

Estudo cinético para adsorção das parafinas C₁₁, C₁₂ e C₁₃ em zeólita 5A.

Alunos: Amon de Abreu Brito e Luciano Sampaio dos Santos

Orientadores: Luiz Antônio Magalhães Pontes e Elba Gomes dos Santos

RESUMO

Para a produção das parafinas lineares no estado da Bahia, tem-se uma planta industrial, que visa preparar a matéria-prima para a produção do linear alquil-benzeno – LAB, utilizado para a fabricação de detergentes biodegradáveis. Dentre os problemas de produção e especificação apresentados por este sistema, tem-se que os materiais adsorventes utilizados atualmente estão no final da sua vida útil. Desta forma, este trabalho tem como objetivo, a obtenção de dados cinéticos para a adsorção das parafinas na faixa de C₁₁ a C₁₃, em zeólita 5A.

1.0. Introdução

O petróleo produzido no Estado da Bahia apresenta um elevado teor de componentes parafínicas, fazendo com que a Refinaria Landolfo Alves – RLAM seja a única no país, a produzir especialidades parafínicas.

Durante o refino deste tipo de petróleo, ocorre a separação de diferentes correntes, sendo uma delas, ricas em parafinas lineares, as quais apresentam um maior valor de mercado que os combustíveis produzidos na mesma faixa de destilação. Nas correntes de parafinas com 10 a 13 átomos de carbono, tem-se a parafina C_{12} , que é a matéria-prima para a obtenção do LAB (Linear Alquilbenzeno), precursor dos detergentes biodegradáveis.

Vários processos de separação são utilizados para a obtenção das parafinas lineares, mas nos últimos anos, a adsorção tem se apresentado como uma alternativa viável, para a separação de componentes químicos e uma mistura fluída (em fase vapor ou líquida).

A adsorção pode ser definida como um processo físico-químico no qual determinados componentes de uma fase fluída são transferidos para a superfície de um sólido adsorvente. Para completar a separação, o constituinte adsorvido deve então ser removido do sólido.

A utilização do fenômeno de adsorção para promover a separação de um ou mais componentes de uma mistura tem se mostrado vantajosa em diversas situações, especialmente quando a utilização da destilação convencional conduz a um número muito elevado de estágios.

No processo de separação, por adsorção, as parafinas lineares são separadas das moléculas ramificadas, cíclicas e aromáticas, através da adsorção seletiva. (Miano, 1986; Ruthven, 1984).

Os materiais adsorventes utilizados na separação das parafinas lineares são as peneiras moleculares microporosas, com dimensões de poros entre 4,2 Å e 4,6 Å. As moléculas lineares de parafinas possuem dimensões de poros de 4,2 Å sendo então adsorvidas por estes materiais. As moléculas ramificadas, cíclicas e aromáticas, por possuírem diâmetro de poros maiores que 4,6 Å serão excluídas (Miano 1986; Eder e Lercher, 1996; Sun et al., 1996).

Dentre os problemas de produção e especificação apresentados por este sistema, tem-se que os materiais adsorventes utilizados atualmente estão no final da sua vida útil. Desta forma, a obtenção de dados cinéticos destes materiais se torna importantes, de forma a compará-los com novos materiais que poderão ser desenvolvidos, em substituição aos anteriores.

Desta forma, este trabalho apresenta como objetivo principal a obtenção de dados cinéticos para a adsorção das parafinas na faixa de C₁₁ a C₁₃, utilizando a zeólita 5A, para comparação com outros materiais adsorventes.

2.0. Experimental

2.1. Tratamento do adsorvente

Antes da utilização do material adsorvente nos testes cinéticos, procedia-se o tratamento térmico da peneira molecular, para a eliminação da água ou outros componentes adsorvidos em experimentos anteriores.

Para a realização deste tratamento, uma amostra de zeólita 5A era colocada dentro de uma mufla, sem corrente de ar, a uma temperatura de 100°C por 1 hora, com aumento de 100°C a cada hora até atingir a temperatura de 500°C, permanecendo nestas condições por 4 horas.

Após o tratamento, amostra foi colocada em um dessecador até atingir a temperatura ambiente e então utilizada para obtenção dos dados experimentais.

Tendo como um objetivo um estudo mais abrangente das variáveis de entrada sobre os valores de capacidade de adsorção do material adsorvente para as parafinas lineares, de forma organizada, com um número mínimo de experimentos, foi realizado um planejamento fatorial experimental. As variáveis de entrada estudadas foram: concentração, quantidade de zeólita, temperatura e rotação.

O planejamento fatorial experimental utilizado foi do tipo 2^4 com a realização de 2 experimentos no ponto central, para garantir a reprodutibilidade dos dados experimentais.

A Tabela 2 ilustra os valores reais e os níveis das variáveis de entrada que foram utilizadas para cada parafina estudada.

Tabela 2. Valores reais e níveis do planejamento experimental 2^4 com 2 experimentos no ponto central

| Variáveis de entrada | Nível (-1) | Nível (0) | Nível (+1) |
|----------------------------------|------------|-----------|------------|
| Concentração de parafinas (mg/L) | 10 | 20 | 30 |
| Quantidade de adsorvente (g) | 1,0 | 3,0 | 5,0 |
| Temperatura do experimento (°C) | 30 | 45 | 60 |
| Rotação do sistema (rpm) | 90 | 105 | 120 |

As n parafinas utilizadas neste trabalho foram: undecano (Alfa Aesar, 99%), dodecano (Fisher Chemmicals, 99,5%) e tridecano (Alfa Aesar, 99%), juntamente com o inerte, ciclohexano (Merck, 99,5%).

Os testes para a obtenção dos dados cinéticos foram realizados em fase líquida. As amostras eram preparadas em frascos volumétricos, de 25 mL, com tampa apropriada, com

uma mistura líquida de 20 mL de parafina diluída com um componente inerte, juntamente com uma quantidade determinada do adsorvente. Após a preparação das amostras, estas eram colocadas em um banho termostatizado, por um período total de 3 horas. Em intervalos de tempos regulares, alíquotas da solução eram retiradas e analisadas por cromatografia gasosa, utilizando um cromatógrafo VARIAN, modelo CP 3800, com coluna capilar de metil-silicone.

Os resultados da quantidade de n-parafina adsorvida na fase sólida foram obtidos pela aplicação de um balanço de massa, conforme descrito na equação 1 (1).

$$q = \frac{M_f}{M_s} \left[\frac{C_0 - C}{C_0} \right] \quad (1)$$

Onde C_0 é a concentração inicial da parafina (C_{11} , C_{12} ou C_{13}), na solução, C a concentração final, M_f é a massa da solução e M_s é a massa do adsorvente utilizado.

Resultados e Discussão

As Figuras 1 (a), (b), (c), (d) e (e) ilustram os resultados obtidos para as parafinas C_{11} a C_{13} em zeólita 5A, em diferentes condições experimentais.

Os valores de capacidade de adsorção obtidos, para cada parafina, estão ilustrados na Tabela 2.

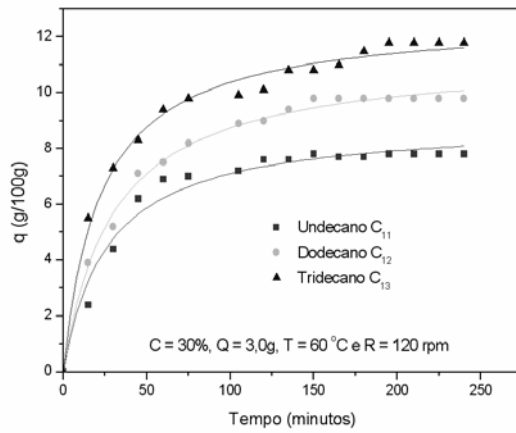
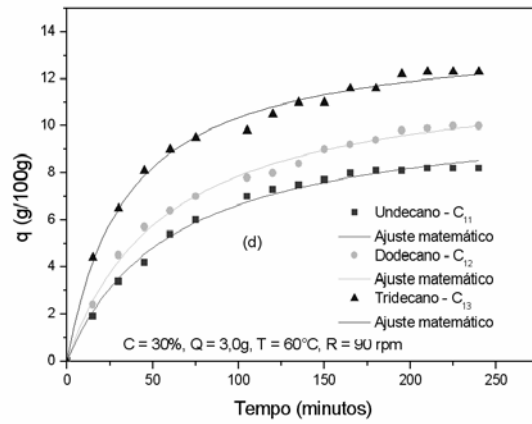
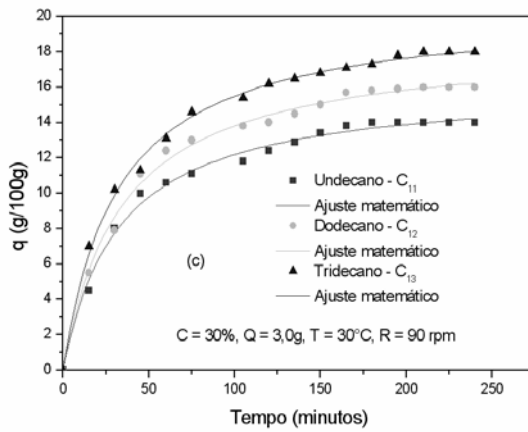
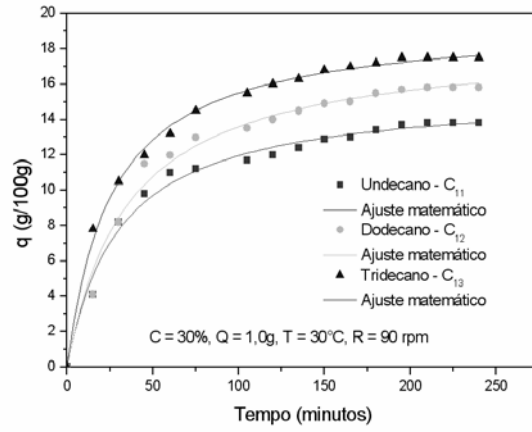
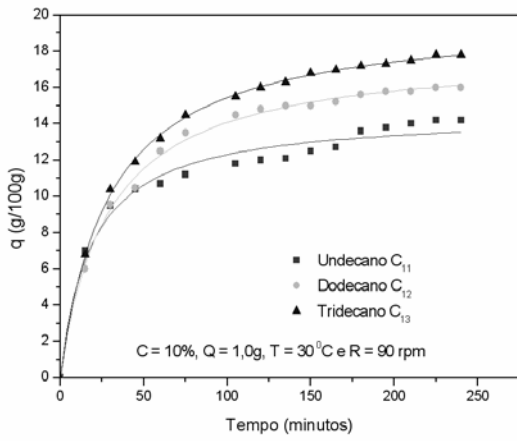


Figura 1. Curvas cinéticas para adsorção das parafinas C₁₁, C₁₂ e C₁₃

Tabela 2. Condições experimentais e valores das capacidades de adsorção obtidos para cada parafinas estudadas.

| Concentração (%) | Quantidade de zeólita (g) | Temperatura (°C) | Rotação (rpm) | Capacidade de adsorção, q (g/100g) | | |
|------------------|---------------------------|------------------|---------------|------------------------------------|-----------------|-----------------|
| | | | | C ₁₁ | C ₁₂ | C ₁₃ |
| 10 | 1,0 | 30 | 90 | 14,2 | 16,0 | 17,8 |
| 30 | 1,0 | 30 | 90 | 13,8 | 15,8 | 17,5 |
| 30 | 3,0 | 30 | 90 | 14,0 | 16,0 | 18,0 |
| 30 | 3,0 | 60 | 90 | 8,2 | 10,0 | 12,3 |
| 30 | 3,0 | 60 | 120 | 7,8 | 9,8 | 11,8 |

Os valores das curvas cinéticas foram ajustados, tendo como base uma equação empírica, ilustrada na equação (2), adaptada para representar a cinética de adsorção das parafinas na zeólita 5A, onde verificou-se um bom ajuste para a adsorção monocomponentes, com desvios médios inferiores a 1,0%.

$$q = \frac{q_s t}{K + t} \quad (2)$$

Pode-se verificar nas Figuras 1(a) e (b), e na Tabela 2, que variações na concentração inicial de parafinas não alteraram os valores da capacidade de adsorção. Este mesmo comportamento também não foi observado quando variou-se a quantidade de zeólita utilizada, Figuras 1 (b) e (c).

Observando as Figuras 1 (c) e (d), pode-se verificar que, variações na temperatura de operação de 30°C para 60°C provocaram uma diminuição dos valores de capacidade adsorvidos, para a zeólita 5A. Este comportamento deve-se ao fato de que, como a adsorção é um processo exotérmico, um aumento da temperatura desloca o equilíbrio para a fase líquida do sistema, fazendo com que as moléculas se desprendam do sólido adsorvente.

Já a variável rotação, como observado nas Figuras 1 (d) e (e), não apresentou variações significativas nos valores adsorvidos, para todas as parafinas estudadas.

Os dados cinéticos obtidos estão de acordo com os dados de equilíbrio, obtidos para as parafinas lineares em zeólita 5A estão de acordo com os encontrados na literatura (Markovska, 1999; Roberts, *et al.*, 1967; Sundstrom *et al.*, 1968).

4.0. Conclusões

Através dos experimentos foi possível obter valores de capacidade de adsorção das parafinas C₁₁, C₁₂ e C₁₃, em zeólita 5A.

Pelos resultados obtidos, observou-se que os dados da cinética de adsorção das parafinas C₁₁ a C₁₃ mostraram um bom ajuste a equação de Michaelis-Menten, adaptada para a cinética de adsorção. Diante destes resultados, observa-se uma diminuição dos valores de capacidade de adsorção das parafinas lineares com o aumento da temperatura do sistema. Este comportamento pode ser explicado pela natureza exotérmica do processo de adsorção, uma vez que o aumento da temperatura do meio favorece o deslocamento do equilíbrio para a fase líquida do sistema.

Outro fato também verificado neste trabalho foi que variações da concentração inicial de parafinas na solução, quantidade de zeólita 5A, e rotação do sistema experimental não alteraram os valores de capacidade de adsorção obtidos, para todas as parafinas estudadas.

Os resultados obtidos neste trabalho servirão para comparação com os resultados obtidos utilizando outros materiais adsorventes, de forma a obter o material mais adequado para a separação de parafinas lineares.

Agradecimentos

Os autores agradecem a PETROBRAS, ao CNPq e a FAPESB pelo apoio financeiro ao projeto

5.0. Referências Bibliográficas

Carmo, M. J., Gubulin, J. C.; *Ethanol-Water adsorption on commercial 3A zeolite kinetic and thermodynamic*, Bra. J. Chem. Eng. Data, vol 14, n° 3, 1997.

Markovska, L. T., Meshko, V. D., Kiprijanova, R. T. – *Modelling of microporous diffusion of n-paraffins in zeolite 5A*. J. Chem. Korean., Vol 16, pp 285-291, 1999.

Roberts., P. V., YORK., R., - *Adsorption of normal paraffins from binary liquid solutions by 5a molecular sieve adsorbent* I&EC Process Design and Development vol. 6 no. 4 October 1967

Sundstrom, D. W., Krautz, F.G. - *Equilibrium Adsorption of liquid Phase Normal Paraffins on Type 5A Molecular Sieves*. J. Chem. Eng. Data, 1968.