de unidades de adsorção.

STORTI et al. (1985), dando continuidade ao estudo sobre os diversos parâmetros envolvidos na separação dos xilenos em pellets de zeolito Y na fase gasosa, empreenderam uma investigação sobre o melhor dessorvente a ser utilizado no processo. Foi observado que o tolueno favorece a obtenção do *meta*-xileno, enquanto o isopropilbenzeno aumenta a eficiência de captação do *para*-xileno.

MORBIDELLI et al. (1986), apresentaram um exame detalhado quanto a eficiência dos processos de adsorção em fase líquida comparada com a da fase vapor. Foi utilizada uma mistura de m-xileno, p-xileno e etilbenzeno em pellets de zeolito Y modificado com Potássio. Concluíram que, dispondo de um dessorvente apropriado para cada fase, o processo em fase gasosa é mais eficiente no intervalo de 150-170 °C do que a operação em fase líquida a 57 °C, devido ao aumento da velocidade de transferência de massa e decréscimo das resistências associadas. Foi observada uma variação na capacidade de adsorção com a temperatura de operação.

Em 1986, a adsorção dos C<sub>8</sub> aromáticos em faujasitas foi estudada por Ruthven e Goddard às temperaturas de 130 a 200 °C, pelo método gravimétrico. Os resultados foram divididos em dois trabalhos. Na primeira parte [RUTHVEN & GODDARD, 1986], foram investigadas as isotermas de equilíbrio e os fatores de separação, usando zeolitos Na-X, Na-Y e K-Y. Observou-se que a seletividade é muito baixa em pequenas concentrações, entretanto, o fator de separação aumenta com a elevação da concentração. A segunda etapa do trabalho [GODDARD & RUTHVEN, 1986a], abrangeu a cinética de sorção e a determinação das difusividades intracristalinas. Os adsorventes foram Na-X e faujasita natural, na forma de cristais. O estudo evidenciou uma forte similaridade entre as difusividades intracristalinas para os quatro isômeros, nos adsorventes utilizados, embora este valor venha a divergir dos obtidos por n.m.r.

Na mesma seqüência de trabalhos com C<sub>8</sub> aromáticos em faujasita natural e Na-X, GODDARD & RUTHVEN (1986b) determinaram as difusividades intrínsecas por "tracer exchange". Os resultados das difusividades intrínsecas foram essencialmente os mesmos para os dois adsorventes e concordaram com os valores obtidos pelos

experimentos "uptake". Manteve-se a discordância com os dados de n.m.r., fato para o qual os autores não encontraram explicação.

MA & SAVAGE (1987) propuseram o exame dos parâmetros da difusão e cinética de adsorção na presença de uma reação sobre um catalisador zeolítico. Para isso, utilizaram a isomerização do *orto*-xileno sobre ZSM-5, silicalita e Faujasita, num reator de leito fixo. Os resultados foram ajustados satisfatoriamente ao modelo matemático indicado pelos autores.

YAN (1988) verificou o efeito da umidade na separação do *para*-xileno e etilbenzeno das correntes de C<sub>8</sub> aromáticos, usando ZSM-5. Constatou que a presença de água não afeta o desempenho do ZSM-5 com alto teor de sílica, devido à sua hidrofobicidade, em contraste com os adsorventes tipo faujasita que diminuem sua capacidade de adsorção e *p*-seletividade em presença da água.

RICHARDS & REES (1988) determinaram as isotermas de adsorção e dessorção do *p*-xileno em ZSM-5, usando uma balança gravimétrica. O valor do calor isostérico de adsorção foi avaliada. Observou-se uma drástica diminuição na interação adsorbato/adsorvente do *para*-xileno para alto grau de cobertura do adsorbato. Foi examinada, ainda, a relação entre a variação de entropia de adsorção e o aumento da carga do sorbato.

GARCIA & WEISZ (1990) pesquisaram os fenômenos envolvidos na determinação das difusividades efetivas em zeolitos. Usaram hidrocarbonetos aromáticos em ZSM-5. Os resultados, obtidos com uma microbalança, confirmaram a influência da seletividade de forma na magnitude das difusividades: os valores decresceram sistematicamente com o aumento da dimensão mínima efetiva das moléculas. Algumas causas para as inconsistências nas comparações das difusividades em zeolitos foram apontadas. Ao final, foi sugerido um modelo para difusão que correlaciona as difusividades intrínsecas e efetivas e suas energias de ativação com a forma, estrutura e mecanismo molecular.

RUTHVEN et al. (1991) executaram a difusão do *para*-xileno, etilbenzeno e o *orto*-xileno em grandes cristais de silicalita. Os estudos se realizaram com "Zero Length Column" (ZLC) e por medições gravimétricas ("uptake"). A difusividade do *para*-xileno apresentou sempre o mesmo valor da do benzeno, mantendo-se uma ordem



de grandeza maior que a do *orto*-xileno, mas houve pouca diferença nas energias de ativação. Os resultados obtidos por ambas as técnicas se mostraram consistentes.

MIRTH et al. (1993) apresentaram uma análise da difusão, adsorção e reação dos isômeros do xileno em ZSM-5 com espectroscopia e cromatografia gasosa. Observaram que as diferenças no coeficiente de difusão influenciam a taxa de isomerização acima de 523 K; a seletividade da isomerização do *meta*-xileno depende do estado de transição e a seletividade do *orto*-xileno e *para*-xileno depende da concentração do produto primário, *meta*-xileno, na superfície sólida.

Um adsorvente alternativo na separação dos C8 aromáticos foi sugerido por BARTHOMEUF & MALLMANN (1990). O  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  de diâmetro dos poros (8Å) compatível com a dimensão das moléculas dos xilenos, apresentou *orto*-seletividade, ainda que a interação sorbato-sorvente seja relativamente fraca. Nesse estudo, foi determinado adicionalmente que o *para*-xileno é preferencialmente adsorvido por zeolito K-Y, o *meta*-xileno pelo Na-Y e o etilbenzeno em Rb-X e Cs-X.

Posteriormente, CHIANG et al.(1991) também utilizaram o  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  para os xilenos, constatando a tendência à *orto*-seletividade. Os experimentos foram conduzidos em fase vapor, com uma microbalança; em fase líquida foi montado um sistema próprio para o estudo da contradifusão. Baseados nos resultados, os autores postularam um modelo para o arranjo das moléculas do adsorbato nos microporos do  $\text{AlPO}_4\text{-5}$ .

Dos trabalhos apresentados nesta seção, observa-se a carência de publicações recentes sobre a adsorção de aromáticos em zeolito Y. De fato, nos últimos anos, as pesquisas acadêmicas se voltaram basicamente para a adsorção de xilenos em ZSM-5, por ser um adsorvente relativamente novo e com propostas de alta p-seletividade. A adsorção em zeolitos Y, entretanto, não pode ser considerada um assunto esgotado. Muitos fatores relacionados à difusão em pellets, principalmente a elevadas temperaturas, permanecem obscuros ou necessitam de análises mais aprimoradas.

Também são poucas as pesquisas envolvendo a peneira molecular  $\text{AlPO}_4\text{-11}$ , nenhuma divulgada ainda sobre a adsorção de xilenos.

Para este trabalho, foi escolhido o método gravimétrico, pela sua simplicidade e relativa acuracidade, para o estudo da adsorção de aromáticos em pellets zeolito Y comercial no intervalo de temperatura normalmente utilizado nas plantas industriais (150 a 210 °C). Alguns ensaios foram realizados com  $\text{AlPO}_4\text{-11}$ .

## CAPÍTULO 4

### MATERIAIS E MÉTODOS

---

#### 4.1 - PRODUTOS QUÍMICOS

Como adsorbatos foram utilizados *para*-xileno (PX), *orto*-xileno (OX), tolueno (TO) e paradietilbenzeno (PDEB), gentilmente cedidos pela empresa COPENE. Os xilenos apresentavam pureza superior a 99 % em peso, enquanto o tolueno e o paradietilbenzeno possuíam pureza superior a 98 %.

#### 4.2 - PENEIRA MOLECULAR

Neste trabalho, foram utilizados pellets esféricos de zeolito Y comercial e cristais de  $AlPO_4-11$ .

A estrutura do zeolito Y está esquematizada na figura 4.1, onde cada vértice representa um silício ou alumínio e cada linha, um oxigênio compartilhado.

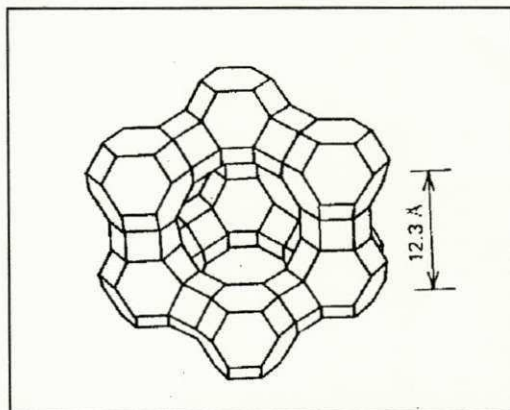


Figura 4.1 - Representação esquemática da estrutura cristalina do zeolito Y [RUTHVEN, 1984].

O tipo Y é classificado como um zeolito de poros grandes, tendo uma abertura de 7,4Å, formada por 12 átomos de oxigênio compartilhados. O arranjo cristalino é idêntico ao do zeolito X e da faujasita natural, a diferença consiste na razão Si/Al (1,5-3,0 para o Y) que controla as densidades de carga e afeta significativamente as propriedades adsorptivas [FLANIGEN, 1991].

As propriedades físicas do adsorvente empregado neste trabalho, foram amplamente estudadas por CAVALCANTE JR. (1988), MARRA Jr. (1991) E NEVES (1995). As principais características estão na Tabela 4.1; extraídas de NEVES (1995).

Tabela 4.1 - Características do Zeolito Y [NEVES, 1995].

Propriedade	Técnica de medição	Valor
Volume dos macro e mesoporos	Porosimetria com mercúrio	0,253 cm <sup>3</sup> /g até 60 Å
Densidade Real ( $\rho_s$ )	Picnometria líquida com <i>p</i> -xileno	2,945 g/cm <sup>3</sup>
Densidade aparente média ( $\rho_a$ )	Distribuição granulométrica	1,3902 g/cm <sup>3</sup>
Fração de macroporos ( $\epsilon_p$ )	Picnometria líquida	0,3517
microporos		0,1762
sólido		0,4721
Diâmetro médio ( $d_p$ )	Distribuição granulométrica	0,549 mm
Adsorção de água a 25 °C	—	≈ 25% em peso seco

A peneira molecular AlPO<sub>4</sub>-11 foi sintetizada no laboratório de química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN) e identificada pelas seguintes características:

Tabela 4.2 - Características da peneira molecular  $\text{AlPO}_4\text{-11}$  [ARAÚJO, 1995].

Composição	$\text{Al}_{1,02}\text{P}_{1,0}\text{O}_{4,0}$
Área superficial (B.E.T.)	$104,8 \text{ m}^2/\text{g}$
Volume dos microporos	$14 \text{ cm}^3/\text{g}$
Diâmetro médio dos cristais	$43 \mu\text{m}$
Dimensões do microporo	$3,9 \times 6,3 \text{ \AA}$ (elíptico)

O  $\text{AlPO}_4\text{-11}$  possui canais unidirecionais cuja estrutura é definida por 10 átomos de oxigênio compartilhados, como pode ser observado na figura 4.2, portanto o diâmetro dos microporos é menor que o do zeolito Y.

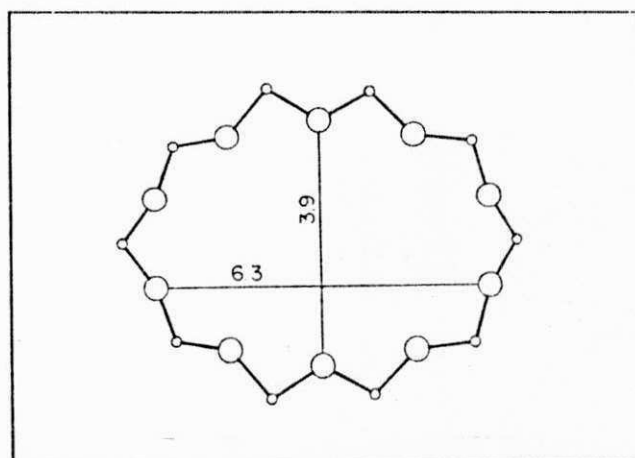


Figura 4.2 - Configuração estrutural da peneira molecular  $\text{AlPO}_4\text{-11}$ .

#### 4.3 - EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

Os estudos da cinética e equilíbrio de adsorção foram realizados paralelamente, pelo método gravimétrico (detalhado na seção 3.1.1), utilizando uma

microbalança Cahn # 2000 conectada a um forno tipo resistência elétrica. O aparato experimental, ilustrado na figura 4.3. possuía os seguintes componentes:

1. Cilindro de nitrogênio a alta pressão, comercializado pela White Martins sob classificação “gases especiais”.
2. Válvula para controle do fluxo de nitrogênio liberado para o sistema;
3. Coluna cilíndrica em aço inox, contendo zeolitos 4A, utilizada para desidratar o nitrogênio. A manutenção se fazia necessária aproximadamente a cada 4 corridas experimentais. A coluna era então desconectada do sistema e submetida a um tratamento térmico por cerca de 4 horas para retirar a água adsorvida nos pellets. O procedimento seguia as recomendações de SILVA (1993), isto é, aquecimento de 100 a 400 °C, permanecendo por 1 hora em cada patamar de temperatura de 100 °C.
4. Recipiente fechado, em vidro pirex, de capacidade volumétrica de 250 ml, contendo o adsorbato líquido. O nitrogênio entra pela parte superior e sai pela lateral, arrastando o adsorbato para o interior do sistema.
5. Aquecedor elétrico com agitação magnética modelo TE 085, fabricado pela Marconi, Piracicaba, SP.
6. Termômetro de mercúrio para medição da temperatura do banho, com escala de -10 a 110 °C, variação de 0,5 °C.
7. Chaves para controle do adsorbato.
8. Mangueiras da marca Tygon, específicas para produtos químicos, de 6 mm de diâmetro.
9. Microbalança, modelo Cahn # 2000, com precisão de  $\pm 1 \mu\text{g}$ .
10. Forno cilíndrico, tipo resistência elétrica, interligado à microbalança; comprimento de 37 cm, diâmetro 3,3 cm e alcance de temperaturas até 1000 °C, medidas por um termopar do tipo K.
11. Sistema de sustentação da amostra no interior da balança, constituído por uma haste metálica e um cadinho com 3mm de altura e 5mm de diâmetro, aproximadamente.

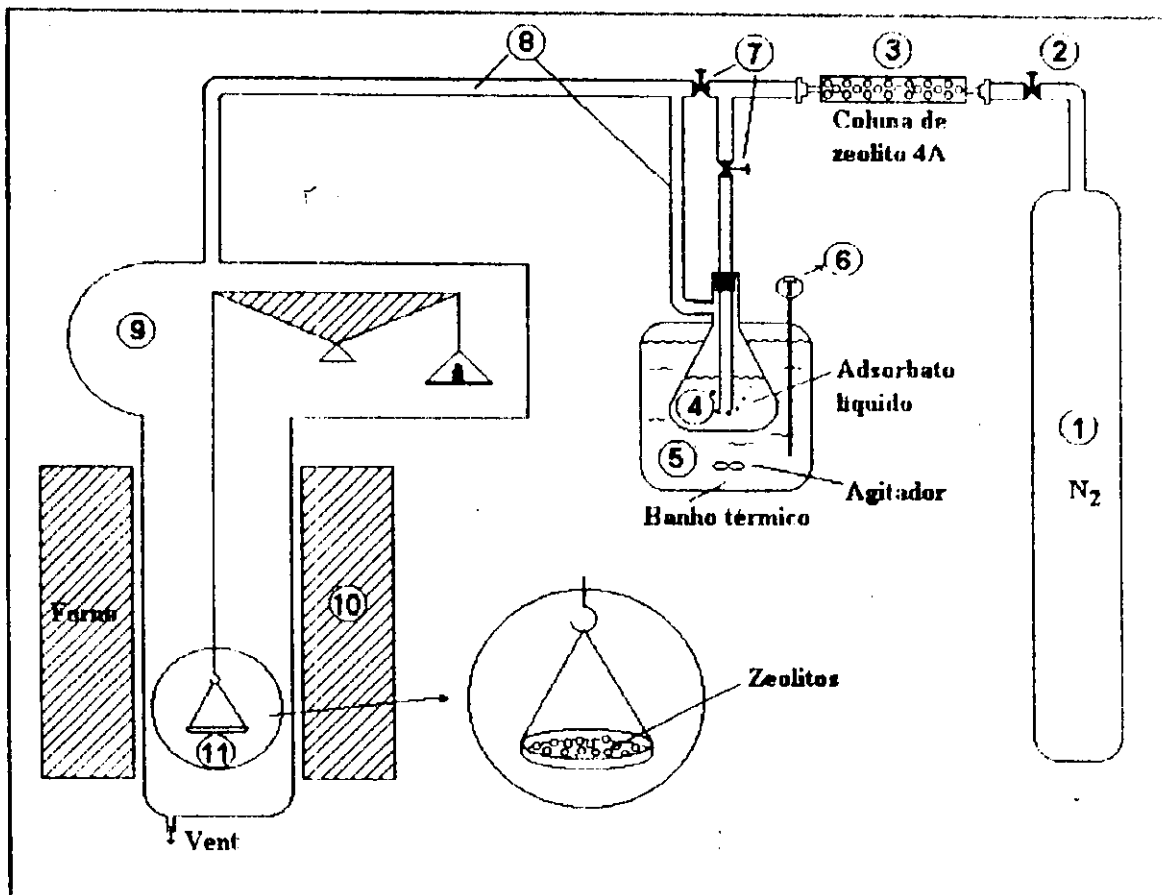


Figura 4.3 - Representação ilustrativa do aparato experimental.

Foram também utilizados diversos materiais de apoio :

- 01 multímetro marca Metex, modelo M-4650, visor com 4 dígitos, para leituras imediatas do sinal da balança e da resposta do termopar acoplado ao forno;
- 01 cronômetro digital, marca Technos;
- 02 rotâmetros para determinação do fluxo do sorbato e do nitrogênio no sistema;
- Balança analítica para previsão inicial da massa de adsorvente requerida na experiência;

#### 4.4 - DESCRIÇÃO DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Cada experiência envolvia uma sequência ordenada de etapas, apresentadas na figura 4.4 e detalhadas a seguir:

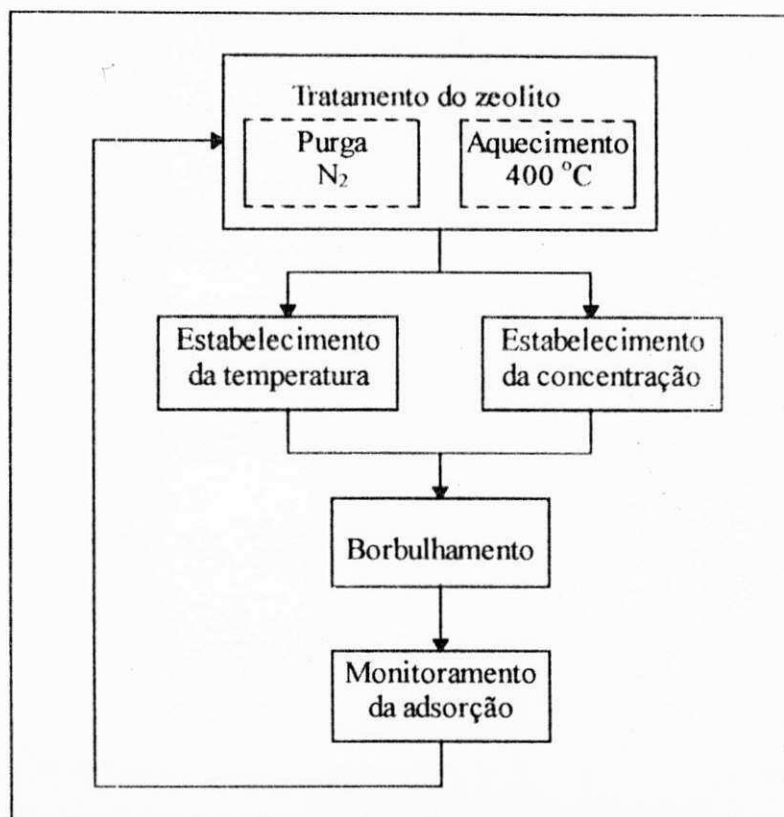


Figura 4.4 - Etapas do procedimento experimental.

#### • Tratamento do adsorvente

Esta etapa precedia todos os ensaios experimentais devido à necessidade de retirar da peneira molecular água adsorvida do meio ambiente ou adsorbato remanescente de alguma corrida experimental anterior. A amostra de zeolito ( $\approx 15$  mg), dentro do próprio forno da balança, era submetida a aquecimento lento e arraste com nitrogênio, alcançando 400°C em aproximadamente 5 horas, temperatura na qual permanecia por mais 12 horas.

#### • Estabelecimento das condições de operação

Após o tratamento térmico, o forno era desaquecido lentamente até atingir a temperatura de operação (130, 180 ou 210°C). Paralelamente, a concentração da fase fluida era estabelecida borbulhando nitrogênio (desumidificado por um leito de zeolito

4A) através do adsorbato líquido, sob condições controladas de temperatura. As baixas temperaturas eram conseguidas com adição de gelo ao banho térmico, as altas com fornecimento de calor.

- **Monitoramento da adsorção**

Fixadas as condições de operação, abria-se a passagem do adsorbato, que era arrastado por N<sub>2</sub> numa vazão de 137 ml/min, preenchendo a câmara do adsorvente. O acompanhamento da adsorção era feito pelo monitoramento da variação do peso da amostra em função do tempo, utilizando a microbalança Cahn. Os registros das modificações de peso e da temperatura do forno eram tomados pela leitura dos sinais diretamente num multímetro; a contagem de tempo, através de um cronômetro. Cada experimento durava, pelo menos, 2 horas de observação.

#### **4.5 - TRATAMENTO DOS RESULTADOS**

Cada corrida experimental resulta numa lista de valores da massa adsorvida no sólido em função do tempo decorrido, para determinada concentração na fase fluida e temperatura de operação.

Para os estudos cinéticos, os dados foram agrupados na forma de curvas “uptake” e analisados quanto à influência da temperatura de operação na velocidade de adsorção, a seletividade cinética e ao mecanismo controlador da difusão.

Nos estudos de equilíbrio, foi estabelecida a relação gráfica entre as concentrações da fase sólida e as concentrações da fase fluida, por meio de isotermas. Os resultados foram examinados nos aspectos da seletividade de equilíbrio, da influência das dimensões e forma das moléculas do adsorbato e do efeito da temperatura sobre os parâmetros de equilíbrio, determinados segundo o modelo da isoterma de Langmuir.



#### 4.6 - REPRODUTIBILIDADE

A repetição dos dados experimentais foi testada para o tolueno sobre zeólito Y. Para isso, foram tomadas medidas da massa adsorvida no sólido para 30 minutos de contato com o adsorbato, presente na fase gasosa em concentração preestabelecida. O procedimento foi repetido por duas vezes para várias concentrações do tolueno (figura 4.5). Os erros foram calculados tomando como base uma curva média entre os dois experimentos e não ultrapassaram 5%.

Adicionalmente, foi realizada uma análise da propagação dos erros experimentais (confira a teoria da propagação de erros no Apêndice A) para as medidas de massa e pressão de saturação. O erro máximo associado foi de 2,5 % nas determinações da concentração da fase adsorvida ( $q$ ) e 1,5 % nas estimativas da pressão de saturação do adsorbato.

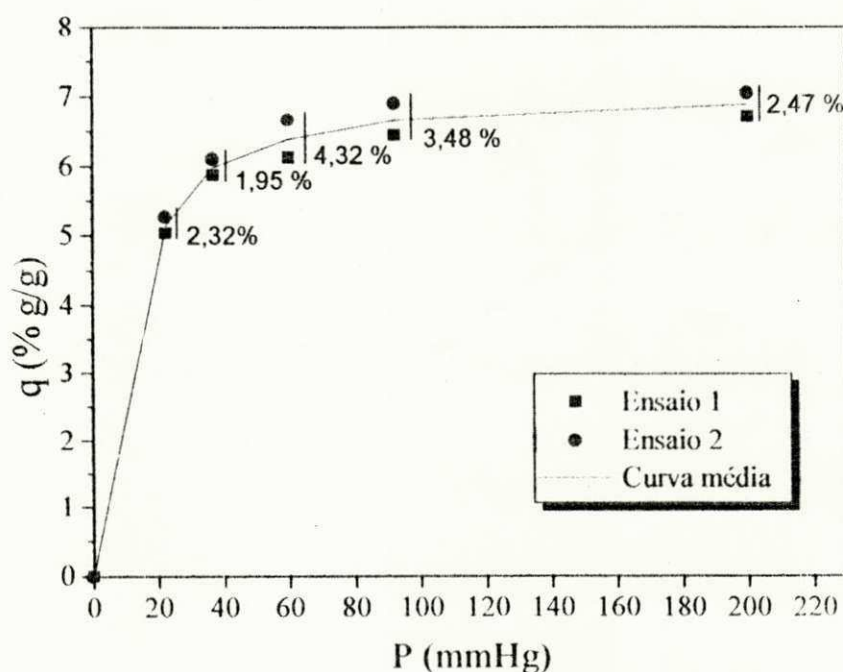


Figura 4.5 - Teste da reprodutibilidade dos resultados realizado com o tolueno, apresentando os erros percentuais em relação ao valor médio.

## CAPÍTULO 5

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

---

Neste capítulo, são apresentados e discutidos os resultados do equilíbrio e cinética da adsorção monocomponente para o *orto*-xileno, *para*-xileno, tolueno e paradietilbenzeno em pellets esféricos de zeólito Y comercial, nas temperaturas de 150, 180 e 210 °C.

#### 5.1 - EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO EM ZEOLITO Y

A concentração do adsorbato em fase gasosa foi estabelecida pela equivalência com a pressão de saturação do componente puro na temperatura do borbulhador. Como o resfriamento do sistema era feito com gelo, a menor temperatura alcançada foi de 0°C, que corresponde à concentração mínima obtida para cada adsorbato. A expressão para estimativa das pressões de vapor dos adsorbatos e os valores determinados às diversas temperaturas estão no apêndice A; os intervalos de concentração utilizados para os estudos da adsorção estão na tabela 5.1.

A concentração da fase adsorvida ( $q$ ) foi obtida pela expressão:

$$q = \frac{m(t) - m_s}{m_s} \quad (5.1)$$

onde  $m(t)$  é a massa da amostra no tempo  $t$  e  $m_s$  representa a massa do adsorvente seco.

O apêndice B apresenta tabelas com todos os valores experimentais de equilíbrio obtidos.

Tabela 5.1 - Faixa de concentração utilizada na fase gás.

	Temperatura (°C)	$P_s$ (mmHg)	Fração molar × 100
<i>orto</i> -xileno	0 - 40	1,483 - 15,473	0,195 - 2,036
<i>para</i> -xileno	0 - 50	1,998 - 32,345	0,263 - 4,256
tolueno	0 - 50	6,985 - 92,200	0,919 - 12,132
paradietilbenzeno	0 - 50	0,217 - 5,895	0,0286 - 0,776

### 5.1.1 - Ajuste ao modelo da isoterma de Langmuir

Os resultados experimentais do equilíbrio de adsorção nas três temperaturas estudadas foram agrupados para cada componente, conforme mostrado nas figuras 5.1 a 5.4. As isotermas de equilíbrio apresentaram caráter reversível e forma do tipo I. Nas figuras 5.2 e 5.3, aparecem alguns pontos de dessorção a 180 °C, a partir dos quais não se constatou a ocorrência de histerese.

Para delinear a curva de equilíbrio, foi aplicado o modelo de Langmuir, linearizado mediante a equação 2.7. Pelas figuras 5.1b a 5.4b, observa-se que o modelo ajustou bem os dados experimentais, com fator de correlação acima de 0,93 para a maioria dos experimentos. A tabela 5.2 reúne os parâmetros de regressão e os valores da constante de equilíbrio de Henry,  $K (= b \cdot q_s)$ , adimensionalizada (detalhes matemáticos no Apêndice A).

É esperado que a constante do modelo de Langmuir,  $b$ , diminua com o aumento da temperatura. Com exceção do *para*-xileno, esse comportamento não pôde ser observado para nenhum dos outros adsorbatos. Conseqüentemente, o modelo de Langmuir não forneceu uma relação consistente da constante de equilíbrio ( $K$ ) com a temperatura.

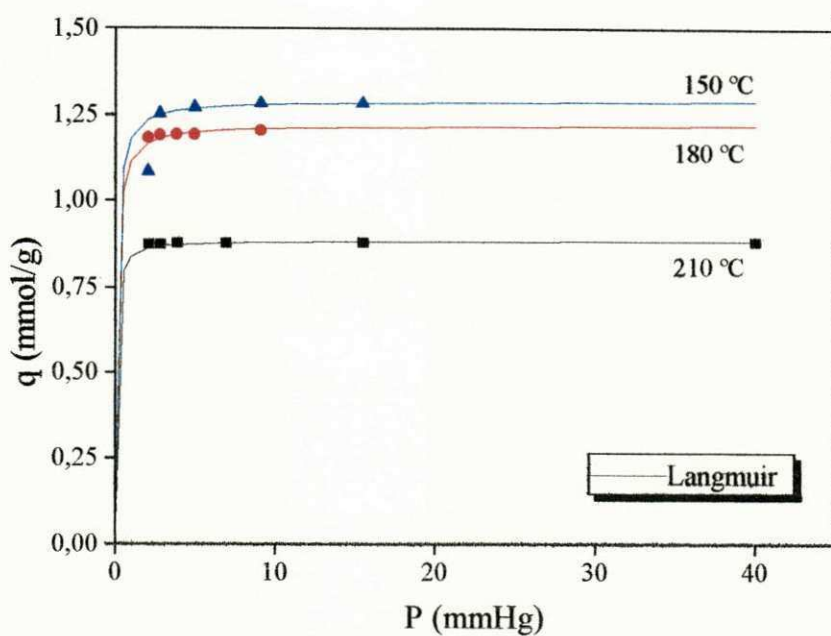
É importante ressaltar que, para todos os adsorbatos, o limite de saturação foi praticamente alcançado na concentração mais baixa utilizada, portanto, foram obtidos poucos pontos na região da Lei de Henry, o que pode ter prejudicado o cálculo das constantes de equilíbrio. Por outro lado, as idealizações do modelo de Langmuir são de conhecimento geral, se na maioria dos casos a isoterma representa bem os dados experimentais, não é raro que os parâmetros derivados estejam desprovidos de significado físico [RUTHVEN, 1984].

Tabela 5.2 - Parâmetros do equilíbrio de adsorção de aromáticos em pellets de zeolito Y.

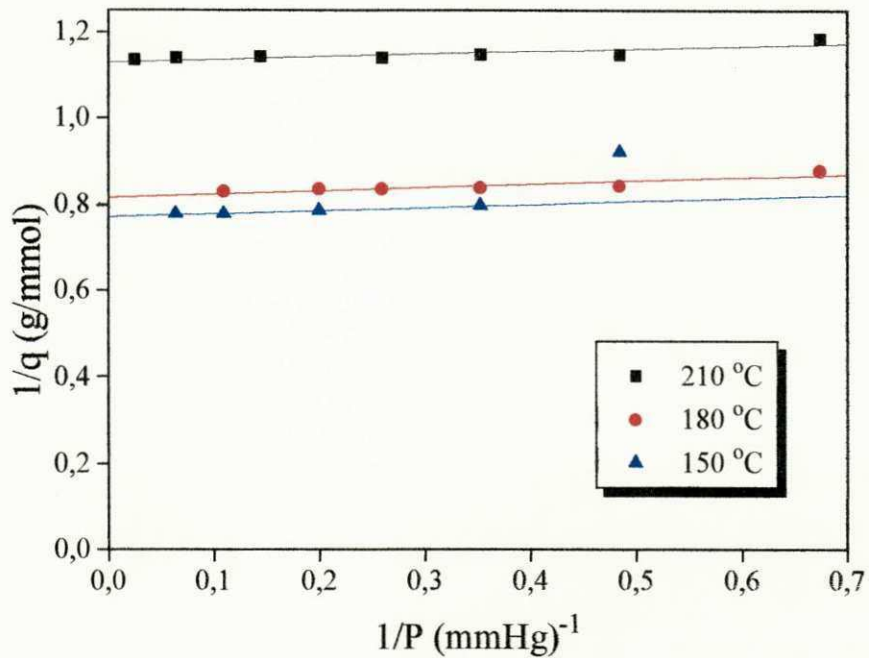
	T (°C)	b (1/mmHg)	q <sub>s</sub> (mmol/g)	K × 10 <sup>-6</sup>	Fator de correlação (r)
<i>o</i> -xileno	150	10,513	1,293	1,0636	0,9871
	180	10,314	1,223	1,0561	0,9120
	210	18,422	0,885	1,4551	0,8600
<i>p</i> -xileno	150	14,981	1,483	1,7375	0,9311
	180	6,618	1,275	0,7069	0,9921
	210	6,187	0,990	0,5469	0,9750
Tolueno	150	5,889	1,749	0,8060	0,9523
	180	3,307	1,687	0,4674	0,9873
	210	7,828	1,356	0,9483	0,8953
PDEB	150	27,718	0,722	1,5664	0,9744
	180	29,722	0,693	1,7333	0,9691
	210	53,438	0,576	2,7490	0,8620

A expressão de van't Hoff (equação 2.2) fornece uma relação entre as constantes de equilíbrio (K) e a temperatura. Na forma linearizada, isto é, representando ln K em função do inverso da temperatura absoluta, a energia de adsorção para baixas pressões ( $\Delta U_0$ ) pode ser calculada. A expressão de van't Hoff aplicada para o *para*-xileno (figura 5.5) forneceu  $\Delta U_0 = 7,90$  kcal/mol, valor coerente com os reportados para a fisissorção.



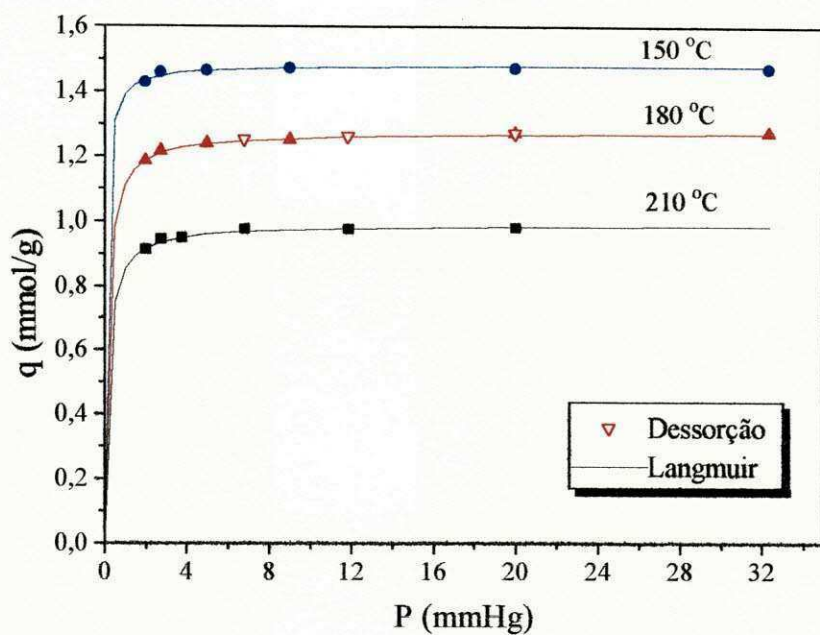


(a)

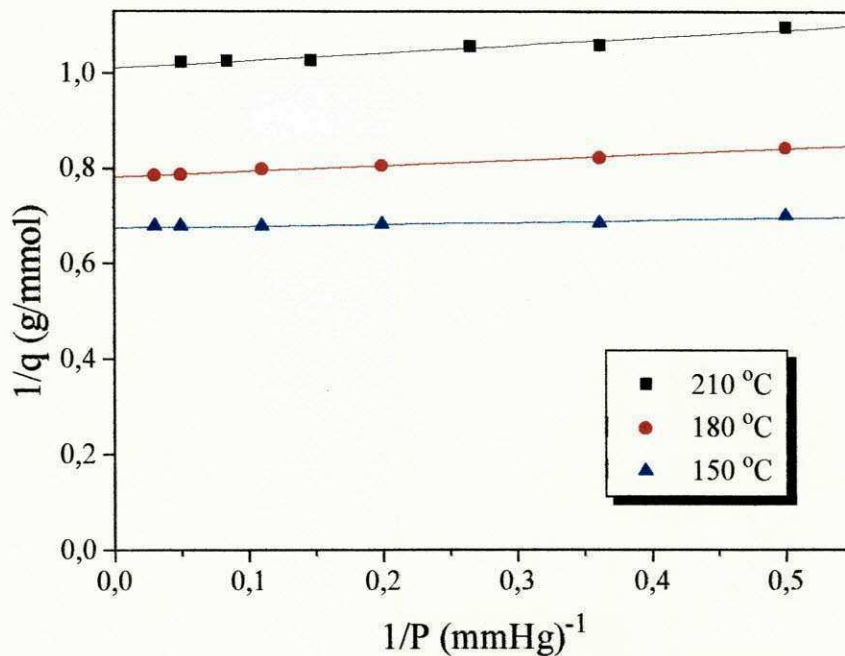


(b)

Figura 5.1 - Equilíbrio de adsorção do orto-xileno em zeolito Y.; a) Curvas experimentais; b) Regressão segundo o modelo de Langmuir.



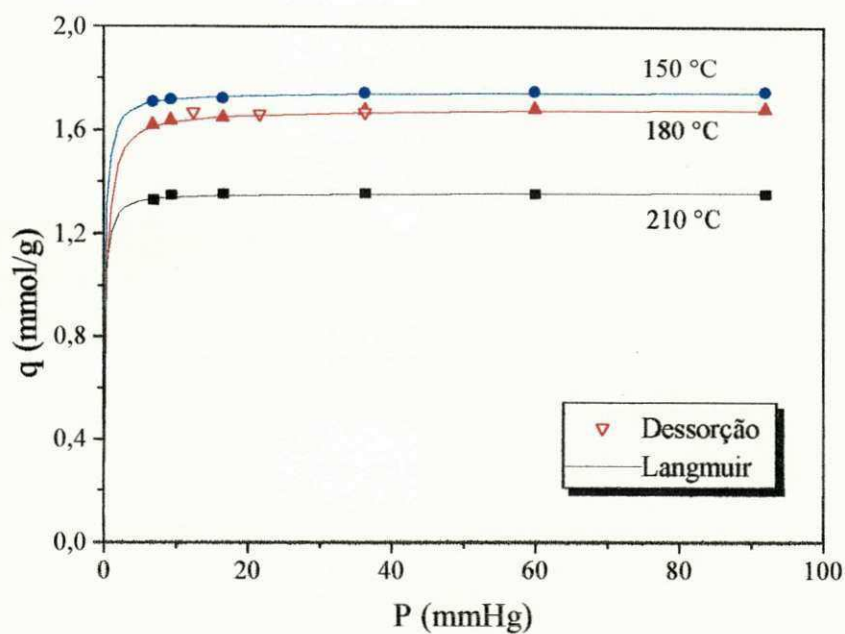
(a)



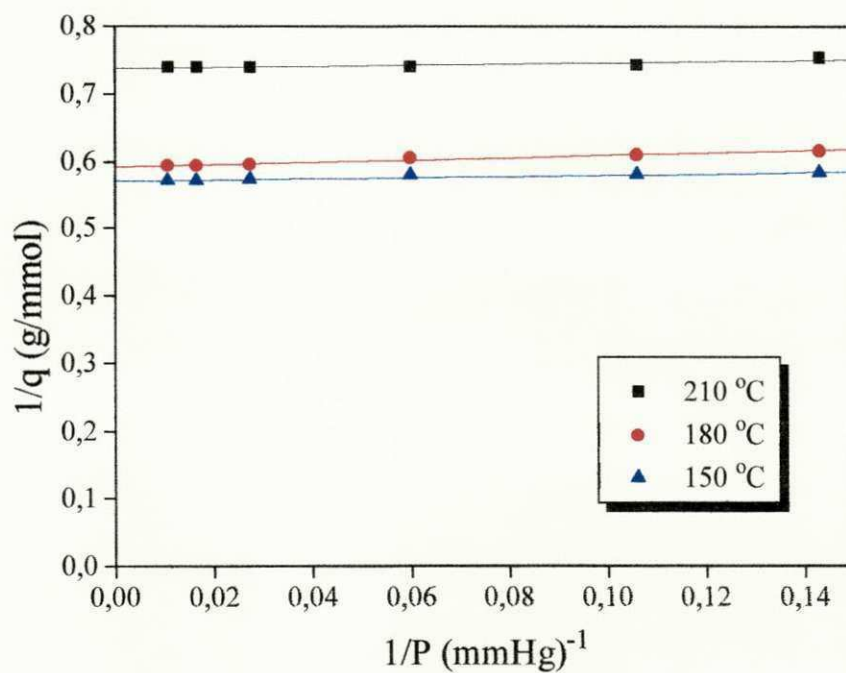
(b)

Figura 5.2 - Equilíbrio de adsorção do para-xileno em zeolito Y. a) Curvas experimentais; b) Regressão segundo o modelo de Langmuir.



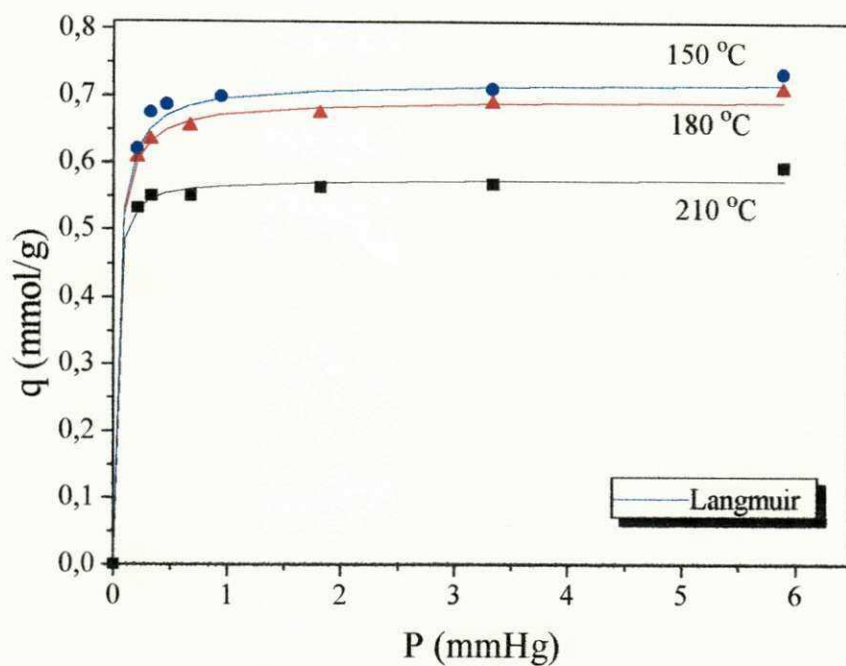


(a)

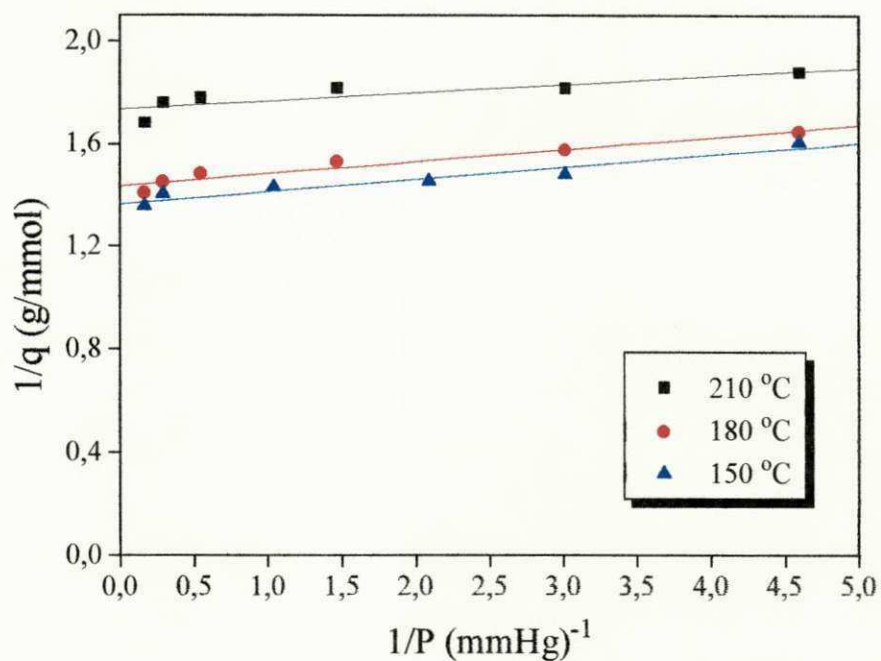


(b)

Figura 5.3 - Equilíbrio de adsorção do tolueno em zeolito Y. a) Curvas experimentais; b) Regressão segundo o modelo de Langmuir.



(a)



(b)

Figura 5.4 - Equilíbrio de adsorção do paradietilbenzeno em zeolito Y. a) Curvas experimentais; b) Regressão segundo o modelo de Langmuir.

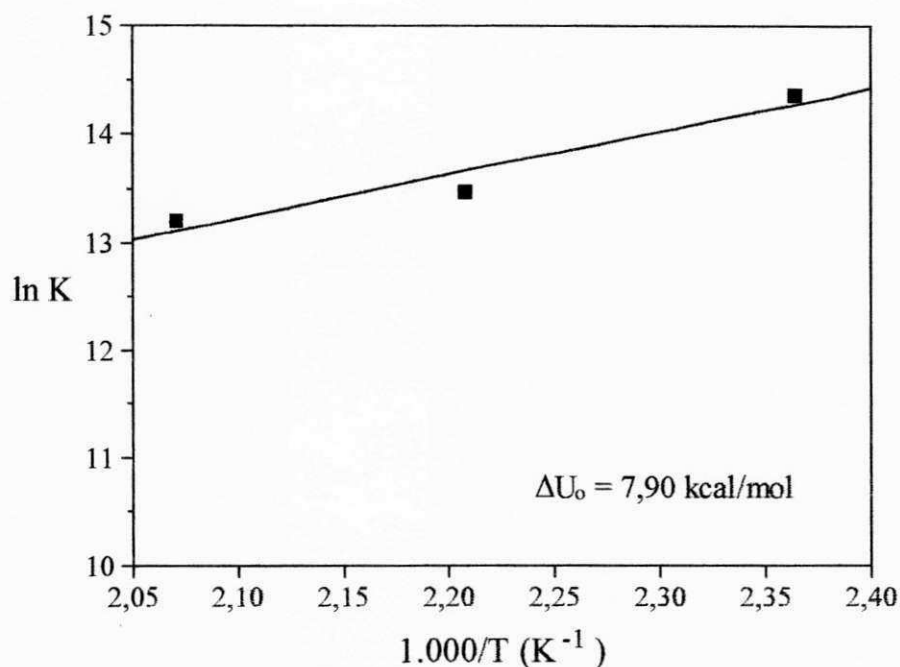


Figura 5.5 - Aplicação da relação de van't Hoff para o *para*-xileno.

### 5.1.2 - Capacidade de adsorção

Conforme verificado nas figuras 5.6, 5.7 e 5.8, à mesma temperatura, a capacidade de adsorção decresceu na ordem:

tolueno > *para*-xileno > *orto*-xileno > paradietilbenzeno.

A sequência é inversa à dos diâmetros moleculares, o que sugere a ocorrência da seletividade de forma. WU et al. (1983) explicam que as moléculas de diâmetros relativamente menores e configuração elástica tendem a se empacotar com maior densidade nos canais do zeolito.

Com o aumento da temperatura, houve uma evidente diminuição da concentração de saturação dos quatro adsorbatos analisados (figuras 5.1 a 5.4). Esse comportamento, inconsistente com o modelo de Langmuir na suposição de que cada

sítio adsorve somente uma molécula do adsorbato, foi verificado também por outros autores (Tabela 5.3). Há maior disponibilidade de dados publicados para o *para*-xileno, apesar de poucos estarem nas temperaturas usadas neste trabalho. Quanto ao *orto*-xileno, tolueno e paradietilbenzeno, somente alguns valores encontram-se reportados na literatura disponível e estão aqui relacionados.

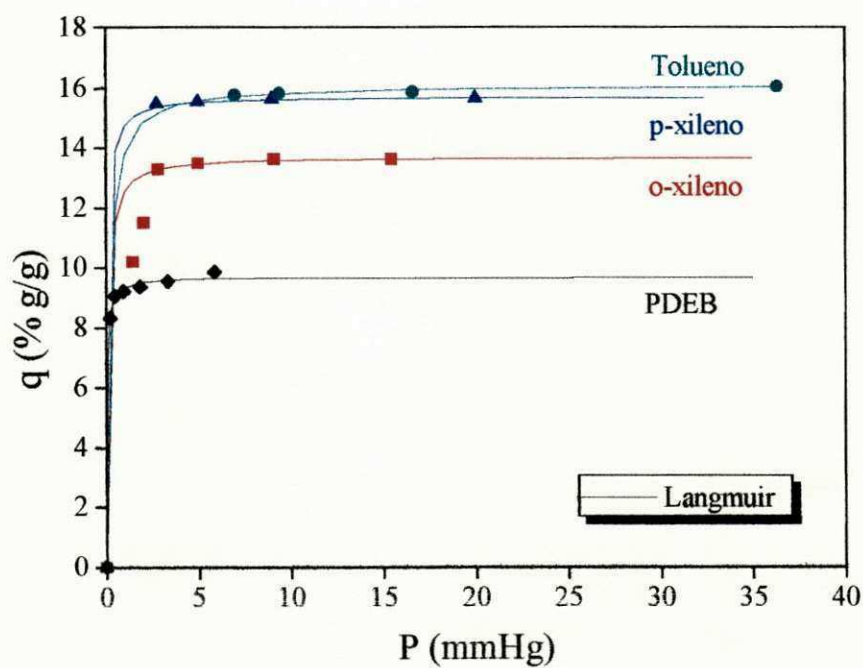


Figura 5.6 - Isotermas de equilíbrio de adsorção dos adsorbatos a 150 °C.

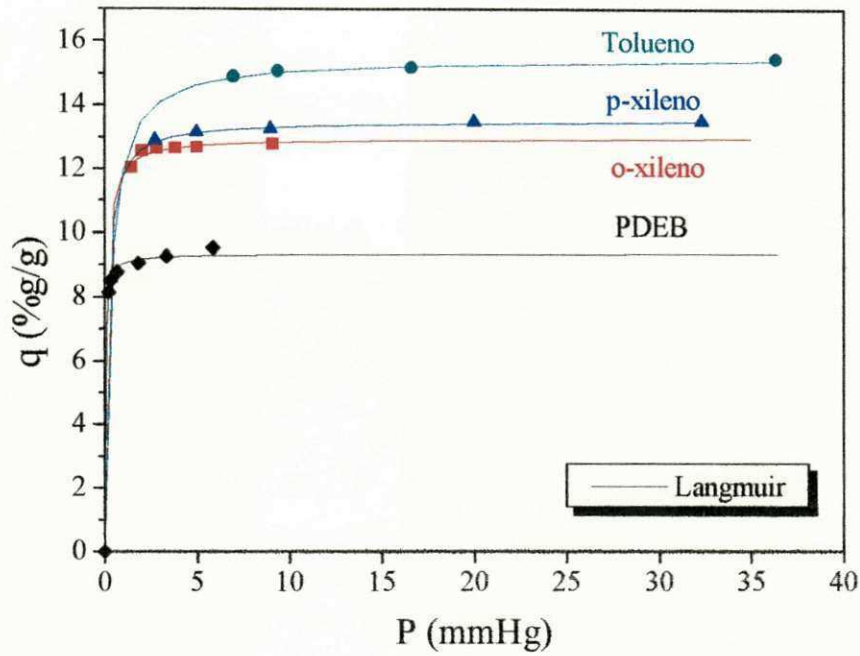


Figura 5.7 - Isothermas de equilíbrio de adsorção dos adsorbatos a 180 °C.

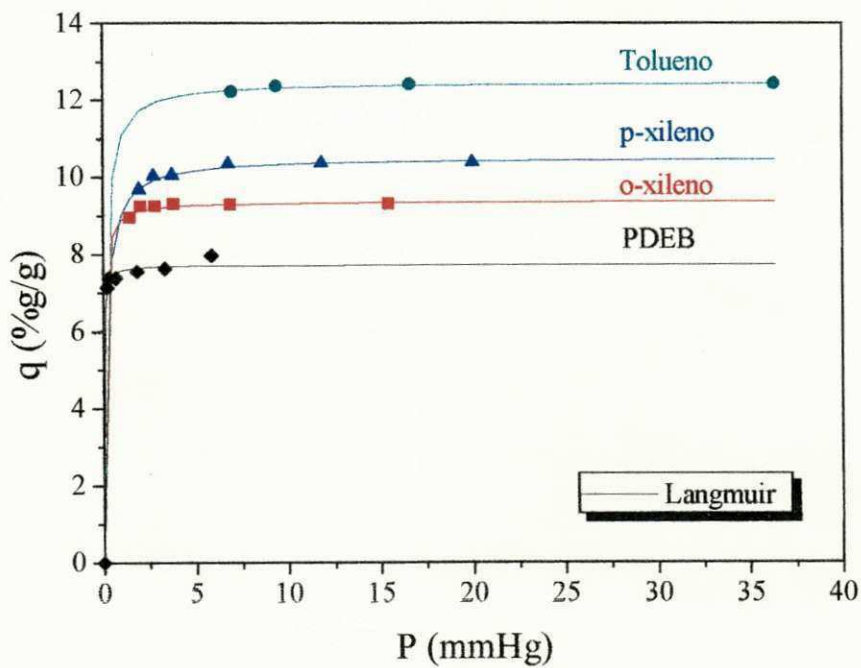


Figura 5.8 - Isothermas de equilíbrio de adsorção dos adsorbatos a 210 °C.

Tabela 5.3 - Valores reportados para a capacidade de adsorção em função da temperatura.

T (°C)	q <sub>s</sub> mmol/g			
	<i>orto</i> -xileno	<i>para</i> -xileno	tolueno	paradietilbenzeno
20	1,750 <sup>a</sup>	1,750 <sup>a</sup>	1,750 <sup>b</sup>	-
40	-	1,227 <sup>g</sup> 1,350 <sup>f</sup>	-	0,819 <sup>g</sup>
57	1,750 <sup>b</sup>	1,750 <sup>b</sup>	1,750 <sup>b</sup>	-
60	-	1,277 <sup>g</sup> 1,350 <sup>f</sup>	-	0,787 <sup>g</sup>
80	-	1,227 <sup>g</sup> 1,350 <sup>f</sup>	-	0,772 <sup>g</sup>
150	1,293 <sup>*</sup>	1,483 <sup>*</sup> 1,430 <sup>c</sup>	1,749 <sup>*</sup> 1,430 <sup>c</sup>	0,7225 <sup>*</sup>
170	-	1,340 <sup>d</sup>	1,340 <sup>d</sup>	-
180	1,223 <sup>*</sup>	1,275 <sup>*</sup>	1,687 <sup>*</sup>	0,696 <sup>*</sup>
200	-	1,200 <sup>c</sup>	-	-
210	0,885 <sup>*</sup>	0,990 <sup>*</sup>	1,357 <sup>*</sup>	0,576 <sup>*</sup>
330	-	0,810 <sup>c</sup>	-	-

\* Este trabalho;

<sup>a</sup> SANTACESARIA et al., (1982a); adsorção em pellets de K-Y;

<sup>b</sup> SANTACESARIA et al., (1982b); adsorção em pellets de K-Y;

<sup>c</sup> SANTACESARIA et al., (1985); adsorção em pellets de K-Y;

<sup>d</sup> STORTI et al., (1985); adsorção em pellets de K-Y;

<sup>e</sup> MORBIDELLI et al., (1986); adsorção em pellets de K-Y;

<sup>f</sup> CAVALCANTE Jr., (1988); mesmo adsorvente comercial usado neste trabalho;

<sup>g</sup> NEVES, (1995); mesmo adsorvente comercial usado neste trabalho.



A dependência da capacidade de adsorção com a temperatura pode ser melhor observada nas figuras 5.9 a 5.12. A disposição dos pontos sugere uma relação linear.

CAVALCANTE Jr. & RUTHVEN (1995), estudando a adsorção de parafinas em silicalita, atribuíram essa tendência de diminuição no limite de saturação com a temperatura ao coeficiente de expansão, muito maior do fluido que do sólido. Este comportamento é semelhante ao do fluido na fase líquida, que diminui sua densidade (massa/unidade de volume) com o aumento da temperatura. Esta observação reforça a conclusão de que a fase adsorvida (no interior dos poros) comporta-se como se estivesse em fase líquida, embora com propriedades diferentes.

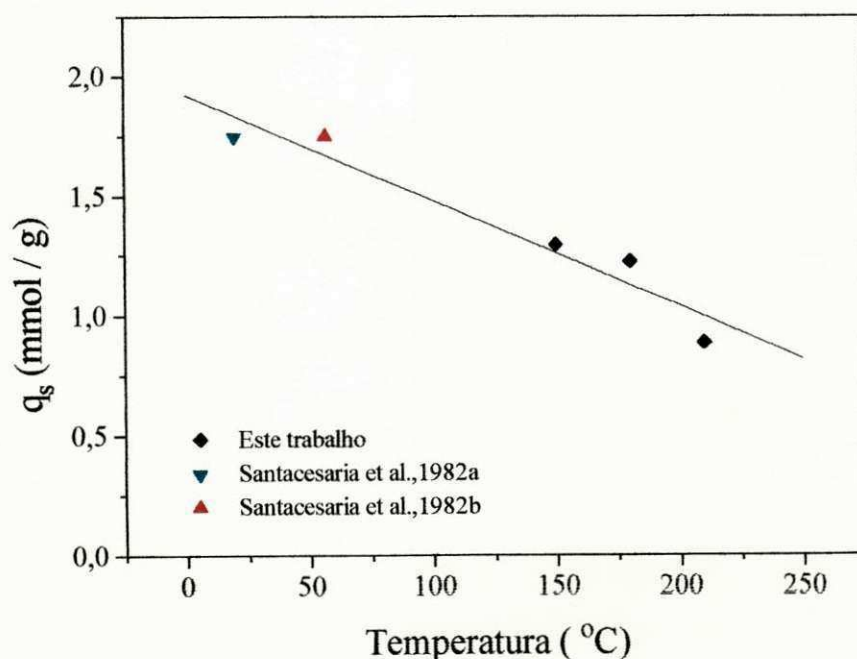


Figura 5.9 - Variação do limite de saturação com a temperatura para o orto-xileno.



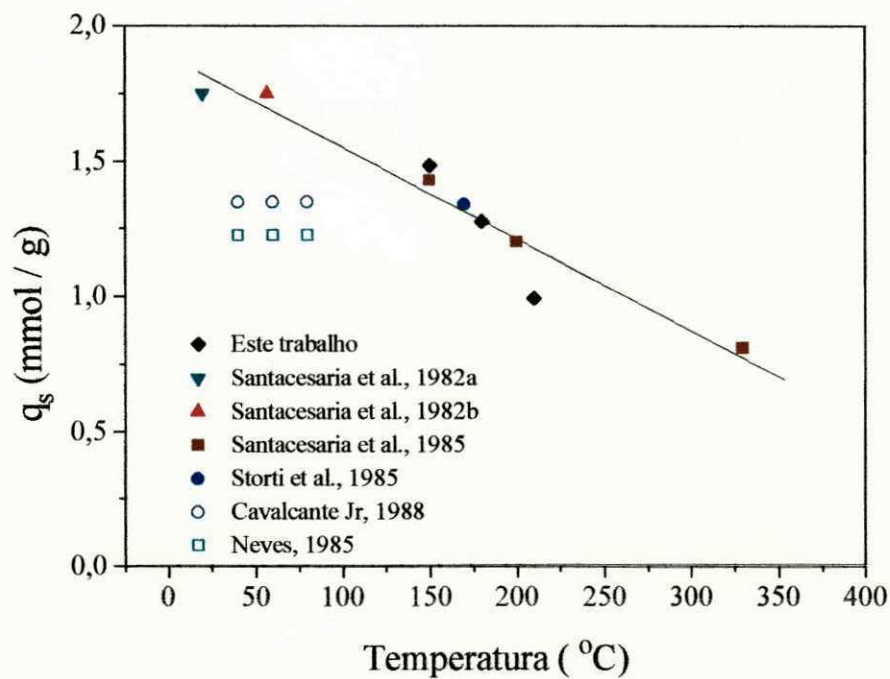


Figura 5.10 - Variação do limite de saturação com a temperatura para o para-xileno.

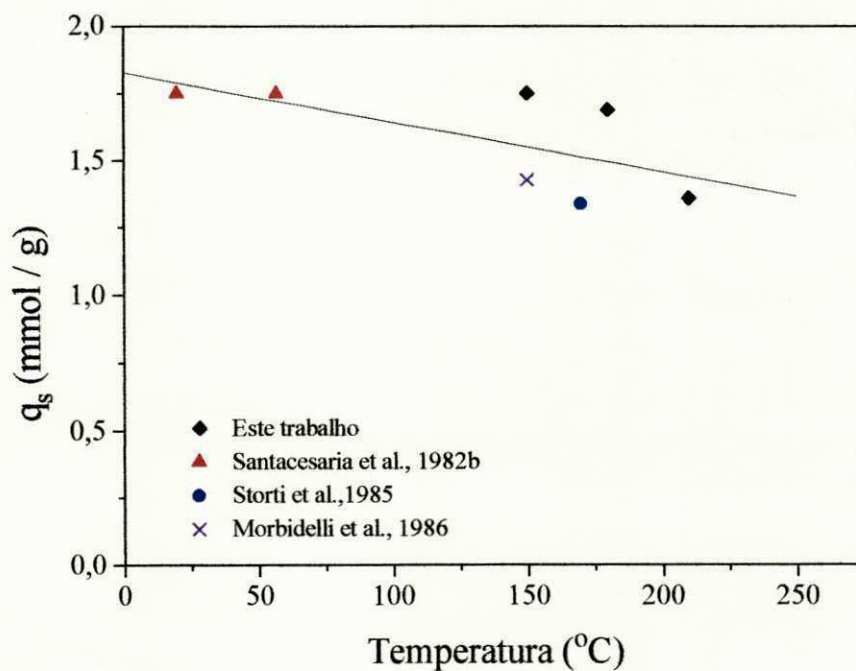


Figura 5.11 - Variação do limite de saturação com a temperatura para o tolueno.

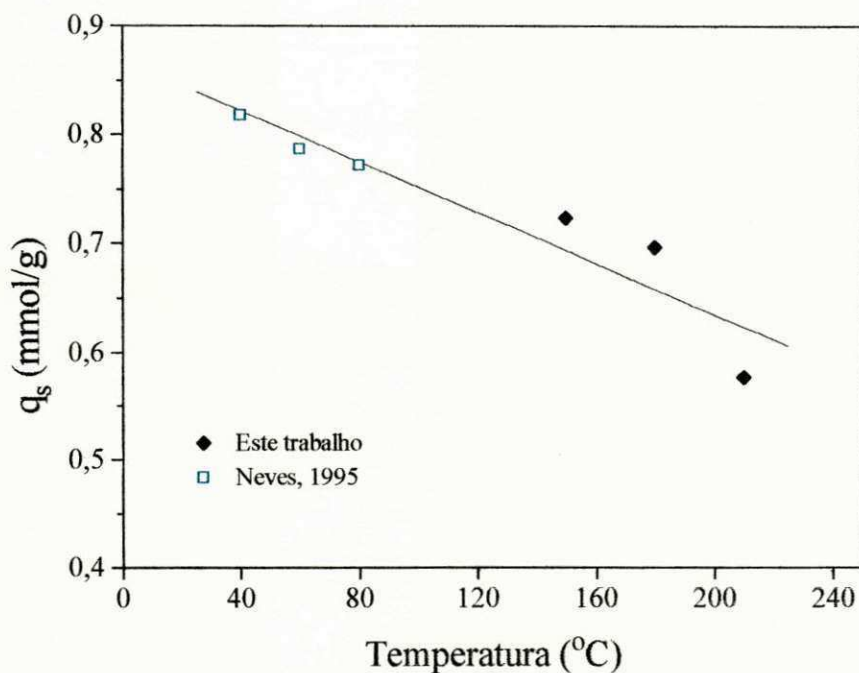


Figura 5.12 - Variação do limite de saturação com a temperatura para o PDEB.

## 5.2 - CINÉTICA DE ADSORÇÃO EM ZEOLITO Y.

Foram realizadas medições da cinética de adsorção do *orto*-xileno, *para*-xileno, tolueno e paradietilbenzeno sobre pellets de zeolito Y comercial às temperaturas de 150, 180 e 210 °C. Os experimentos transcorreram conforme metodologia descrita na seção 4.4, partindo do zeolito termicamente tratado, submetendo-o a uma concentração do adsorbato no tempo zero. A íntegra dos resultados para todos os ensaios cinéticos encontra-se no Apêndice C.

### 5.2.1 - Curvas de “uptake”

Para apresentação gráfica dos pontos experimentais foram confeccionadas curvas de “uptake”, relacionando a fração de aproximação do equilíbrio ( $\gamma = m_t / m_\infty$ )

com o tempo de adsorção. As figuras 5.13, 5.14, 5.15 e 5.16 mostram as curvas “uptake” nas temperaturas de estudo, relativas ao *orto*-xileno, *para*-xileno, tolueno e paradietilbenzeno, respectivamente. Observa-se que o processo de difusão é extremamente rápido nos momentos iniciais, especialmente para o tolueno que atinge o equilíbrio praticamente nos primeiros 20 minutos de adsorção (figura 5.15). Após o período inicial de alta velocidade de difusão, a adsorção evolui vagarosamente por um curto espaço de tempo, ao término do qual não são mais registradas variações na quantidade adsorvida no sólido.

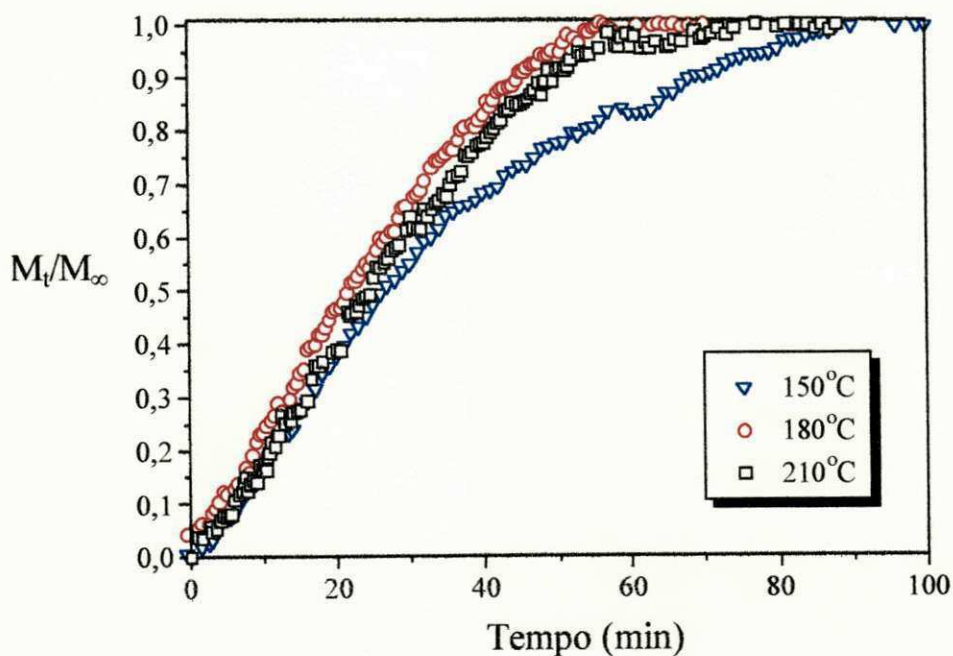


Figura 5.13 - Comparação das curvas “uptake” para o *orto*-xileno ( $P_s = 1,483$  mmHg).

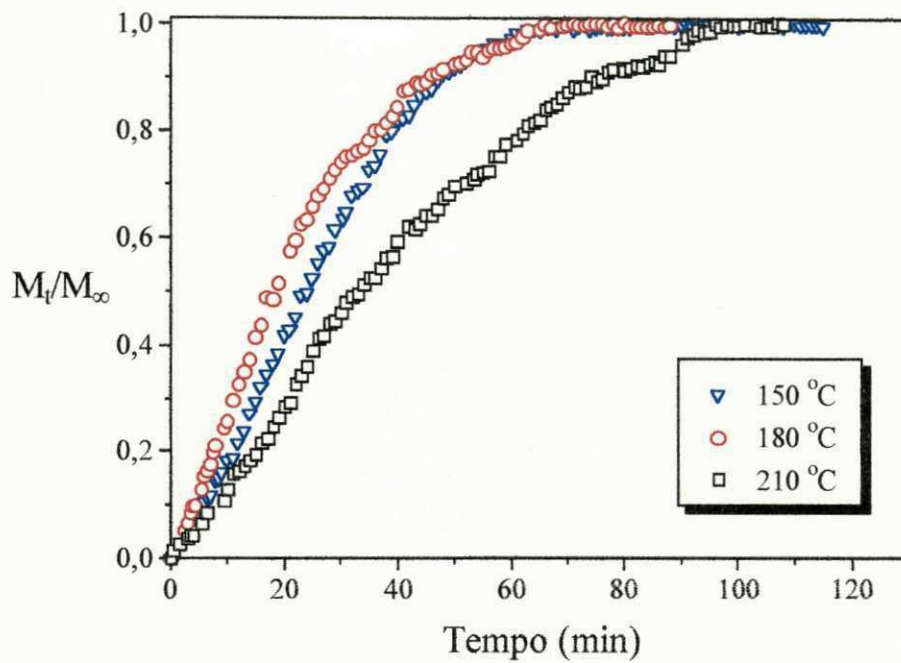


Figura 5.14 - Comparação das curvas “uptake” para o para-xileno ( $P_s = 1,998$  mmHg).

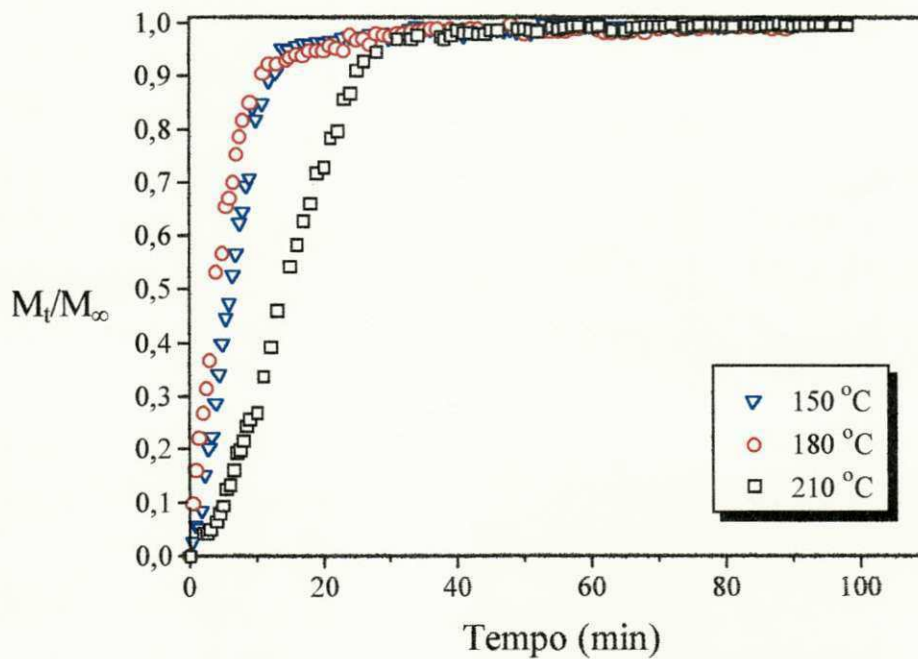


Figura 5.15- Comparação das curvas “uptake” para o Tolueno ( $P_s = 6,985$  mmHg).



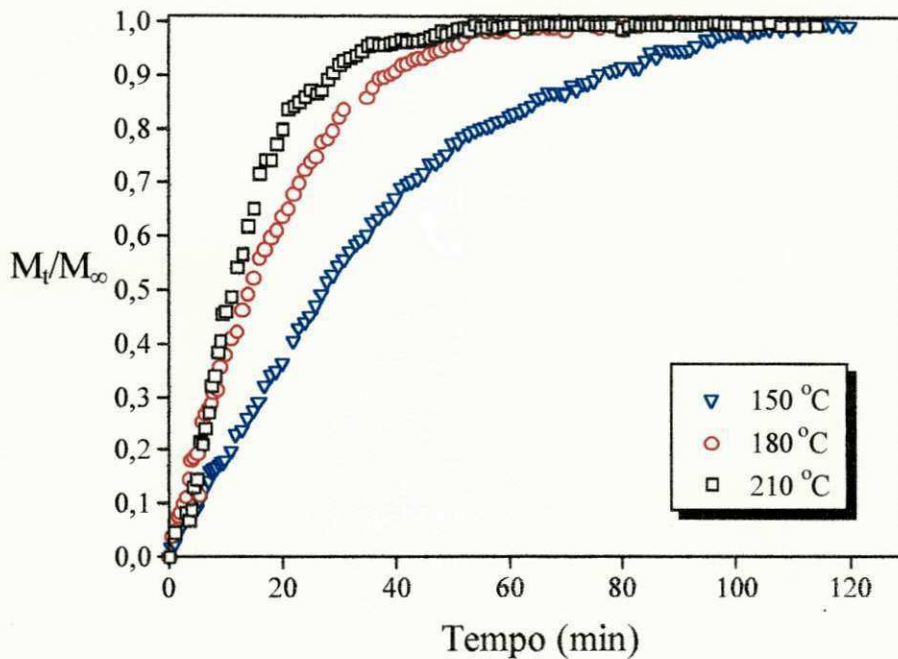


Figura 5.16- Comparação das curvas “uptake” para o PDEB ( $P_s = 0,217$  mmHg).

### 5.2.2 - Efeito da temperatura sobre a cinética de adsorção

De um modo geral, a velocidade de difusão deve aumentar com o incremento da temperatura de adsorção. Os experimentos realizados com o paradietilbenzeno evidenciaram bem este comportamento, isto é, a sequência das curvas “uptake” na figura 5.16 indica que a taxa de adsorção segue a ordem : curva a 210 °C > curva a 180 °C > curva a 150 °C.

Com o *orto* e *para*-xileno (figuras 5.13 e 4.14), o aumento da velocidade de adsorção foi observado, entre 150 e 180 °C. Para o tolueno (figura 5.15), entretanto, as curvas cinéticas a 150 e 180 °C são praticamente coincidentes, portanto não foi verificada a influência da temperatura sobre a taxa de adsorção.

A 210 °C, as curvas cinéticas do *orto*-xileno, *para*-xileno e tolueno foram incoerentes com os resultados observados a 150 e 180 °C.

### 5.2.3 - Seletividade cinética

É geralmente aceito que o *orto*-xileno se difunde mais vagorosamente que o benzeno, tolueno e *para*-xileno [SHAH & LIOU, 1994]. Estas são moléculas menos volumosas, com diâmetro cinético de 5,85 Å, comparadas com o *orto*-xileno (6,8 Å). As curvas “uptake” do *orto*- e *para*-xileno, confrontadas às mesmas condições, confirmam esse comportamento. A 150 °C (figura 5.17) há seletividade cinética para o *para*-xileno; a 180 °C (figura 5.18) as velocidades de difusão são praticamente idênticas. A 210 °C, os resultados são incoerentes, conforme já observado no item anterior.

Com o tolueno e paradietilbenzeno, a análise comparativa não foi possível pois os ensaios experimentais foram conduzidos em intervalos de concentração da fase fluida não coincidentes.

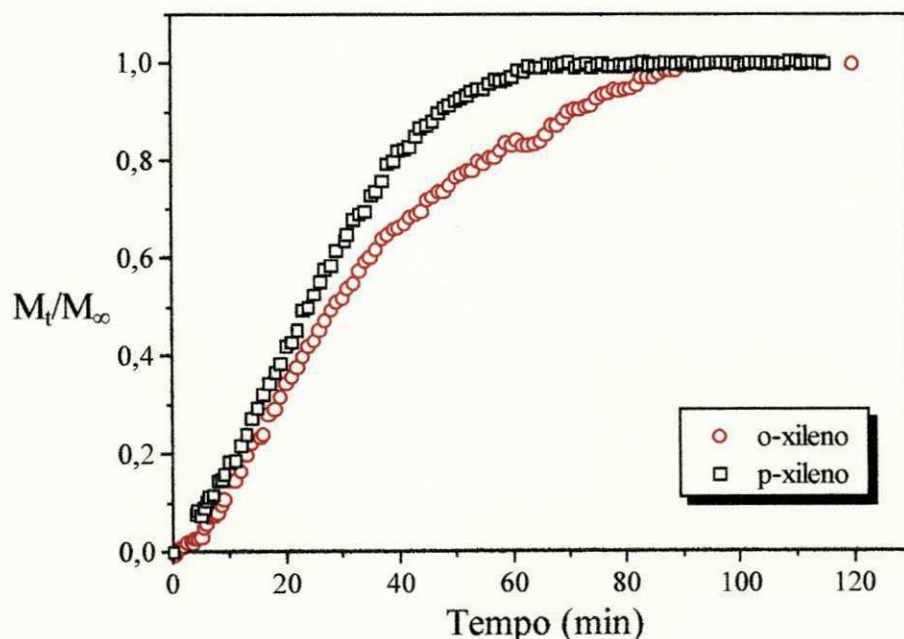


Figura 5.17 - Curvas “uptake” para a adsorção do *orto*-xileno ( $c = 0,20$  % molar) e *para*-xileno ( $0,26$  % molar) a 150 °C.

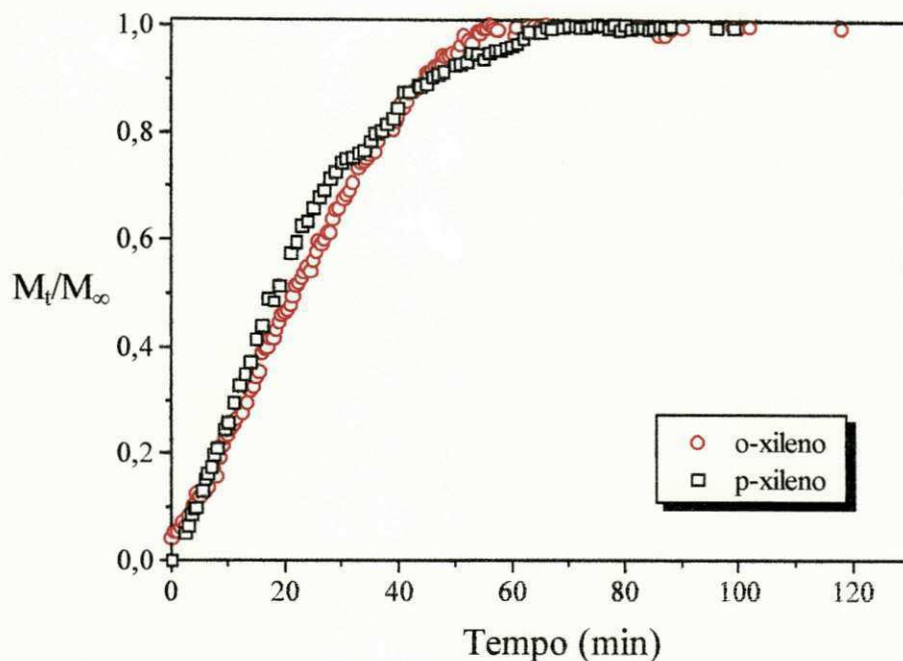


Figura 5.18 - Curvas "uptake" para a adsorção do *orto*-xileno ( $c = 0,20$  % molar) e *para*-xileno (0,26 % molar) a  $180$  °C.

### 5.3 - MODELAGEM CINÉTICA

Para o cálculo dos coeficientes de difusão, foram aplicados ao grupo de dados dois modelos difusionais. O primeiro supõe a transferência de massa no microporo como etapa controladora do processo de adsorção e o segundo, considera a resistência no macroporo como o efeito dominante.

#### 5.3.1 - Aplicação do modelo para controle difusional no microporo

Os coeficientes de difusão no microporo, preditos pela equação 2.12, foram calculados através do método iterativo mediante ajuste não linear de mínimos quadrados



pelo algoritmo de LEVENBERG-MARQUARDT. A tabela 5.4 fornece os resultados obtidos na simulação.

Tabela 5.4 - Coeficientes de difusão e erros produzidos pela utilização do modelo difusional do microporo ao sistema de aromáticos em pellets de zeolito Y.

SUBSTÂNCIA	D × 10 <sup>13</sup> (cm <sup>2</sup> /s)*			ERRO MÉDIO (%)		
	150 °C	180 °C	210 °C	150 °C	180 °C	210 °C
<i>orto</i> -xileno	3,0643	3,9603	3,1652	40,42	38,15	58,72
<i>para</i> -xileno	3,9434	4,4910	2,4412	37,13	36,11	55,33
tolueno	13,0737	18,3353	5,9617	40,78	7,26	55,53
Paradietilbenzeno	3,0164	6,2919	7,1536	25,74	12,72	23,29

\*Os cálculos têm como base um cristal zeolítico de raio 1 µm.

$1 \times 10^{-6}$  m  $\times 10^2$  cm  
 $1 \times 10^{-4}$  cm

A figura 5.19 apresenta uma comparação dos nossos resultados com os obtidos por GODDARD & RUTHVEN (1986) para a faujasita natural que apresenta estrutura cristalina semelhante à do zeolito Y. A grande discrepância entre os nossos valores e os de GODDARD & RUTHVEN (1986) pode ser explicada pela inadequação do modelo unimodal aos nossos valores experimentais, que incorporam o possível efeito da resistência à transferência de massa no macroporo ao valor coeficiente de difusão intracristalina obtido. Observando-se os erros médios encontrados, verifica-se que, para nenhum dos adsorbatos estudados sobre pellets de zeolito Y, o ajuste foi satisfatório.

Estas duas observações, portanto, desacreditam os coeficientes de difusão (D) determinados. Pode-se notar, entretanto, que se não forem considerados os valores obtidos a 210 °C, os resultados ainda assim guardam uma certa coerência com a variação de temperatura.

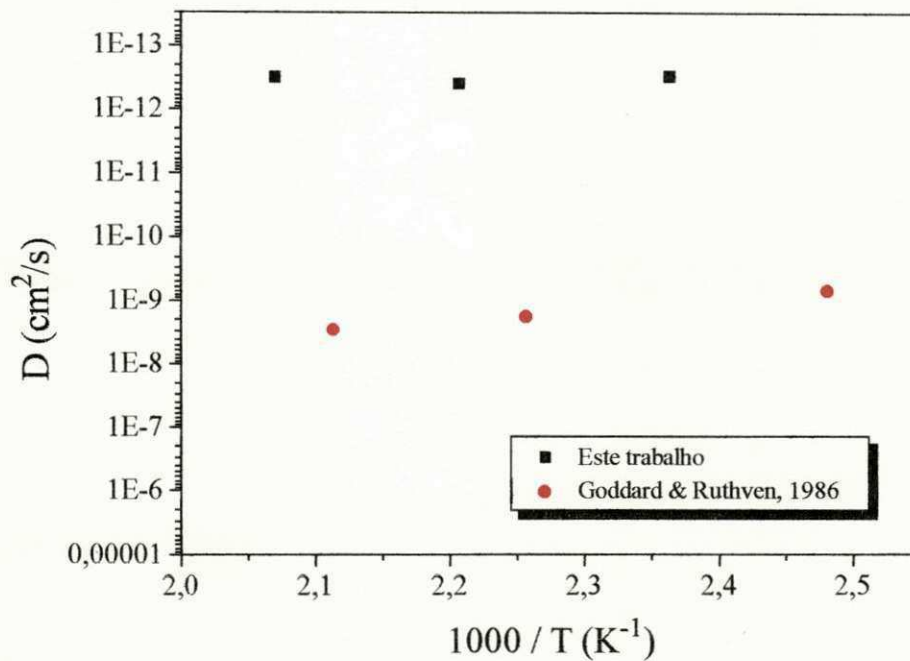


Figura 5.19 - Comparação entre as difusividades intracristalinas determinadas neste trabalho e as reportadas por Goddard & Ruthven (1986) para o orto-xileno em cristais de faujasita natural ( $r_c = 125 \mu\text{m}$ ).

### 5.3.2 - Aplicação do modelo “Shrinking Core”

Supondo a resistência associada ao transporte no macroporo como o principal obstáculo à transferência de massa, foi empreendida uma tentativa de determinação dos coeficientes de difusão através do modelo “Shrinking Core”. Os cálculos se basearam na equação linearizada do modelo:

$$6\tau = 1 + 2 \cdot \left(1 - \frac{m_t}{m_\infty}\right) - 3 \cdot \left(1 - \frac{m_t}{m_\infty}\right)^{2/3} \quad (5.1)$$

o parâmetro  $\tau$  relaciona o coeficiente de difusão no macroporo com outras propriedades do sistema conforme já definido anteriormente (equação 2.16):

$$\tau = \frac{\epsilon_p \cdot D_p}{R_p^2} \cdot \frac{c_o}{q_s} \cdot t \quad (2.16)$$

Havendo boa adaptação dos resultados experimentais ao modelo, o gráfico de  $\tau$  em função do tempo será uma reta passando pela origem dos eixos, cuja inclinação fornece o valor do coeficiente de difusão.

A figura 5.20 mostra a aplicação do modelo “Shrinking Core” aos valores da cinética de adsorção do orto-xileno a 150 °C, como exemplo representativo de todos os adsorbatos. Está evidente que os dados experimentais não se adequaram satisfatoriamente ao modelo escolhido. Os coeficientes de difusão calculados estão na ordem de  $10^{-2}$  cm<sup>2</sup>/s, valores excessivamente altos para a difusão em zeólitos.

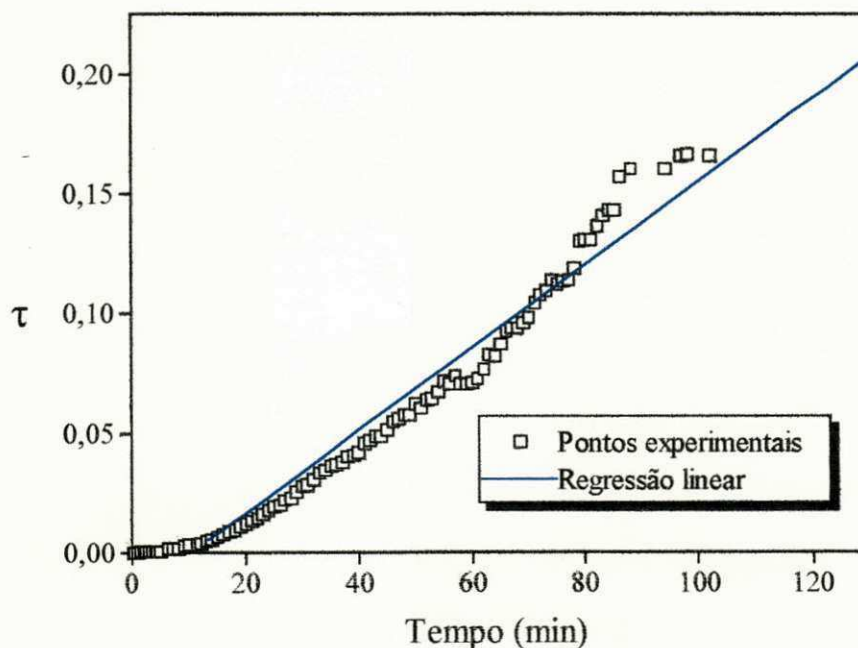


Figura 5.20 - Aplicação do modelo “Shrinking Core” aos resultados do *orto*-xileno à temperatura de 150 °C.

### 5.3.3 - Comentário sobre os modelos difusionais

Ambos os modelos mostraram-se inadequados para ajustar os dados experimentais, produzindo erros muito grandes. Contudo, a não concordância entre os

modelos escolhidos e os dados experimentais não é extraordinária, considerando as múltiplas resistências envolvidas na difusão em pellets. Sendo assim, não se pode assegurar que um único mecanismo seja responsável pela difusão no zeolito; o mais provável é que a ocorrência de efeitos combinados, resultantes da difusão no micro e macroporo.

#### 5.4 - ADSORÇÃO EM ALPO<sub>4</sub>-11

Foram levantados os dados da cinética e equilíbrio de adsorção do *orto*- e *para*-xileno em peneira molecular AlPO<sub>4</sub>-11 a 60 °C. As curvas de equilíbrio estão expostas na figura 5.21a e mostram um bom ajuste ao modelo de Langmuir, conforme pode ser visto na figura 5.21b. Os parâmetros derivados do modelo da isoterma de Langmuir aplicada aos resultados experimentais compõem a tabela 5.5.

Tabela 5.5 - Parâmetros do modelo de Langmuir aplicado à adsorção de xilenos em peneira molecular AlPO<sub>4</sub>-11.

	b (mmHg <sup>-1</sup> )	q <sub>s</sub> (mmol/g)	K	Fator de correlação (r)
<i>orto</i> -xileno	1,7449	0,3991	1.032,94	0,93356
<i>para</i> -xileno	1,6252	0,3608	369,71	0,93381

A capacidade máxima de retenção dos xilenos pela peneira molecular AlPO<sub>4</sub>-11, mesmo à temperatura relativamente baixa, é bem inferior à do zeolito Y, fato que pode ser atribuído à dificuldade das moléculas em penetrar nos pequenos poros elípticos do AlPO<sub>4</sub>-11 (dimensões 3,6 × 6,3 Å). BARTHOMEUF & MALLMANN (1990) acrescentam que fortes interações adsorbato/adsorvente estão envolvidas na adsorção de

aromáticos em zeólitos; o mesmo não acontece com os  $\text{AlPO}_4\text{-n}$ , onde as interações são insignificantes devido a ausência de cátions de compensação na sua estrutura.

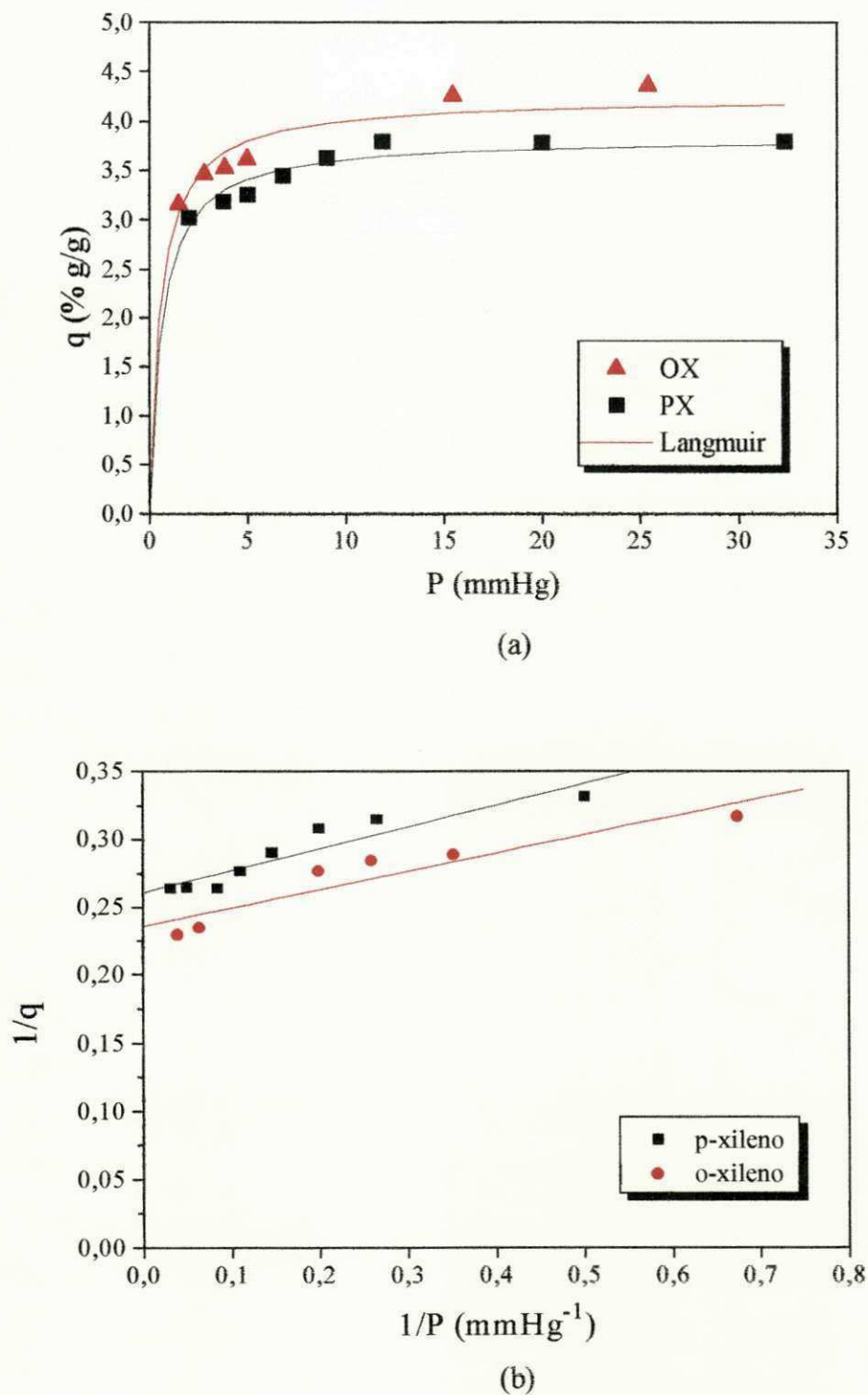


Figura 5.21 - Isothermas de equilíbrio de adsorção dos xilenos em  $\text{AlPO}_4\text{-11}$  a  $60\text{ }^\circ\text{C}$ . a) curvas experimentais; b) ajuste segundo o modelo de Langmuir.



Quanto à cinética de adsorção, o para-xileno se difunde mais rapidamente (figura 5.22), embora apresente menor capacidade de retenção pelo sólido. A adsorção preferencial do orto-xileno pelos  $AlPO_4-n$  é explicada por CHIANG et al. (1991) em termos da conformação da molécula do adsorbato dentro do canal do adsorvente. Os autores sugerem que, conforme ocorre ao benzeno, as moléculas do *orto*-xileno penetram nos canais “face a face”, com uma mínima distância entre si, como exemplificado na figura 5.23a. Logo, mais moléculas são adsorvidas por vez, ainda que a velocidade de difusão seja retardada. Por outro lado, para minimizar as interações com as paredes dos poros, as moléculas do *para*-xileno direcionam-se paralelamente ao eixo do poro (figura 5.23b), conformação que aumenta a distância intermolecular, conseqüentemente, a introdução nos canais é facilitada, mas poucas moléculas poderão ser admitidas por vez.

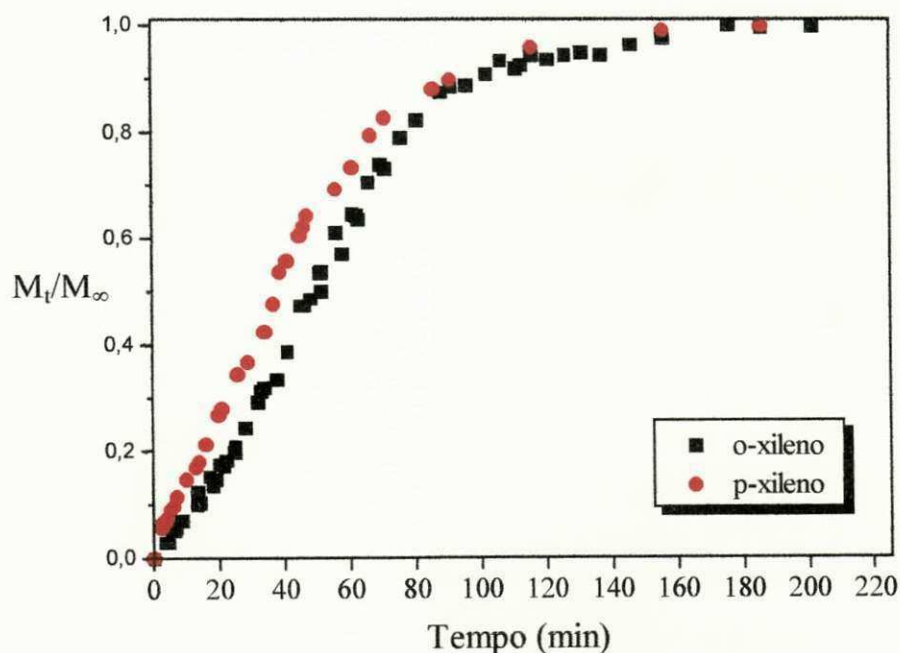


Figura 5.22 - Cinética de adsorção do *orto*-xileno ( $c = 0,20$  % molar) e *para*-xileno ( $c = 0,26$  % molar) a 60 °C.

Os resultados aqui apresentados para a adsorção em  $\text{AlPO}_4\text{-11}$ , ainda que preliminares, confirmam a tendência de retenção preferencial do *orto*-xileno, fato comumente reportado para as peneiras moleculares alumino-fosfatadas. Entretanto, é importante ressaltar que as baixas capacidades de adsorção observadas e o longo período necessário para alcançar o equilíbrio desestimulam o uso do  $\text{AlPO}_4\text{-11}$  na separação dos xilenos.

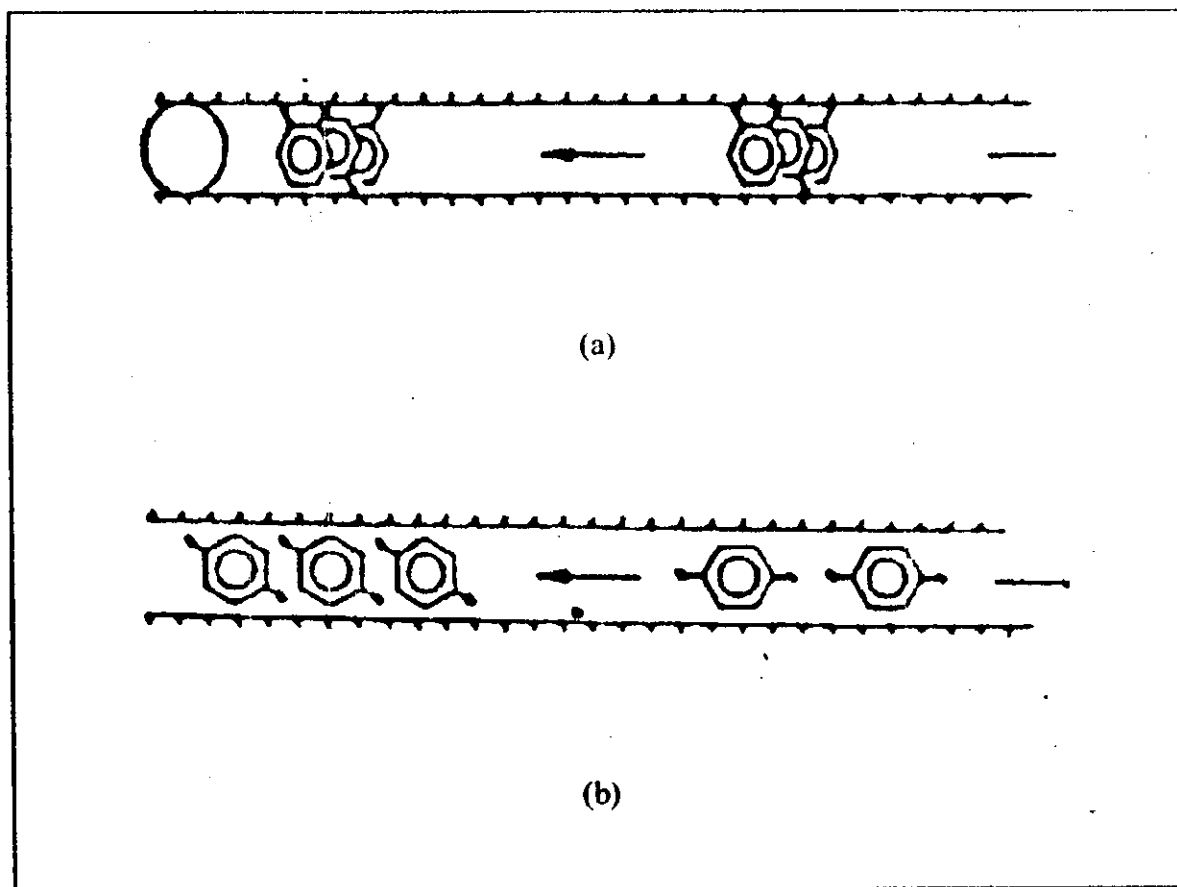


Figura 5.23 - Configurações de empacotamento dos xilenos nos canais da peneira molecular  $\text{AlPO}_4\text{-n}$ . a) molécula do *orto*-xileno; b) molécula do *para*-xileno [CHIANG et al., 1991].



## CAPÍTULO 6

### CONCLUSÕES

---

#### 6.1 - ADSORÇÃO EM ZEOLITO Y

Os estudos do equilíbrio da adsorção monocomponente de aromáticos em pellets de zeolito Y comercial, no intervalo de 150 a 210 °C, permitem concluir que:

- As isotermas de equilíbrio apresentam características de equilíbrio irreversível, com formato retangular. O modelo da isoterma de Langmuir ajusta-se bem aos resultados experimentais, entretanto, os valores da constante de Henry (K) derivados do modelo não fornecem uma relação consistente com a temperatura, para a maioria dos adsorbatos.

- A energia de adsorção ( $\Delta U_0$ ), calculada segundo a relação de van't Hoff para o para xileno é de 7,90 kcal/mol e está na faixa de valores encontrados para a fisissorção.

- À mesma temperatura, a capacidade de adsorção segue a ordem: tolueno > *para*-xileno > *orto*-xileno > paradietilbenzeno, sequência inversa a dos diâmetros moleculares, fato que sugere a ocorrência da seletividade de forma. A menor capacidade de adsorção é de 0,576 mmol/g para o paradietilbenzeno na temperatura de 210 °C e a máxima retenção é de 1,749 mmol/g, correspondente ao tolueno a 150 °C.

- O limite de saturação diminui com o aumento da temperatura para todos os adsorbatos estudados. Os valores obtidos neste trabalho, comparados também com os de outros autores seguem, ao que parece, uma relação linear;

Quanto à cinética de adsorção em pellets de zeolito Y é possível concluir que:

- A velocidade de adsorção aumenta com o incremento da temperatura para os adsorbatos estudados no intervalo de 150 a 180 °C. A 210 °C, a tendência se modifica. Uma possível explicação é que a temperatura estaria influenciando de maneira diferenciada os mecanismos de difusão envolvidos. O comportamento da velocidade de difusão fora das expectativas observado a 210 °C, portanto, poderiam ser consequência da maior importância de um mecanismo difusional em relação ao outro.

- Confrontadas às mesmas condições, as curvas “uptake” do *orto*- e *para*-xileno revelam *para*-seletividade cinética, bem observada a 150 °C.

- Para a modelagem cinética, tanto o modelo com controle difusional no microporo quanto o “Shrinking Core” são inadequados para representar os resultados experimentais. Devido às múltiplas resistências envolvidas na difusão em pellets, é provável a existência de efeitos combinados, resultantes da transferência de massa nos macro e microporos.

## 6.2 - ADSORÇÃO EM $AlPO_4-11$

Dos resultados determinados para a adsorção do *orto*-xileno e *para*-xileno em peneira molecular  $AlPO_4-11$ , é possível concluir que:

- As isotermas de equilíbrio são retangulares e podem ser representadas pelo modelo da isoterma de Langmuir. Os limites de saturação do *orto*-xileno e *para*-xileno a

60°C são, respectivamente, 0,3991 e 0,3608 mmol/g , valores bem inferiores aos reportados para o zeolito Y.

•Conforme é característico das peneiras moleculares alumino-fosfatadas, o  $\text{AlPO}_4\text{-11}$  apresenta seletividade de equilíbrio para o *orto*-xileno e seletividade cinética para o *para*-xileno.

## CAPÍTULO 7

### SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para dar continuidade ao presente trabalho, algumas sugestões são consideradas importantes:

1. Estabelecer concentrações ainda mais baixas do adsorbato, de modo a obter pontos da isoterma de equilíbrio na região da Lei de Henry.
2. Determinar as isotermas de equilíbrio em outras temperaturas com o objetivo de avaliar mais acuradamente o valor do calor de adsorção.
3. Realizar experimentos com diferentes tamanhos de pellets, visando esclarecer melhor o efeito da difusão intercrystalina;
4. Trabalhar com pellets de diferentes tamanhos dos cristais para verificar o efeito da difusão intracrystalina;
5. Realizar experimentos em temperaturas intermediárias, entre 180 e 210°C, para investigar o comportamento anômalo encontrado nas curvas “uptake” a 210 °C.
6. Aplicar um modelo difusional que englobe as resistências nos macroporos e microporos, para determinação dos coeficientes de difusão.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- ARAÚJO, A. S., DINIZ, J. C.; SILVA, A. O. S.; MELO, R. A. A. , *Hydrothermal Synthesis of Cerium Aluminophosphate*. *Journal of Alloys and Compounds*, 1995.
- AZEVEDO, D.C.S., *Estudo Cinético e Termodinâmico de Adsorção para o Sistema Etanol água sobre Zeolita 3A*, Tese de Mestrado, UFSCar, 1993.
- AZEVEDO, D.C.S.,CAVALCANTE JR, C.L., *Adsorção em Peneiras Moleculares: Um Novo processo de Separação*, *Revista Engenharia*,n° 12, 1994.
- BARTHOMEUF, D. & MALLMANN, A. ; *Adsorption of Aromatics in NaY and AlPO<sub>4</sub>-5. Correlation with the Sorbent Properties in Separations*. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29, 1990, 1435-1438.
- BILBA, N.; AZZOUZ, A.; NAUM, N.; NIBOU, D., *Synthesis and Characterization of an Aluminophosphate Material with AlPO-15 Framework type Structure*.,IN: *Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art 1994*, J. Weitkamp, H.G. Karge, H. Pfeifer e W. Hölderich (eds.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, (84), 1994, 605-612.
- BRECK, D. W.; *Zeolites Molecular Sieves*. Robert E. Krieger Publishing Company, Malabar, Florida, 1984.
- BROUGHTON, R. W.; NEUZIL, R. W.; PHARIS, J.M.; BREARLEY, C.S.; *The parex Process for Recovering Paraxylene*. *Chemical Engineering Progress*, vol. 66, n° 9, 70-75, 1970.

- BÜLOW, M. e MICKE, A.; *Determination of Transporte Coefficients in Microporous Solids*, IN: *Adsorption*, n°1, 29-48, 1995.
- CARDOSO, D.; *Introdução à Catálise Heterogênea*. São Carlos Gráfica, UFSCar, São Paulo, 1987.
- CAVALCANTE JR., C.L. *Estudos Cinéticos da Adsorção Seletiva de Xilenos sobre Zeólitas Y*. Tese Mestrado, UFScar., 1988.
- CAVALCANTE Jr., C.L.; *Hindered diffusion in silicalite and offretite-erionite zeolites*, Tese de Ph.D., University of New Brunswick, Canadá, 1993.
- CAVALCANTE JR., C.L.; RUTHVEN, D.M.; *Adsorption of Branched and Cyclic Paraffins in Silicalite. 1. Equilibrium*. *Ind. Eng. Chem. Res.* número 34, p. 177-184, 1995.
- CAVALCANTE Jr., C.L., e RUTHVEN, D.M., *Adsorption of Branched and Cyclic Paraffins in Silicalite. 2. Kinetics*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, (34), p. 185-191, 1995.
- CHIANG, A.S.T.; LEE, C. K.; CHANG, Z.H.; *Adsorption and diffusion of aromatics in AlPO<sub>4</sub>-5 Zeolites*, vol. 11, abril/maio, 380-386, 1991.
- CHOUDHARY, V. R. ; MAYADEVI, S.; SINGH, A.P.; *Simple Apparatus for the Gravimetric Adsorption of liquid Vapors on solid Catalysts/Adsorbents*. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, 413-415, 1995.
- CRANK, J., *The Mathematics of Diffusion*, Oxford Press, London, 1975.
- CSICSERY, S.M., *Shape-selective Catalysis in Zeolites*, *Zeolites*, (4), 202-212, 1984.
- DAVIS, M.E., *Zeolites and Molecular Sieves: Not Just Ordinary Catalysts*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30, 1675-1683, 1991

EHRHARDT, K.; SEIDEL-MORGENSTERN, A. e RICHTER, M., *Dynamic Adsorption Properties of pelletized Molecular Sieves*, IN: Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art 1994, J. J. Weitkamp, H.G. Karge, H. Pfeifer e W. Hölderich (eds.), Studies in Surface Science and Catalysis, (84), ,1277-1284, 1994

FLANIGEN, E.M. *Zeolites and Molecular Sieves an Historical Perspective*, IN: Introduction to Zeolite Science and Practice, van Bekkum,H., Flanigen, E.M., Jansen, J.C (eds.), Elsevier, Amsterdam, 1991.

GARCIA, S. F. & WEISZ, P. B. ; *Effective Diffusivities in Zeolites. I. Aromatics in ZSM-5 Crystals*. Journal of Catalysis, 121, 294-311, 1990.

GODDARD, M. & RUTHVEN, D. M. ; *Sorption and diffusion of C<sub>8</sub> aromatic hydrocarbons in faujasite type zeolites. II Sorption Kinetics and intracrystalline diffusivities*. Zeolites, 1986a, vol 6, julho, 283-289.

GODDARD, M. & RUTHVEN, D. M. ; *Sorption and diffusion of C<sub>8</sub> aromatic hydrocarbons in faujasite type zeolites. III Self-diffusivities by tracer exchange*. Zeolites, 1986b, vol 6, julho, 445-448.

HAAG, W. O., *Catalysis by Zeolites-Science and Technology*, IN: Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art 1994, J. Weitkamp, H.G. Karge, H. Pfeifer e W. Hölderich (eds.), Studies in Surface Science and Catalysis, (84), 1375-1394. 1994.

JOHNSON, A.P.; FURFARO, A.P.; HOBBS, S.H.; KABZA, R.G. *Advances in para-Xylene Recovery*. 1988 UOP Technology Conference, 1988.



KÄRGER, J. e PFEIFER, H., *Transport Properties of Molecular Sieves Studied by the NMR Pulsed Field Gradient Technique*. IN: *Perspective in Molecular Sieve Science*, Flank, W. H. and Whyte, T.E. (eds.), ACS Symp. Series, 377-396, 1988.

KÄRGER, J. e RUTHVEN, D. M., *Diffusion in Zeolites and Other Microporous Solids*, John Willey & Sons, New York, 1992.

KOKOTAILO, G. T.; LAWTON, S.L.; OLSON, D.H. e MEIER, W.M., *Nature*, (272), 437, 1978.

MA, Y. H. & SAVAGE, L. A. ; *Xylene isomerization using zeolites in a Gradientless Reactor System*. *AIChE Journal*, vol. 33, nº 8, ago., 1987, 1233-1235.

MARRA Jr., W. D.; *Adsorção de Xilenos sobre Zeólitas em Leito Fixo: Interpretação das curvas Breakthrough*. Tese de Mestrado, UFSCar, 1991.

MCCULLEN, S. B., REISCHMAN, P. T., OLSON, D. H., *Hexane and benzene adsorption by aluminophosphates and SSZ-24: the effect of pore size and molecular sieve composition*, *Zeolites*, vol. 13, nov./dez., 1993.

MEIER, W.M. e OLSON, D.H., *Atlas of Zeolite Structure Types*, 3ª ed., Butterworth-Heinemann, Londres, 1992.

MIRTH, G.; CEJKA, J.; LERCHER, J. A. ; *Transport and Isomerization of Xylenes over HZSM-5 Zeolites*. *Journal of Catalysis* 139, 24-33, 1993.

MORBIDELLI, M.; STORTI, G.; CARRÀ, S.; *Comparison of Adsorption Separation Processes in the Liquid and Vapor Phase. Aplicaton to the Xylene Isomer Mixture*, *Ind. eng. Chem. Fundam.* , volume 25, número 1, pg. 89-95, 1986.

- MORBIDELLI, M.; SANTACESARIA, E.; STORTI, G.; CARRÀ, S., *Separation of Xylenes on Y Zeolites in the Vapor Phase. 2. Breakthrough and Pulse Curves and Their Interpretation*. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., número 24, pg. 83-88. 1985.
- MOSCOU, L., IN: *Introduction to Zeolite Science and Practice*, van Bekkum, H., Flanigen, E.M., Jansen, J.C. (eds.), Elsevier, Amsterdam, 1991, 1-12.
- NABER, J.E.; JONG, K.P.; STORK, W.H.J.; KUIPERS, H.P.C.E. e POST, M.F.M., *Industrial applications of zeolite catalysis*, IN : *Zeolites and Related Microporous Materials : State of the Art 1994*, J. Weitkamp, H.G.Karge, H. Pfeifer e W.Hölderich (eds.), *Studies in surface Science and Catalysis*, (84), 1994, 2197-2219.
- NEVES, S. B.: *Modelagem de um Leito Fixo de Adsorção para Sistemas Líquido-Sólido*. Dissertação de Mestrado, UFBA, 1995.
- NOGGLE, J. H., *Practical curve Fitting and Data Analysis: software and self-istruction for Scientists and engineers*. Ellis Horwood/Prentice-Hall, Inc., 1993.
- PERRY, R. H. & CHILTON, C. H. ; *Manual de Engenharia Química*. Guanabara Dois S/A, 5ª edição, Rio de Janeiro, RJ, 1980.
- POST, M.F.M., IN: *Introduction to Zeolite Science and Practice*, van Bekkum, H., Flanigen, E.M., Jansen, J.C. (eds.), Elsevier, Amsterdam , 1991, 392 -443.
- REES, L.V.C., *Exciting new advances in diffusion of sorbates in zeolites and microporous materials*, IN: *Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art 1994*, J. J. Weitkamp, H.G. Karge, H. Pfeifer e W. Hölderich (eds.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, (84), 1994, 1133-1150.

- REID, R.C.; PRAUNITZ, J.M.; POLING, B.E., *The Properties of gases & Liquids*; McGraw-Hill, New York, 1987.
- RICHARDS, R. E. & REES, L. V. C. ; *The sorption of p-xylene in ZSM-5. Zeolites*, vol. 8, jan., 1988, 35-39.
- RUDZINSKI, W. ; NIESZPOREK, K. ; MOON, H. ; RHEE, H. K. ; *On the theoretical origin and applicability of the potential theory approach to predict mixed-gas adsorption on solid surfaces from single-gas adsorption isotherms. Chemical Engineering Science*, vol. 50, n° 16, pp. 2641-2660, 1995.
- RUTHVEN, D.M. *Principles of Adsorption and Adsorption Processes* , John Wiley & Sons, New York, 1984.
- RUTHVEN, D.M. *Zeolites as Seletive Adsorbents*, Chem. Eng. Prog., Fev., 1988, 42-50.
- RUTHVEN, D.M., *Adsorption*. IN: Encyclopedia of Chemical Technology, 4<sup>th</sup> ed., John Willey & Sons, New York, 1991.
- RUTHVEN, D.M. e EIC, M., *Intracristaline Diffusion in Zeolites*, IN: Perspective in Molecular Sieve Science, Flank, W. H. and Whyte, T.E. (eds.), ACS Symp. Series, 1988, 362-375.
- RUTHVEN, D.M.; EIC, M.; XU, Z., *Diffusion of Hydrocarbons in A and X Zeolites and Silicalite*. ZEOCAT, Leipzig; 1990.
- RUTHVEN, D. M.; EIC, M.; RICHARD, E. ; *Diffusion of aromatics hydrocarbons in silicalite*. Zeolites, vol. 11, set./out., 1991, 647-653.
- RUTHVEN, D. M., & GODDARD, M. ; *Sorption and diffusion of C<sub>x</sub> aromatic hydrocarbons in faujasite type zeolites. I. Equilibrium isotherms and separation factors*. Zeolites, 1986, vol 6, julho, 275-282.

SANTACESARIA, E.; GELOSA, D.; DANISE, P., CARRÀ, S., *Separation of Xylenes on Y Zeolites in the Vapor phase. 1. Determination of the Adsorption Equilibrium Parameters and of the Kinetic Regim.* Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., n° 24, pg. 78-83. 1985.

SANTACESARIA, E.; MORBIDELLI, M.; DANISE, P.; MERCENARI, M.; CARRÀ, S., *Separation of Xylenes on Y Zeolites. 1. Determination of the Adsorption Equilibrium parameters, Selectivities, and Mass Transfer Coefficients through Finite Bath Experiments.* Ind.Eng.Chem. Process Des. Dev., vol. 21, n° 3, 1982a.

SANTACESARIA, E. ; MORBIDELLI, M. ; SERVIDA, A. ; STORTI, G. ; CARRÀ, S. ; *Separation of xylenes on Y zeolites. 2. Breakthrough Curves and their Interpretation.* Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., vol. 21, n° 3, 1982b.

SEKO, M., *Process efficiently yields p-xylene and ethylbenzene* , The Oil Gas Journal, vol. 2, julho, pg. 81-86, 1979.

SHAH, D.B. e LIOU, H.Y., *Diffusion of Aromatics through a Silicalite Membrane.* IN: Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art 1994, J. J. Weitkamp, H.G. Karge, H. Pfeifer e W. Hölderich (eds.), Studies in Surface Science and Catalysis, (84), 1994,1347-1354.

SILVA, F.L.H., *Estudo do Equilíbrio e Cinética da Adsorção de Metanol - Tolueno em Zeólitas 4A* , Tese de mestrado, UFPB, 1993.

STORTI, G. ; SANTACESARIA, E. ; MORBIDELLI, M.; CARRÀ, S. ; *Separation of xylenes on zeolites in the vapor phase. 3. Choice of the suitable desorbent.* Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 1985, vol. 24, 89-92.

TUNG, L. A. e KING, C. J., *Sorption and Extraction of Lactic and Succinic Acids at  $pH > pK_{a1}$ . 1.Factors Governing Equilibria.*, Ind. Eng. Chem. Res., 33, 1994, 3217-3223.

VAN DER WIEL, J.P. E WESSELINGH, J.A., *Continuos Adsorption in Biotechnology*.  
IN: Adsorption: Science and Technology, Rodrigues, A.E., Levan, M.D. and  
Tondeur, D. (eds.), NATO ASI Series, Kluwer Academic Publishers, The  
Netherlands, 1989, 427.

VOOGD, P.; VAN BEKKUM, H.; SHAVIT, D.; KOUWENHOVEN, W.; *Effect of  
Zeolite Structure and Morphology on Intracrystalline n-Hexane Diffusion in  
Pentasil Zeolites studied by the Zero-length Column Method*, Chem. Soc. Faraday  
Trans., 87 (21), 1991, 3575-3580.

WILSON, S.T.; LOK, B.M.; MESSINA, C.A.; CANNAN, T.R. e FLANIGEN, E.M., J.  
Am. Chem. Soc. (104), 1982, 1146-1150.

WU, P.; DEBEBE, A.; MA, Y. H.; *Adsorption and diffusion of C<sub>6</sub> and C<sub>8</sub> hydrocarbons  
in silicalite*. Zeolites, vol. 3, abril, 1983.

YAN, T.Y.; *Effects of Moisture in Separation of C<sub>8</sub> Aromatics using Medium-Pore  
Zeolites*, Ind. Eng. Chem. Res., n° 27, pg. 1665-1668, 1988.

YOSHIDA, H., KISHIMOTO, N., KATAOKA, T., *Adsorption of Glutamic Acid on  
Pyaminated Highly Porous Chitosan : Equilibra*, Ind. Eng. Chem. Res., 34,  
1995, 347-455.

## APÊNDICE A

### A.1 - Pressão de Vapor dos componentes puros

As pressões de vapor dos adsorbatos nas temperaturas não explicitadas na literatura foram determinadas a partir da equação de Clayperon:

$$\ln P_s = A - \frac{B}{T} \quad (\text{A.1})$$

A tabela A-1 fornece os valores calculados para o orto-xileno, para-xileno, tolueno e paradietilbenzeno, respectivamente.

**Tabela A-1** - Pressões de vapor do adsorbatos às temperaturas utilizadas neste trabalho.

T (°C)	P <sub>s</sub> (mm Hg)			
	orto-xileno	para-xileno	tolueno	PDEB
0	1,482	1,997	6,985	0,217
5	2,062	2,760	9,425	-
10	2,083	3,772	12,584	0,477
15	3,855	5,000	16,634	-
20	5,000	6,819	21,779	0,954
25	6,912	9,034	-	-
30	9,122	11,857	36,353	1,822
40	15,472	20,000	58,726	3,340
50	25,398	32,345	92,094	6,000
60	40,000	51,063	140,572	-



## A.II - Teoria da Propagação de Erros [ NOGGLE, 1993]

Freqüentemente, o valor que se deseja determinar experimentalmente não é a medida direta de um único parâmetro, mas representa a contribuição de diversos fatores relacionados. Se foram determinadas várias quantidades (a,b,...) e seus erros (esses erros podem ser desvios padrões ou limite de confiança) e se deseja calcular alguma quantidade F (a,b,...) que é função desses parâmetros, o erro associado à quantidade F ( $\epsilon_F$ ) pode ser calculado a partir dos erros das quantidades individuais ( $\epsilon_a$ ,  $\epsilon_b$ ) do seguinte modo:

$$\epsilon_F^2 = \left(\frac{\partial F}{\partial a}\right)^2 \epsilon_a^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial b}\right)^2 \epsilon_b^2 + \dots \quad (\text{A.2})$$

Aplicando a relação A.2 para a equação (5.1) utilizada no cálculo da concentração da fase sólida (q),

$$q = \frac{m_t - m_s}{m_s} \quad (5.1)$$

obtemos:

$$\epsilon_q^2 = \left(\frac{\partial q}{\partial m_s}\right)^2 \epsilon_{m_s}^2 + \left(\frac{\partial q}{\partial m_t}\right)^2 \epsilon_{m_t}^2 + \dots \quad (\text{A.3})$$

O limite de confiança nas medidas de massa é  $\pm 0,010$  mg para cada 10 mg, portanto, o erro experimental associado às leituras da concentração na fase sólida resulta da expressão:

$$\epsilon_q^2 = \left( \frac{-m_t}{m_s^2} \right)^2 \cdot (0,1)^2 + \left( \frac{1}{m_s} \right)^2 \cdot (0,1)^2 + \dots \quad (\text{A.4})$$

De maneira análoga, foram calculados os erros envolvidos nas estimativas da pressão de saturação. Utilizando a equação de Clayperon e considerando a incerteza de 0,5 K por medida nas leituras de temperatura, resulta que:

$$\epsilon_{p_s}^2 = \left( \frac{B}{T^{-2}} \cdot e^{(A-B/T)} \right)^2 \cdot \epsilon_T^2 \quad (\text{A.5})$$

Onde A e B são constantes da equação de Clayperon, específicas para cada adsorbato, T (K) é a temperatura do adsorbato líquido.

### A.III - Adimensionalização da Constante de Equilíbrio (K)

A constante de equilíbrio de Henry (K) pode ser modificada, para incluir propriedades do sistema como a densidade do sólido, temperatura de adsorção e peso molecular do adsorbato. A sequência algébrica é simples:

$$K = b \cdot q_s \cdot \left[ \frac{1}{\text{mmHg}} \cdot \frac{g_{\text{sorbato}}}{100g_{\text{sólido}}} \cdot 760 \text{ mmHg} \right] \quad (\text{A.6})$$

$$\Rightarrow \frac{760}{100} \cdot \frac{[\rho_s]}{[\text{PM}]} \cdot \frac{\text{mol sorbato}}{\text{cm}^3 \text{ sólido}} \cdot [\text{R} \cdot \text{T} / \text{P}] \cdot \frac{\text{cm}^3 \text{ sorbato}}{\text{mol sorbato}} \quad (\text{A.7})$$

onde

$\rho_s$  = a densidade do sólido ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )

PM = o peso molecular do adsorbato ( $\text{g}/\text{gmol}$ ),

R = a constante dos gases ideais ( $\text{atm} \cdot \text{cm}^3 / \text{mol} \cdot \text{K}$ );

T = temperatura de operação (K);

P = pressão total do sistema (atm).

Efetuada as operações matemáticas, obtém-se:

$$K = b \cdot q_s \cdot 623,58 \cdot \frac{\rho_s \cdot T}{\text{PM}} \cdot \frac{\text{mol sorbato} / \text{cm}^3 \text{ sorbato}}{\text{mol sorbato} / \text{cm}^3 \text{ sólido}} \quad (\text{A.8})$$

## APÊNDICE B

### Resultados Experimentais de Equilíbrio

**Tabela B-1** - Dados experimentais do equilíbrio de adsorção do *orto*-xileno e *para*-xileno em zeólito Y a 150 °C.

<i>orto</i> -xileno			<i>para</i> -xileno		
Fluxo de N <sub>2</sub> = 137 ml/min T <sub>forno</sub> = 150 °C m <sub>s</sub> = 11,987 mg q <sub>s</sub> = 1,293* mmol/g			Fluxo de N <sub>2</sub> = 137 ml/min T <sub>forno</sub> = 150 °C m <sub>s</sub> = 11,877 mg q <sub>s</sub> = 1,483* mmol/g		
P <sub>s</sub> (mmHg)	q (mmol/g)	q teórico* (mmol/g)	P <sub>s</sub> (mmHg)	q (mmol/g)	q teórico* (mmol/g)
0	0	0	0	0	0
1,48	0,961	1,215	1,9978	1,42756	1,43501
2,06	1,084	1,236	2,7609	1,45855	1,44795
2,83	1,251	1,251	5	1,46411	1,46342
5,00	1,271	1,269	9,034	1,47278	1,47208
9,12	1,283	1,280	20	1,47362	1,47802
15,47	1,283	1,285	32,34524	1,47362	1,4799

\*Calculado segundo o modelo da isoterma de Langmuir.

**Tabela B-2** - Dados experimentais do equilíbrio de adsorção do tolueno e paradietilbenzeno em zeólito Y a 150 °C.

<b>tolueno</b>			<b>paradietilbenzeno</b>		
Fluxo de N <sub>2</sub> = 137 ml/min T <sub>formo</sub> = 150 °C m <sub>s</sub> = 12,109 mg q <sub>s</sub> = 1,749* mmol/g			Fluxo de N <sub>2</sub> = 137 ml/min T <sub>formo</sub> = 150 °C m <sub>s</sub> = 12,311 mg q <sub>s</sub> = 0,722* mmol/g		
<b>P<sub>s</sub></b> <b>(mmHg)</b>	<b>q</b> <b>(mmol/g)</b>	<b>q teórico*</b> <b>(mmol/g)</b>	<b>P<sub>s</sub></b> <b>(mmHg)</b>	<b>q</b> <b>(mmol/g)</b>	<b>q teórico*</b> <b>(mmol/g)</b>
0	0	0	0	0	0
6,98	1,711	1,708	0,217	0,622	0,620
9,42	1,719	1,718	0,477	0,675	0,672
16,63	1,722	1,732	0,954	0,687	0,696
36,35	1,743	1,741	1,822	0,699	0,708
60,00	1,748	1,744	3,340	0,711	0,715
92,00	1,748	1,746	5,895	0,735	0,718

\*Calculado segundo o modelo da isoterma de Langmuir.

**Tabela B-3** - Dados experimentais do equilíbrio de adsorção do *orto*-xileno e *para*-xileno em zeólito Y a 180 °C.

<i>orto</i> -xileno			<i>para</i> -xileno		
Fluxo de N <sub>2</sub> = 137 ml/min T <sub>formo</sub> = 180 °C m <sub>s</sub> = 12,025 mg q <sub>s</sub> = 1,223* mmol/g			Fluxo de N <sub>2</sub> = 137 ml/min T <sub>formo</sub> = 180 °C m <sub>s</sub> = 12,189 mg q <sub>s</sub> = 1,275* mmol/g		
P <sub>s</sub> (mmHg)	q (mmol/g)	q teórico* (mmol/g)	P <sub>s</sub> (mmHg)	q (mmol/g)	q teórico* (mmol/g)
0	0	0	0	0	0
1,482	1,135	1,147	1,997	1,183	1,185
2,062	1,183	1,167	2,760	1,213	1,209
2,835	1,190	1,182	5,000	1,237	1,237
3,855	1,193	1,192	9,034	1,248	1,254
5,000	1,193	1,199	20,00	1,269	1,265
9,122	1,204	1,209	32,345	1,271	1,269

\*Calculado segundo o modelo da isoterma de Langmuir.



**Tabela B-4** - Dados experimentais do equilíbrio de adsorção do tolueno e paradietilbenzeno em zeólito Y a 180 °C.

<b>tolueno</b>			<b>paradietilbenzeno</b>		
Fluxo de N <sub>2</sub> = 137 ml/min T <sub>forno</sub> = 180 °C m <sub>s</sub> = 12,109 mg q <sub>s</sub> = 1,687* mmol/g			Fluxo de N <sub>2</sub> = 137 ml/min T <sub>forno</sub> = 180 °C m <sub>s</sub> = 12,298 mg q <sub>s</sub> = 0,693* mmol/g		
<b>P<sub>i</sub></b> <b>(mmHg)</b>	<b>q</b> <b>(mmol/g)</b>	<b>q teórico*</b> <b>(mmol/g)</b>	<b>P<sub>i</sub></b> <b>(mmHg)</b>	<b>q</b> <b>(mmol/g)</b>	<b>q teórico*</b> <b>(mmol/g)</b>
0	0	0	0	0	0
6,985	1,618	1,049	0,217	0,605	0,603
9,425	1,636	1,631	0,331	0,633	0,632
16,634	1,649	1,653	0,679	0,653	0,663
36,353	1,676	1,669	1,822	0,673	0,683
60,00	1,681	1,675	3,340	0,689	0,689
92,00	1,681	1,678	5,895	0,710	0,692

\*Calculado segundo o modelo da isoterma de Langmuir.

Tabela B-5 - Dados experimentais do equilíbrio de adsorção do *orto*-xileno e *para*-xileno em zeólito Y a 210 °C.

<i>orto</i> -xileno			<i>para</i> -xileno		
Fluxo de N <sub>2</sub> = 137 ml/min T <sub>formo</sub> = 210 °C m <sub>s</sub> = 12,267 mg q <sub>s</sub> = 0,885* mmol/g			Fluxo de N <sub>2</sub> = 137 ml/min T <sub>formo</sub> = 210 °C m <sub>s</sub> = 12,402 mg q <sub>s</sub> = 0,990* mmol/g		
P <sub>s</sub> (mmHg)	q (mmol/g)	q teórico* (mmol/g)	P <sub>s</sub> (mmHg)	q (mmol/g)	q teórico* (mmol/g)
0	0	0	0	0	0
1,482	0,844	0,853	1,997	0,910	0,915
2,062	0,871	0,861	2,760	0,943	0,935
2,835	0,871	0,867	3,772	0,946	0,949
3,855	0,876	0,872	6,819	0,973	0,966
6,912	0,875	0,877	11,857	0,974	0,976
15,472	0,877	0,881	20,00	0,977	0,981
40,00	0,880	0,883			

\* Calculado segundo o modelo da isoterma de Langmuir.

**Tabela B-6** - Dados experimentais do equilíbrio de adsorção do tolueno e para-dietilbenzeno em zeólito Y a 210 °C.

tolueno			paradietilbenzeno		
Fluxo de N <sub>2</sub> = 137 ml/min T <sub>forno</sub> = 210 °C m <sub>s</sub> = 12,109 mg q <sub>s</sub> = 1,356* mmol/g			Fluxo de N <sub>2</sub> = 137 ml/min T <sub>forno</sub> = 210 °C m <sub>s</sub> = 12,388 mg q <sub>s</sub> = 0,576* mmol/g		
P <sub>s</sub> (mmHg)	q (mmol/g)	q teórico* (mmol/g)	P <sub>s</sub> (mmHg)	q (mmol/g)	q teórico* (mmol/g)
0	0	0	0	0	0
6,985	1,326	1,332	0,217	0,531	0,530
9,425	1,344	1,338	0,477	0,549	0,545
16,634	1,350	1,346	0,954	0,549	0,560
36,353	1,352	1,351	1,822	0,562	0,570
60,00	1,351	1,353	3,340	0,567	0,572
92,00	1,351	1,354	5,895	0,594	0,574

\*Calculado segundo o modelo da isoterma de Langmuir.

**Tabela B-7** - Dados experimentais do equilíbrio de adsorção do *orto*-xileno e *para*-xileno em peneira molecular AlPO<sub>4</sub>-11 a 60 °C.

<i>para</i> -xileno			<i>orto</i> -xileno		
Fluxo de N <sub>2</sub> = 137 ml/min T <sub>Forno</sub> = 60 °C m <sub>s</sub> = 12,398 mg			Fluxo de N <sub>2</sub> = 137 ml/min T <sub>Forno</sub> = 60 °C m <sub>s</sub> = 12,395 mg		
P <sub>s</sub> (mmHg)	q (%g/g)	q teórico* (%g/g)	P <sub>s</sub> (mmHg)	q (%g/g)	q teórico* (%g/g)
0	0	0	0	0	0
1,997	3,018	2,928	1,482	3,154	3,055
3,772	3,179	3,293	2,835	3,461	3,524
5,000	3,249	3,410	3,855	3,518	3,688
6,819	3,445	3,513	5,000	3,614	3,801
9,034	3,623	3,585	15,472	4,260	4,085
11,857	3,792	3,641	25,398	4,357	4,143
20,00	3,784	3,715			
32,345	3,792	3,758			

\* Calculado segundo o modelo da isoterma de Langmuir.

**Tabela B-8** - Teste de reprodutibilidade realizado com o tolueno.

P <sub>s</sub> (mmHg)	Ensaio 1 q (%g/g)	Ensaio 2 q (%g/g)
0	0	0
22,3	5,04	5,28
36,9	5,88	6,115
60	6,12	6,673
92,2	6,44	6,905
200	6,71	7,06

## APÊNDICE C

### Resultados Experimentais da Cinética de Adsorção

**Tabela C-1** Dados experimentais da cinética de adsorção do *orto*-xileno em pellets de zeólito Y comercial.

<b>T<sub>forno</sub> = 150 °C</b>			<b>T<sub>forno</sub> = 180 °C</b>			<b>T<sub>forno</sub> = 210 °C</b>		
P <sub>s</sub> =1,4826 mmHg Fluxo N <sub>2</sub> =137 ml/min m <sub>s</sub> = 12,21 mg m <sub>∞</sub> <sup>A</sup> = 13,525 mg			P <sub>s</sub> =1,4826 mmHg Fluxo N <sub>2</sub> =137 ml/min m <sub>s</sub> = 12,025 mg m <sub>∞</sub> <sup>A</sup> = 13,474 mg			P <sub>s</sub> =1,4826 mmHg Fluxo N <sub>2</sub> =137 ml/min m <sub>s</sub> = 12,267 mg m <sub>∞</sub> <sup>A</sup> = 13,366 mg		
<b>Tempo (min)</b>	<b>m(t) (mg)</b>	<b>m<sub>t</sub>/m<sub>∞</sub></b>	<b>Tempo (min)</b>	<b>m(t) (mg)</b>	<b>m<sub>t</sub>/m<sub>∞</sub></b>	<b>Tempo (min)</b>	<b>m(t) (mg)</b>	<b>m<sub>t</sub>/m<sub>∞</sub></b>
0	12,210	0	0	12,025	0	0	12,267	0
0,5	12,247	0,028	1	12,107	0,056	0,75	12,310	0,0393
1	12,253	0,032	1,5	12,117	0,063	1	12,310	0,0393
1,5	12,276	0,050	2,5	12,119	0,064	1,5	12,306	0,035
2	12,289	0,060	3	12,149	0,085	2,75	12,331	0,058
2,5	12,306	0,073	3,5	12,157	0,091	3	12,320	0,048
3	12,311	0,076	4	12,177	0,104	3,5	12,325	0,052
3,5	12,309	0,075	4,5	12,208	0,126	4	12,343	0,069
4	12,318	0,082	5	12,201	0,121	4,5	12,353	0,078
4,5	12,337	0,096	6	12,215	0,131	5	12,350	0,075
5	12,353	0,108	6,5	12,229	0,140	5,25	12,354	0,079
6,25	12,405	0,148	7,5	12,274	0,171	5,5	12,356	0,080
7	12,405	0,148	8	12,258	0,160	6	12,386	0,108
8	12,429	0,166	8,5	12,306	0,193	6,5	12,398	0,119
9	12,474	0,200	9	12,341	0,218	7	12,403	0,123
10	12,506	0,225	9,5	12,362	0,232	7,25	12,422	0,141
11,5	12,518	0,234	10	12,368	0,236	7,5	12,433	0,151
12	12,528	0,241	10,5	12,387	0,249	7,75	12,403	0,123
13	12,581	0,282	11	12,399	0,258	8	12,419	0,138
14	12,596	0,293	11,5	12,413	0,267	8,25	12,421	0,140

**Tabela C-1** Dados experimentais da cinética de adsorção do *orto*-xileno em pellets de zeolito Y comercial (continuação).

$T_{\text{forno}} = 150 \text{ }^{\circ}\text{C}$			$T_{\text{forno}} = 180 \text{ }^{\circ}\text{C}$			$T_{\text{forno}} = 210 \text{ }^{\circ}\text{C}$		
Tempo (min)	m(t) (mg)	$m_t/m_{\infty}$	Tempo (min)	m(t) (mg)	$m_t/m_{\infty}$	Tempo (min)	m(t) (mg)	$m_t/m_{\infty}$
15	12,627	0,317	12	12,448	0,291	8,5	12,430	0,148
16	12,662	0,343	12,5	12,427	0,277	9	12,423	0,149
17	12,681	0,358	13,5	12,457	0,298	9,5	12,459	0,177
18	12,706	0,377	14	12,489	0,320	9,75	12,450	0,166
19	12,734	0,398	14,5	12,500	0,327	10	12,461	0,176
20	12,764	0,421	15	12,527	0,346	10,25	12,448	0,164
21	12,779	0,432	15,5	12,538	0,354	10,5	12,476	0,190
22	12,805	0,452	16	12,592	0,391	10,75	12,484	0,197
23	12,833	0,473	16,5	12,601	0,397	11	12,505	0,216
24	12,861	0,495	17	12,604	0,399	11,5	12,499	0,211
25	12,881	0,510	17,5	12,632	0,418	11,75	12,521	0,231
26	12,894	0,520	18	12,632	0,418	12	12,521	0,231
27	12,919	0,539	18,5	12,652	0,432	12,5	12,560	0,266
28	12,933	0,549	19	12,673	0,447	13	12,544	0,252
29	12,965	0,574	19,5	12,693	0,461	13,5	12,555	0,262
30	12,993	0,595	20	12,700	0,465	14	12,567	0,272
31	13,001	0,601	20,5	12,706	0,469	14,5	12,568	0,273
32	13,023	0,618	21	12,721	0,480	15	12,571	0,276
33	13,054	0,641	21,5	12,746	0,497	16	12,591	0,294
34	13,064	0,649	22	12,774	0,516	16,5	12,636	0,335
35	13,079	0,660	22,5	12,781	0,521	17	12,662	0,359
36	13,082	0,663	23	12,794	0,530	17,5	12,662	0,359
37	13,091	0,669	23,5	12,812	0,543	18	12,672	0,368
38	13,110	0,684	24	12,826	0,552	19,5	12,691	0,385
39	13,116	0,688	24,5	12,815	0,545	20	12,696	0,390
40	13,124	0,695	25	12,842	0,563	20,5	12,692	0,386
41	13,155	0,718	25,5	12,863	0,578	21,5	12,772	0,4591
42	13,164	0,725	26	12,894	0,599	22	12,771	0,458
43	13,177	0,735	26,5	12,885	0,593	22,5	12,787	0,473
44	13,178	0,736	27	12,898	0,602	23	12,788	0,474
45	13,197	0,750	27,5	12,915	0,614	23,5	12,801	0,485
46	13,219	0,767	28	12,915	0,614	24	12,805	0,489
47	13,224	0,771	28,5	12,951	0,639	24,5	12,810	0,494
48	13,234	0,778	29	12,978	0,657	25	12,847	0,527
49	13,235	0,779	29,5	12,982	0,660	26	12,865	0,544
50	13,26	0,798	30,5	13,007	0,677	27	12,886	0,563
51	13,252	0,792	31	13,017	0,684	27,5	12,900	0,575
52	13,27	0,806	31,5	13,027	0,691	28	12,907	0,582
53	13,273	0,808	32	13,051	0,708	29,5	12,943	0,615



Tabela C-1 - Dados experimentais da cinética de adsorção do *orto*-xileno em pellets de zeólito Y comercial (continuação).

T <sub>forno</sub> = 150 °C			T <sub>forno</sub> = 180 °C			T <sub>forno</sub> = 210 °C		
Tempo (min)	m(t) (mg)	m/m <sub>∞</sub>	Tempo (min)	m(t) (mg)	m/m <sub>∞</sub>	Tempo (min)	m(t) (mg)	m/m <sub>∞</sub>
54	13,288	0,819	33	13,089	0,734	30	12,97	0,639
55	13,311	0,837	33,5	13,106	0,746	31	12,945	0,616
56	13,304	0,831	34	13,108	0,747	32	12,986	0,654
57	13,319	0,843	34,5	13,117	0,753	33	12,986	0,654
58	13,305	0,832	35	13,125	0,759	34	13,003	0,669
59	13,305	0,832	35,5	13,140	0,769	35	13,012	0,677
60	13,308	0,834	36	13,135	0,766	37	13,065	0,726
61	13,314	0,839	36,5	13,161	0,783	38	13,094	0,752
62	13,333	0,854	37	13,190	0,804	39	13,116	0,772
63	13,358	0,873	37,5	13,197	0,808	40	13,122	0,777
64	13,357	0,872	38,5	13,206	0,815	41	13,143	0,797
65	13,376	0,886	39	13,196	0,808	42	13,163	0,815
66	13,395	0,901	39,5	13,216	0,821	43	13,189	0,838
67	13,399	0,904	40	13,228	0,830	44	13,203	0,851
68	13,400	0,904	40,5	13,267	0,857	45	13,202	0,850
69	13,407	0,910	41	13,252	0,846	46	13,212	0,859
70	13,413	0,914	41,5	13,271	0,859	47	13,230	0,876
71	13,431	0,928	42	13,295	0,876	48	13,220	0,867
72	13,441	0,936	43	13,305	0,883	49	13,274	0,916
73	13,445	0,939	44	13,313	0,888	50	13,274	0,916
74	13,456	0,947	45	13,348	0,913	51	13,272	0,914
75	13,452	0,944	46	13,357	0,919	52	13,295	0,935
76	13,455	0,946	47	13,370	0,928	53	13,310	0,949
77	13,457	0,948	48	13,396	0,946	54	13,308	0,947
78	13,468	0,956	49	13,396	0,946	57	13,352	0,987
79	13,489	0,972	51	13,426	0,966	58	13,324	0,961
80	13,49	0,973	53	13,428	0,968	59	13,340	0,976
81	13,49	0,973	54	13,462	0,991	60	13,321	0,959
82	13,499	0,980	55	13,468	0,995	62	13,329	0,966
83	13,505	0,984	56	13,481	1,00	65	13,320	0,958
84	13,508	0,987	57	13,468	0,995	66	13,336	0,972
85	13,508	0,987	61	13,474	1,00	67	13,332	0,969
86	13,521	0,996	63	13,475	1,00	70	13,344	0,979
88	13,523	0,998	64	13,478	1,00	71	13,348	0,983
94	13,523	0,998	65	13,476	1,00	72	13,361	0,995
97	13,526	1,000	66	13,479	1,00	73	13,345	0,980
98	13,525	1,000	68	13,474	1,00	74	13,360	0,994
102	13,526	1,000	70	13,478	1,00	77	13,367	1,000
						81	13,368	1,000

**Tabela C-2** Dados experimentais da cinética de adsorção do *para*-xileno em pellets de zeólito Y comercial.

<b>T<sub>forno</sub> = 150 °C</b>			<b>T<sub>forno</sub> = 180 °C</b>			<b>T<sub>forno</sub> = 210 °C</b>		
P <sub>s</sub> = 1,9978 mmHg Fluxo N <sub>2</sub> = 137 ml/min m <sub>s</sub> = 11,877 mg m <sub>∞</sub> <sup>Λ</sup> = 13,677 mg			P <sub>s</sub> = 1,9978 mmHg Fluxo N <sub>2</sub> = 137 ml/min m <sub>s</sub> = 12,139 mg m <sub>∞</sub> <sup>Λ</sup> = 13,664 mg			P <sub>s</sub> = 1,9978 mmHg Fluxo N <sub>2</sub> = 137 ml/min m <sub>s</sub> = 12,402 mg m <sub>∞</sub> <sup>Λ</sup> = 13,591 mg		
<b>Tempo (min)</b>	<b>m(t) (mg)</b>	<b>m<sub>t</sub>/m<sub>∞</sub></b>	<b>Tempo (min)</b>	<b>m(t) (mg)</b>	<b>m<sub>t</sub>/m<sub>∞</sub></b>	<b>Tempo (min)</b>	<b>m(t) (mg)</b>	<b>m<sub>t</sub>/m<sub>∞</sub></b>
0	11,877	0	0	12,139	0	0	13,591	0
4	12,014	0,076	2,5	12,219	0,052	0,5	12,409	0,013
4,5	12,029	0,084	3	12,238	0,064	1,5	12,424	0,025
5	12,010	0,073	3,5	12,270	0,085	3	12,437	0,036
5,5	12,042	0,091	4	12,289	0,098	3,5	12,445	0,043
6	12,065	0,104	4,5	12,290	0,099	4	12,444	0,042
6,5	12,080	0,112	5,5	12,338	0,130	5,5	12,47	0,064
7	12,088	0,117	6	12,374	0,154	6,5	12,494	0,083
8	12,142	0,147	6,5	12,389	0,163	9,5	12,522	0,107
8,5	12,148	0,150	7	12,408	0,176	10	12,548	0,128
9	12,166	0,160	7,5	12,442	0,198	11	12,585	0,159
10	12,208	0,183	8	12,462	0,211	12	12,591	0,164
11	12,215	0,187	9,5	12,513	0,245	13	12,601	0,172
12	12,268	0,217	10	12,532	0,257	14	12,614	0,183
13	12,307	0,238	11	12,592	0,297	15	12,625	0,192
14	12,366	0,271	12	12,640	0,328	16	12,654	0,216
15	12,408	0,295	13	12,672	0,349	17	12,662	0,223
16	12,457	0,322	14	12,707	0,372	18	12,69	0,246
17	12,497	0,344	15	12,771	0,414	19	12,709	0,262
18	12,533	0,364	16	12,808	0,438	20	12,733	0,282
19	12,567	0,383	17	12,886	0,489	21	12,744	0,291
20	12,63	0,418	18	12,88	0,485	22	12,785	0,325
21	12,648	0,428	19	12,926	0,516	23	12,805	0,342
22	12,691	0,452	21	13,018	0,576	24	12,825	0,359
23	12,763	0,492	22	13,049	0,596	25	12,861	0,389
24	12,773	0,497	23	13,094	0,626	26	12,888	0,411
25	12,822	0,525	24	13,106	0,634	27	12,895	0,417
26	12,873	0,553	25	13,145	0,659	28	12,921	0,438
27	12,916	0,577	26	13,175	0,679	29	12,928	0,444
28	12,929	0,584	27	13,194	0,691	30	12,944	0,458

**Tabela C-2** Dados experimentais da cinética de adsorção do *para*-xileno em pellets de zeólito Y comercial (continuação).

$T_{\text{forno}} = 150 \text{ }^{\circ}\text{C}$			$T_{\text{forno}} = 180 \text{ }^{\circ}\text{C}$			$T_{\text{forno}} = 210 \text{ }^{\circ}\text{C}$		
Tempo (min)	m(t) (mg)	$m_t/m_{\infty}$	Tempo (min)	m(t) (mg)	$m_t/m_{\infty}$	Tempo (min)	m(t) (mg)	$m_t/m_{\infty}$
29	12,985	0,615	28	13,226	0,712	31	12,97	0,479
30,5	13,020	0,635	29	13,248	0,727	32	12,983	0,490
31	13,044	0,648	30	13,272	0,742	33	12,988	0,494
32	13,099	0,678	31	13,285	0,751	34	13,01	0,512
33	13,115	0,687	32	13,29	0,754	35	13,024	0,524
34	13,127	0,694	33	13,301	0,761	36	13,025	0,525
35	13,185	0,726	34	13,309	0,767	37	13,045	0,541
36	13,198	0,733	35	13,333	0,782	38	13,07	0,562
37	13,238	0,756	36	13,359	0,800	39	13,074	0,566
38	13,303	0,792	37	13,363	0,802	40	13,108	0,594
39	13,313	0,797	38	13,384	0,816	42	13,14	0,620
40	13,352	0,819	39	13,401	0,827	43	13,133	0,615
41	13,357	0,822	40	13,428	0,845	44	13,147	0,626
42	13,368	0,828	41	13,476	0,876	45	13,163	0,640
43	13,404	0,848	42	13,478	0,878	46	13,164	0,640
44	13,435	0,865	43,5	13,498	0,891	47	13,178	0,652
45	13,447	0,872	44	13,493	0,887	48	13,204	0,674
46	13,46	0,879	45	13,502	0,893	49	13,211	0,679
47	13,491	0,896	46	13,52	0,905	50	13,229	0,694
48	13,508	0,906	47	13,526	0,909	52	13,236	0,700
49	13,517	0,911	48	13,536	0,916	53,5	13,246	0,709
50	13,532	0,919	50	13,553	0,927	54	13,258	0,719
51	13,542	0,925	51	13,556	0,929	55	13,262	0,722
52	13,556	0,932	52	13,562	0,933	56	13,265	0,724
53	13,572	0,941	53	13,587	0,949	57	13,297	0,751
54	13,579	0,945	54	13,586	0,948	58	13,296	0,750
55	13,579	0,945	55	13,57	0,938	59	13,325	0,774
56	13,598	0,956	56	13,59	0,951	61	13,333	0,781
57	13,616	0,966	57	13,598	0,956	62	13,349	0,794
58	13,609	0,962	58	13,598	0,956	63	13,366	0,808
59	13,616	0,966	59	13,603	0,960	64	13,372	0,813
60	13,627	0,972	60	13,608	0,963	65	13,378	0,818
61	13,647	0,983	61	13,615	0,967	66	13,401	0,837
62	13,646	0,982	62	13,63	0,977	67	13,407	0,842
63	13,662	0,991	63	13,648	0,989	68	13,413	0,847

**Tabela C-2** Dados experimentais da cinética de adsorção do *para*-xileno em pellets de zeólito Y comercial (continuação).

$T_{\text{forno}} = 150 \text{ }^{\circ}\text{C}$			$T_{\text{forno}} = 180 \text{ }^{\circ}\text{C}$			$T_{\text{forno}} = 210 \text{ }^{\circ}\text{C}$		
Tempo (min)	m(t) (mg)	$m_t/m_{\infty}$	Tempo (min)	m(t) (mg)	$m_t/m_{\infty}$	Tempo (min)	m(t) (mg)	$m_t/m_{\infty}$
64	13,661	0,991	65	13,651	0,991	69	13,43	0,862
65	13,66	0,990	66	13,662	0,998	70	13,442	0,871
66,5	13,667	0,994	67	13,656	0,994	71	13,456	0,883
67,5	13,671	0,996	69	13,66	0,997	72	13,453	0,881
68	13,662	0,991	72	13,663	0,999	73	13,454	0,881
69	13,674	0,998	73	13,662	0,998	74	13,478	0,901
70	13,678	1,000	77	13,659	0,996	75	13,468	0,893
71	13,661	0,991	80	13,669	1,000	76	13,472	0,896
72	13,67	0,996	82	13,661	0,998	77	13,488	0,910
73	13,675	0,998	83	13,661	0,998	78	13,493	0,914
74	13,661	0,9911	84	13,659	0,996	80	13,491	0,912
75	13,667	0,994	85	13,661	0,998	81	13,497	0,917
76	13,672	0,997	86	13,664	1	82	13,503	0,922
77	13,666	0,993	88	13,664	1	83	13,5	0,920
78	13,665	0,993				86	13,507	0,926
79	13,667	0,994				87	13,525	0,940
80	13,665	0,993				88	13,523	0,939
81	13,668	0,995				90	13,55	0,961
82	13,674	0,998				91	13,568	0,976
83	13,679	1,001				92	13,572	0,980
84	13,671	0,996				93	13,585	0,990
85	13,673	0,997				94	13,579	0,985
86	13,674	0,998				95	13,582	0,988
87	13,678	1,00				97	13,591	0,995
88	13,678	1,00				99	13,593	0,997
90	13,678	1,00				100	13,595	0,999
95	13,678	1,00				101	13,597	1,00
96	13,677	1,00				103	13,597	1,00
97	13,68	1,00				107	13,599	1,00
99	13,677	1,00						

**Tabela C-3** Dados experimentais da cinética de adsorção do tolueno em pellets de zeolito Y comercial.

<b>T<sub>forno</sub> = 150 °C</b>			<b>T<sub>forno</sub> = 180 °C</b>			<b>T<sub>forno</sub> = 210 °C</b>		
P <sub>s</sub> = 6,9851 mmHg Fluxo N <sub>2</sub> = 137 ml/min m <sub>s</sub> = 12,796 mg m <sub>∞</sub> <sup>Δ</sup> = 14,019 mg			P <sub>s</sub> = 6,9851 mmHg Fluxo N <sub>2</sub> = 137 ml/min m <sub>s</sub> = 12,518 mg m <sub>∞</sub> <sup>Δ</sup> = 13,923 mg			P <sub>s</sub> = 6,9851 mmHg Fluxo N <sub>2</sub> = 137 ml/min m <sub>s</sub> = 12,109 mg m <sub>∞</sub> <sup>Δ</sup> = 13,590 mg		
Tempo (min)	m(t) (mg)	m <sub>t</sub> /m <sub>∞</sub>	Tempo (min)	m(t) (mg)	m <sub>t</sub> /m <sub>∞</sub>	Tempo (min)	m(t) (mg)	m <sub>t</sub> /m <sub>∞</sub>
0	12,796	0	0	12,518	0	0	12,151	0
0,5	12,828	0,026	0,5	12,657	0,098	2	12,173	0,043
1	12,867	0,058	1	12,745	0,161	2,5	12,173	0,043
1,5	12,86	0,052	1,5	12,832	0,223	3	12,182	0,049
2	12,9	0,085	2	12,896	0,269	4	12,206	0,065
2,5	12,981	0,151	2,5	12,962	0,316	4,5	12,227	0,079
3	13,044	0,202	3	13,036	0,368	5	12,249	0,094
3,5	13,07	0,224	4	13,27	0,535	5,5	12,297	0,126
4	13,147	0,287	5	13,318	0,569	6	12,308	0,134
4,5	13,213	0,340	5,5	13,44	0,656	6,5	12,347	0,1607
5	13,283	0,398	6	13,463	0,672	7	12,396	0,193
5,5	13,342	0,446	6,5	13,506	0,703	7,5	12,402	0,197
6	13,376	0,474	7	13,579	0,755	8	12,43	0,216
6,5	13,439	0,525	7,5	13,624	0,787	8,5	12,47	0,243
7	13,49	0,567	8	13,666	0,817	9	12,49	0,257
7,5	13,561	0,625	9	13,711	0,849	10	12,506	0,268
8	13,587	0,646	11	13,791	0,906	11	12,609	0,337
8,5	13,646	0,695	12	13,815	0,923	12	12,69	0,392
9	13,663	0,708	13	13,815	0,923	13	12,788	0,457
9,5	13,755	0,784	14,5	13,826	0,930	15	12,915	0,544
10	13,797	0,818	15	13,833	0,935	16	12,972	0,582
11	13,833	0,847	16	13,842	0,942	17	13,04	0,628
12	13,887	0,892	17	13,839	0,940	18	13,087	0,660
13	13,906	0,907	18	13,852	0,949	19	13,173	0,718
14	13,96	0,951	19	13,851	0,948	20	13,189	0,729
15	13,958	0,950	20	13,851	0,948	21	13,268	0,782
16	13,969	0,959	21	13,865	0,958	22	13,289	0,796
17	13,974	0,963	22	13,857	0,953	23	13,376	0,855
18	13,97	0,959	23	13,851	0,940	24	13,393	0,866
19	13,977	0,965	24	13,895	0,980	25	13,457	0,910

Tabela C-3 Dados experimentais da cinética de adsorção do tolueno em pellets de zeólito Y comercial (continuação).

$T_{\text{forno}} = 150 \text{ }^{\circ}\text{C}$			$T_{\text{forno}} = 180 \text{ }^{\circ}\text{C}$			$T_{\text{forno}} = 210 \text{ }^{\circ}\text{C}$		
Tempo (min)	m(t) (mg)	$m_t/m_{\infty}$	Tempo (min)	m(t) (mg)	$m_t/m_{\infty}$	Tempo (min)	m(t) (mg)	$m_t/m_{\infty}$
20	13,975	0,964	25	13,88	0,969	26	13,483	0,927
21	13,979	0,967	26	13,882	0,970	28	13,509	0,945
22	13,98	0,968	27	13,87	0,9628	31	13,547	0,970
23	13,985	0,972	28	13,896	0,980	33	13,547	0,970
24	13,988	0,974	29	13,893	0,978	34	13,558	0,978
25	13,987	0,973	30	13,892	0,977	37,5	13,553	0,975
26	13,988	0,974	31	13,896	0,980	38	13,548	0,971
27	13,996	0,981	32	13,899	0,982	39	13,558	0,978
28	13,995	0,980	33	13,904	0,986	40	13,574	0,989
29	13,997	0,982	34	13,904	0,986	41	13,566	0,983
30	13,986	0,973	35	13,908	0,989	42	13,564	0,982
31	13,992	0,977	36	13,913	0,992	43	13,56	0,979
32	14,00	0,984	37	13,912	0,992	44	13,561	0,980
33	14,006	0,989	39	13,91	0,990	45	13,574	0,989
34	14,015	0,996	41	13,908	0,989	46	13,572	0,987
35	14,01	0,992	42	13,912	0,992	49	13,577	0,991
36	14,006	0,989	43	13,91	0,990	50	13,575	0,989
37	14,004	0,987	44	13,898	0,982	51	13,571	0,987
38	14,007	0,990	48	13,922	0,999	52	13,57	0,986
39	14,009	0,991	50	13,897	0,981	54	13,579	0,992
40	13,999	0,983	51	13,904	0,986	55	13,575	0,989
41	13,992	0,977	53	13,904	0,986	56	13,579	0,992
42	14,001	0,985	54	13,903	0,985	57	13,582	0,994
43	13,999	0,983	55	13,906	0,987	58	13,585	0,996
44	14,002	0,986	56	13,904	0,986	60	13,58	0,993
45	14,006	0,989	57	13,912	0,992	61	13,582	0,994
46	14,007	0,990	58	13,913	0,992	63	13,574	0,989
47	14,002	0,986	60	13,914	0,993	65	13,574	0,989
48	14,007	0,990	61	13,907	0,988	66	13,578	0,991
49	14,001	0,985	62	13,902	0,985	67	13,578	0,991
50	14,004	0,987	63	13,9	0,983	68	13,583	0,995
51	13,998	0,982	65	13,9	0,983	69	13,585	0,996
52	14,008	0,991	66	13,904	0,986	70	13,583	0,995
54	14,006	0,989	67	13,916	0,995	71	13,585	0,996
56	14,016	0,997	68	13,9	0,983	72	13,586	0,997



**Tabela C-3** Dados experimentais da cinética de adsorção do tolueno em pellets de zeólito Y comercial (continuação).

$T_{\text{forno}} = 150 \text{ }^{\circ}\text{C}$			$T_{\text{forno}} = 180 \text{ }^{\circ}\text{C}$			$T_{\text{forno}} = 210 \text{ }^{\circ}\text{C}$		
Tempo (min)	m(t) (mg)	$m_t/m_{\infty}$	Tempo (min)	m(t) (mg)	$m_t/m_{\infty}$	Tempo (min)	m(t) (mg)	$m_t/m_{\infty}$
58	14,013	0,995	70	13,911	0,991	74	13,579	0,992
59	14,012	0,994	71	13,916	0,995	75	13,582	0,994
61	14,02	1,000	72	13,921	0,998	76	13,586	0,997
62	14,013	0,995	73	13,912	0,992	78	13,586	0,997
63	14,008	0,991	74	13,913	0,992	79	13,587	0,997
64	14,015	0,996	75	13,918	0,996	80	13,583	0,995
65	14,015	0,996	76	13,912	0,992	81	13,585	0,996
67	14,012	0,994	77	13,915	0,994	83	13,588	0,998
68	14,014	0,995	78	13,914	0,993	84	13,588	0,998
69	14,011	0,993	80	13,916	0,995	85	13,584	0,995
70	14,017	0,998	81	13,917	0,995	86	13,586	0,997
71	14,012	0,994	82	13,914	0,993	87	13,588	0,998
72	14,015	0,996	83	13,919	0,997	89	13,586	0,997
73	14,01	0,992	84	13,915	0,994	90	13,585	0,996
74	14,013	0,995	85	13,917	0,995	91	13,589	0,999
75	14,012	0,994	86	13,914	0,993	92	13,589	0,999
76	14,012	0,994	87	13,910	0,990	93	13,586	0,997
77	14,016	0,997	88	13,916	0,995	94	13,588	0,998
78	14,012	0,994	89	13,911	0,991	96	13,587	0,997
79	14,011	0,993				98	13,589	0,999
80	14,011	0,993						
81	14,02	1,000						
85	14,025	1,000						
87	14,024	1,000						
89	14,019	1						

Tabela C-4 Dados experimentais da cinética de adsorção do paradietilbenzeno em pellets de zeolito Y comercial.

$T_{\text{forno}} = 150 \text{ }^{\circ}\text{C}$			$T_{\text{forno}} = 180 \text{ }^{\circ}\text{C}$			$T_{\text{forno}} = 210 \text{ }^{\circ}\text{C}$		
$P_s = 0,21746 \text{ mmHg}$ Fluxo $N_2 = 137 \text{ ml/min}$ $m_s = 12,311 \text{ mg}$ $m_{\infty}^{\Delta} = 13,357 \text{ mg}$			$P_s = 0,21746 \text{ mmHg}$ Fluxo $N_2 = 137 \text{ ml/min}$ $m_s = 12,298 \text{ mg}$ $m_{\infty}^{\Delta} = 13,298 \text{ mg}$			$P_s = 0,21746 \text{ mmHg}$ Fluxo $N_2 = 137 \text{ ml/min}$ $m_s = 12,388 \text{ mg}$ $m_{\infty}^{\Delta} = 13,273 \text{ mg}$		
Tempo (min)	$m(t)$ (mg)	$m_t/m_{\infty}$	Tempo (min)	$m(t)$ (mg)	$m_t/m_{\infty}$	Tempo (min)	$m(t)$ (mg)	$m_t/m_{\infty}$
0	12,311	0	0	12,298	0	0	12,388	0
0,5	12,386	0,072	0,5	12,398	0,100	1	12,427	0,044
1	12,386	0,072	1	12,411	0,113	3	12,460	0,081
1,5	12,394	0,079	1,5	12,446	0,148	4	12,464	0,085
2	12,399	0,084	2	12,481	0,183	4,5	12,505	0,132
2,5	12,402	0,087	2,5	12,485	0,187	5	12,518	0,146
3	12,406	0,090	3	12,493	0,195	5,5	12,58	0,216
3,5	12,421	0,105	4	12,552	0,254	6	12,575	0,211
4	12,44	0,123	4,5	12,569	0,271	6,5	12,602	0,241
4,5	12,446	0,129	5	12,579	0,281	7	12,628	0,271
5	12,459	0,141	5,5	12,588	0,290	7,5	12,672	0,320
5,5	12,477	0,158	6	12,609	0,311	8	12,688	0,338
6	12,484	0,165	6,5	12,613	0,315	8,5	12,728	0,384
6,5	12,485	0,166	7	12,657	0,359	9	12,745	0,403
7	12,493	0,174	8	12,678	0,380	9,5	12,789	0,453
7,5	12,497	0,177	9	12,708	0,410	10	12,795	0,459
8	12,501	0,181	10	12,72	0,422	11	12,819	0,487
9	12,52	0,199	11	12,761	0,463	12	12,869	0,543
10	12,552	0,230	12	12,792	0,494	13	12,892	0,569
11	12,561	0,239	13	12,822	0,524	14	12,935	0,618
12	12,583	0,260	14	12,861	0,563	15	12,965	0,651
13	12,6	0,276	15	12,876	0,578	16	13,022	0,716
14	12,616	0,291	16	12,898	0,600	17	13,045	0,742
15	12,648	0,322	17	12,91	0,612	18	13,044	0,741
16	12,668	0,341	18	12,934	0,636	19	13,071	0,771
17	12,675	0,348	19	12,951	0,653	20	13,095	0,798
18	12,691	0,3633	20	12,979	0,681	21	13,129	0,837
20	12,735	0,405	21	12,997	0,699	22	13,133	0,841
21	12,76	0,429	22	13,022	0,724	23	13,139	0,848

**Tabela C-4** Dados experimentais da cinética de adsorção do paradietilbenzeno em pellets de zeólito Y comercial (continuação).

$T_{\text{forno}} = 150 \text{ }^{\circ}\text{C}$			$T_{\text{forno}} = 180 \text{ }^{\circ}\text{C}$			$T_{\text{forno}} = 210 \text{ }^{\circ}\text{C}$		
Tempo (min)	m(t) (mg)	$m_t/m_{\infty}$	Tempo (min)	m(t) (mg)	$m_t/m_{\infty}$	Tempo (min)	m(t) (mg)	$m_t/m_{\infty}$
22	12,771	0,439	23	13,037	0,739	24	13,149	0,859
23	12,784	0,452	24	13,047	0,749	25	13,161	0,873
24	12,804	0,471	25	13,075	0,777	26	13,154	0,865
25	12,826	0,492	26	13,081	0,783	27	13,159	0,871
26	12,851	0,516	27	13,095	0,797	28	13,178	0,892
27	12,865	0,529	28	13,121	0,823	29	13,189	0,905
28	12,884	0,547	29	13,136	0,838	30	13,203	0,920
29	12,896	0,559	33	13,158	0,86	31	13,209	0,927
30	12,911	0,573	34	13,176	0,878	32	13,214	0,933
31	12,925	0,587	35	13,194	0,896	33	13,219	0,938
32	12,932	0,593	36	13,196	0,898	34	13,225	0,945
33	12,942	0,603	37	13,203	0,905	35	13,233	0,954
34	12,966	0,626	38	13,206	0,908	36	13,239	0,961
35	12,974	0,633	39	13,219	0,921	37	13,235	0,957
36	12,990	0,649	40	13,223	0,925	38	13,235	0,957
37	12,997	0,655	41	13,230	0,932	39	13,239	0,961
38	13,012	0,670	42	13,232	0,934	40	13,241	0,963
39	13,034	0,691	43	13,232	0,934	41	13,244	0,967
40	13,043	0,699	44	13,239	0,941	42	13,240	0,962
41	13,046	0,702	45	13,245	0,947	43	13,243	0,966
42	13,052	0,708	46	13,247	0,949	44	13,243	0,966
43	13,062	0,717	47	13,254	0,956	45	13,245	0,968
44	13,080	0,735	48	13,257	0,959	46	13,247	0,970
45	13,082	0,737	49	13,260	0,962	47	13,252	0,976
46	13,091	0,745	50	13,273	0,975	48	13,259	0,984
47	13,100	0,754	51	13,283	0,985	49	13,254	0,978
48	13,121	0,774	52	13,284	0,986	50	13,258	0,983
49	13,123	0,776	53	13,287	0,989	51	13,262	0,987
50	13,134	0,786	54	13,282	0,984	52	13,265	0,990
51	13,138	0,790	55	13,287	0,989	53	13,261	0,986
52	13,145	0,797	56	13,282	0,984	54	13,268	0,994
53	13,150	0,802	57	13,287	0,989	55	13,265	0,990
54	13,153	0,805	58	13,288	0,99	56	13,265	0,990
55	13,156	0,807	59	13,283	0,985	57	13,269	0,995
56	13,163	0,814	61	13,293	0,995	58	13,265	0,990
57	13,166	0,817	62	13,289	0,991	59	13,266	0,992
58	13,173	0,824	63	13,289	0,991	60	13,268	0,994

Tabela C-4 Dados experimentais da cinética de adsorção do paradictilbenzeno em pellets de zeólito Y comercial (continuação).

$T_{\text{forno}} = 150 \text{ }^{\circ}\text{C}$			$T_{\text{forno}} = 180 \text{ }^{\circ}\text{C}$			$T_{\text{forno}} = 210 \text{ }^{\circ}\text{C}$		
Tempo (min)	m(t) (mg)	m/m <sub>∞</sub>	Tempo (min)	m(t) (mg)	m/m <sub>∞</sub>	Tempo (min)	m(t) (mg)	m/m <sub>∞</sub>
59	13,178	0,828	64	13,294	0,996	61	13,270	0,996
60	13,181	0,831	65	13,29	0,992	63	13,264	0,989
61	13,188	0,838	66	13,29	0,992	64	13,269	0,995
62	13,194	0,844	67	13,293	0,995	65	13,268	0,994
63	13,207	0,856	68	13,285	0,987	66	13,270	0,996
64	13,210	0,859	72	13,296	0,998	67	13,271	0,997
65	13,219	0,868	73	13,293	0,995	68	13,270	0,996
66	13,218	0,867	74	13,291	0,993	69	13,270	0,996
67	13,220	0,869	75	13,295	0,997	70	13,271	0,997
68	13,217	0,866	76	13,293	0,995	71	13,269	0,995
69	13,233	0,881	77	13,292	0,994	72	13,269	0,995
70	13,225	0,873	78	13,291	0,993	73	13,273	1,000
71	13,238	0,886	79	13,293	0,995	74	13,270	0,996
72	13,238	0,886	80	13,293	0,995	75	13,270	0,996
73	13,244	0,892	81	13,293	0,995	76	13,269	0,995
74	13,256	0,903	82	13,294	0,996	77	13,270	0,996
76	13,263	0,910	84	13,297	0,999	78	13,27	0,996
77	13,265	0,912	85	13,298	1,000	80	13,262	0,987
78	13,270	0,917	86	13,298	1,000	81	13,267	0,993
80	13,269	0,916	87	13,298	1,000	82	13,271	0,997
81	13,271	0,918	88	13,299	1,000	83	13,270	0,996
82	13,285	0,931	89	13,298	1,000	84	13,269	0,995
83	13,299	0,944	90	13,298	1,000	85	13,270	0,996
84	13,290	0,936				86	13,269	0,995
85	13,306	0,951				87	13,271	0,997
86	13,306	0,951				88	13,268	0,994
87	13,303	0,948				90	13,272	0,998
88	13,303	0,948				91	13,269	0,995
89	13,304	0,949				92	13,270	0,996
90	13,306	0,951				93	13,269	0,995
91	13,314	0,958				94	13,271	0,997
93	13,326	0,970				95	13,271	0,997
94	13,326	0,970				96	13,273	1,000
95	13,335	0,978				97	13,273	1,000
96	13,335	0,978				98	13,271	0,997
97	13,34	0,983				99	13,271	0,997
98	13,343	0,986				100	13,272	0,998

**Tabela C-4** Dados experimentais da cinética de adsorção do paradietilbenzeno em pellets de zeólito Y comercial (continuação).

$T_{\text{forno}} = 150 \text{ }^{\circ}\text{C}$			$T_{\text{forno}} = 180 \text{ }^{\circ}\text{C}$			$T_{\text{forno}} = 210 \text{ }^{\circ}\text{C}$		
Tempo (min)	m(t) (mg)	$m_t/m_{\infty}$	Tempo (min)	m(t) (mg)	$m_t/m_{\infty}$	Tempo (min)	m(t) (mg)	$m_t/m_{\infty}$
99	13,342	0,985				102	13,270	0,996
101	13,343	0,986				104	13,271	0,997
102	13,342	0,985				106	13,274	1,000
103	13,348	0,991				108	13,270	0,996
104	13,346	0,989				110	13,268	0,994
106	13,346	0,989				112	13,269	0,995
107	13,354	0,997				114	13,269	0,995
109	13,348	0,991						
111	13,354	0,997						
112	13,357	1,000						
113	13,356	0,999						
114	13,357	1,000						
115	13,354	0,997						
117	13,353	0,996						
118	13,353	0,996						



**Tabela C-5** Dados experimentais da cinética de adsorção do *para*-xileno e *orto*-xileno em pellets de zeólito Y comercial.

<b>orto-xileno</b>		<b>para-xileno</b>	
$P_s = 1,4826$ mmHg Fluxo $N_2 = 137$ ml/min $T_{\text{forno}} = 60$ °C $m_s = 12,395$ mg $m_{\infty}^{\Delta} = 12,786$ mg		$P_s = 1,9978$ mmHg Fluxo $N_2 = 137$ ml/min $T_{\text{forno}} = 60$ °C $m_s = 12,796$ mg $m_{\infty}^{\Delta} = 12,902$ mg	
<b>Tempo (min)</b>	<b><math>m_t / m_{\infty}</math></b>	<b>Tempo (min)</b>	<b><math>m_t / m_{\infty}</math></b>
0	0	0	0
4,3	0,03069	2,5	0,05882
3,75	0,03069	3,0	0,06684
5,75	0,05371	3,5	0,06952
6,2	0,05115	4,0	0,07487
6,5	0,05627	5,0	0,09091
8,7	0,06905	6,0	0,09786
13,25	0,09974	7,0	0,11765
13,5	0,12532	10,0	0,14973
14,0	0,1023	13,0	0,17112
17,0	0,15345	14,0	0,18182
18,0	0,13555	16,0	0,2139
19,0	0,14834	20,0	0,27005
20,0	0,17647	21,0	0,28075
20,5	0,17647	26,0	0,34492
21,5	0,17391	29,0	0,36898
22,25	0,18414	34,0	0,42513
24,63	0,19949	37,0	0,47861
25,0	0,20972	39,0	0,54011
28,25	0,24297	41,0	0,55882
32	0,29156	45	0,60695
33,0	0,31202	46,0	0,62567
34,0	0,31893	47,0	0,64439
38,0	0,33504	56,0	0,69519
41,0	0,38619	61,0	0,73529
45,0	0,47315	66,5	0,79412
46,0	0,47315	71,0	0,82888
48,0	0,48593	86,0	0,88235
51,0	0,53453	91,0	0,8984
51,5	0,53708	116,0	0,95989



**Tabela C-5** Dados experimentais da cinética de adsorção do *para-xileno* e *orto-xileno* em pellets de zeolito Y comercial (continuação).

<i>orto-xileno</i>		<i>para-xileno</i>	
Tempo (min)	$m_t / m_\infty$	Tempo (min)	$m_t / m_\infty$
56,0	0,61125	156,0	0,99198
58,0	0,57033	186,0	1,000
61,0	0,64706		
62,3	0,6445		
62,75	0,63683		
66,0	0,70588		
69,5	0,73913		
71,0	0,73146		
76,0	0,78772		
81,0	0,82097		
88,0	0,87468		
91,3	0,88491		
96,0	0,88747		
102,0	0,90793		
106,5	0,9335		
111,0	0,91816		
112,5	0,92583		
116,0	0,94373		
121,0	0,93606		
126,0	0,94373		
131,0	0,94885		
137,0	0,94373		
146,00	0,96419		
156,0	0,97442		
186,0	0,99488		
201,5	0,99744		