

**Separação entre o p-Xileno e o o-Xileno por Adsorção
em Fase Líquida em Leitos Fixos de Peneira Molecular**

Este exemplar corresponde à redação final
da tese defendida por Luis Tadeu Furkan
e aprovada pela Comissão julgadora em

11/07/90

Cesar Fontane

**Julho de 1990
Campinas - SP - Brasil**

UNICAMP
Universidade Estadual de Campinas
Faculdade de Engenharia Química

Separação entre o p-Xileno e o o-Xileno por Adsorção
em Fase Líquida em Leitos Fixos de Peneira Molecular.

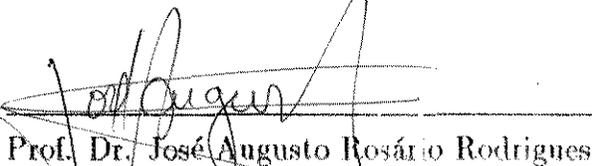
Autor : Luís Tadeu Furlan

Tese submetida à Comissão de Pós-Graduação
da Faculdade de Engenharia Química – UNICAMP
como parte dos requisitos necessários para a obtenção
do grau de *Mestre em Engenharia Química*.

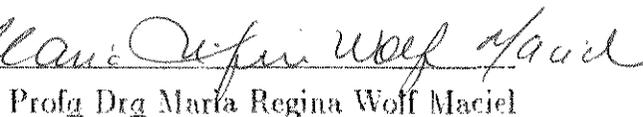
Aprovada por:



Orientador : Prof. Dr. Cesar Costapinto Santana



Prof. Dr. José Augusto Rosário Rodrigues



Prof. Dra. Maria Regina Wolf Maciel

Campinas - SP - Brasil
11 de julho de 1990

A meus pais,
Luiz e Idalina

A minha esposa,
Patrícia

A meu filho,
Mateus

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Doutor Cesar Costapinto Santana pela dedicação, simplicidade e orientação.

À Beatriz Maria Cohen Chaves pelo interesse e contínuo incentivo no desenvolvimento deste trabalho.

Ao José Paulo Ferreira Filho pelas valiosas discussões e informações.

Aos técnicos do CENPES, Denise Diniz Filgueiras de Oliveira e Silva e Ronaldo Ribeiro Machado pela colaboração e contínua presteza.

À Janice Pereira Santiago pelo trabalho de datilografia.

Ao Laerte Bernardino da Costa pelo auxílio nas tarefas de apoio operacional.

Ao CENPES, pelo auxílio financeiro para a montagem da unidade experimental e estímulo à pesquisa.

A todos que, de diversas formas contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Neste trabalho apresentam-se os resultados para a separação entre o p-xileno e o o-xileno por adsorção em fase líquida em leitos fixos contendo zeolito X, cujo cátion Na^+ foi substituído por Ba^{++} e K^+ .

A similaridade entre as propriedades físicas dos isômeros xilenos torna impraticável a separação do p-xileno por meio de destilação ou outros processos convencionais de separação.

A adsorção vem se tornando amplamente utilizada na indústria do petróleo e substitui com vantagens algumas técnicas convencionais de separação.

No estado da arte sobre processos de adsorção em fase líquida, encontrou-se pouca informação sobre unidades de bancada. A quase totalidade das informações obtidas em literatura refere-se a patentes.

Utilizou-se a técnica de fatorial fracional no planejamento dos experimentos necessários a verificação da influência das principais variáveis do processo para a separação do p-xileno por adsorção.

Assim, foi construída uma unidade de bancada para efetuar os testes de adsorção e uma unidade destinada a determinar o conteúdo de água em adsorventes, sendo esta última também utilizada para preparar adsorventes com teores de água pré-estabelecidos. Elaborou-se metodologias experimentais e métodos analíticos com a finalidade de avaliar a influência das variáveis no processo.

Como conclusão do trabalho, verificamos que é possível obter o p-xileno a partir de uma corrente de isômeros, por adsorção em fase líquida e que a metodologia desenvolvida forneceu resultados precisos e repetitivos.

ABSTRACT

In this work we show the obtained results for the separation between the p-xylene and the o-xylene through adsorption in liquid phase in fixed beds containing zeolite type X which cation Na^+ was replaced by Ba^{++} and K^+ .

A similarity between the physical properties of the xylenes isomers make it impossible to separate the p-xylene through destilation or any other conventional separation process.

The adsorption has been largely used in the petroleum industry and substitute with advantage some conventional techniques.

In the state of the art on adsorption processes in liquid phase, we found a few informations about laboratory units. Most of the informations obtained in the literature refer to patents.

The fractional factorial technique was used in the planning of the experiments necessary to verify the influence of the main variables for the separation process of the p-xylene through adsorption.

So, to make the adsorption tests, a laboratory unit was built, and one unit was destined to determine the quantity of water in adsorbents and also used to prepare adsorbents with pre-established contents of water. Experimental methodologies and analitical methods were elaborated in order to evaluate the influence of the variables in the processes.

Concluding the work we verified that it's possible to obtain the p-xylene from a stream of isomers through adsorption in liquid phase and that the developed methodology gave precise and repetitive results.

NOMENCLATURA

- C - concentração da fase fluida externa, M
- C_o - concentração de referência, M
- C_p - concentração da fase fluida no poro, M
- D - diâmetro do leito, cm
- D_L - difusividade efetiva axial, cm^2/s
- D_p - difusividade efetiva intrapartícula, cm^2/s
- d_p - diâmetro da partícula, cm
- K - constante de equilíbrio, L/mol
- K^* - constante de equilíbrio adimensional
- k_c - constante cinética, L/mol s
- k_1 - coeficiente de transferência de massa global, cm/s
- k_f - coeficiente de transferência de massa no filme, cm/s
- k_s - coeficiente de transferência de massa interno, cm/s
- L - comprimento do leito, cm
- LES - comprimento da seção equivalente de equilíbrio, cm
- LUB - comprimento de leito não usado, cm
- N - número de componentes na mistura

Pe - número de Peclet para transferência de massa;

$$Pe = u^F L / D_L \epsilon$$

R_p - raio da partícula, cm

s - coordenada axial adimensional

u - velocidade superficial do fluido, cm/s

V_p - volume da partícula

WES - massa de adsorvente em seção equivalente de equilíbrio, g

WUB - massa de leito não usado, g

LETRAS GREGAS

β - seletividade

Γ - concentração na fase sólida, mol/g

Γ_∞ - concentração na fase sólida nas condições de saturação, mol/g

γ - concentração na fase sólida adimensional

ϵ - fração de vazios do leito

ϵ_p - porosidade da partícula

θ - tempo adimensional

λ - transferência de massa global adimensional

μ - definido pela equação 2.51

ν - velocidade adimensional

ρ - densidade molar, M

ρ^* - densidade molar adimensional

ρ_s - densidade do sólido compacto, g/L

σ - constante cinética adimensional

τ - tempo de residência, s

φ - concentração da fase fluida no poro adimensional

ψ - concentração da fase fluida externa adimensional

SUBSCRITOS

i - iésimo componente

j - jésimo componente

m - mistura

SUPERSCRITOS

F - alimentação

o - condições iniciais

s - condições na superfície

— = valor médio

CONTEÚDO

	PÁGINA
DEDICATÓRIA	i
AGRADECIMENTOS	ii
RESUMO	iii
ABSTRACT	iv
NOMENCLATURA	v
1 - INTRODUÇÃO	001
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	006
2.1 - Introdução	007
2.2 - Relações de Equilíbrio	011
2.2.1 - Teoria	011
2.2.2 - Efeitos de Calor	018
2.3 - Transferência de Massa	022
2.3.1 - Considerações Gerais	022
2.3.2 - O Conceito de LUB	024
2.4 - Adsorção em Fase Gasosa	029
2.4.1 - Dinâmica da Adsorção	031
2.4.2 - Regeneração	031
2.4.3 - Sistema de Variáveis	033
2.5 - Adsorção em Fase Líquida	036

2.5.1 - Processos Industriais	038
2.6 - Peneiras Moleculares	039
2.6.1 - Estrutura	039
2.6.1.1 - Zeolitos Minerais	040
2.6.1.2 - Zeolitos Sintéticos	041
2.6.1.3 - Modificações na Estrutura	044
2.6.2 - Propriedades	044
2.6.2.1 - Adsorção	044
2.6.2.2 - Troca de íon	048
2.6.3 - Procedimentos Analíticos	048
2.6.4 - Usos	049
2.6.4.1 - Adsorção	050
2.6.4.2 - Purificação	050
2.6.4.3 - Separação	050
2.7 - Processos de Separação e Purificação em Fase Gasosa	051
2.7.1 - Separação de Parafina Normal	051
2.7.2 - Separação de Hidrocarbonetos Insaturados	052
2.7.3 - Purificação do Gás Natural	052
2.8 - Processos de Separação e Purificação em Fase Líquida	052
2.8.1 - Separação de Parafina Normal	053
2.8.2 - Separação de Olefina-Parafina	053
2.8.3 - Separação de p-Xileno	054
2.8.4 - Separação de Etilbenzeno	056

2.8.5 - Purificação por Cromatografia Líquida	057
2.9 - Modelo Matemático para Separação por Adsorção em Fase Líquida	058
2.9.1 - Introdução	059
2.9.2 - Transporte de Massa Interpartículas e Intrapartículas	061
2.9.3 - Modelamento de Escoamento na Fase Fluida em um Leito Fixo	067
2.9.4 - Solução Numérica	069
2.9.5 - Resultados	071
3 - PLANEJAMENTO ESTATÍSTICO DE EXPERIMENTOS	073
3.1 - Considerações Gerais em Planejamento de Experimentos	074
3.1.1 - A Natureza da Experimentação	074
3.1.2 - Modelo Experimental	076
3.1.3 - Grupamento Planejado	078
3.1.4 - Aleatoriedade	078
3.1.5 - Réplica	078
3.2 - Introdução sobre Experimentos Fatoriais	079
3.2.1 - Algumas Observações Gerais e Terminologia	079
3.2.2 - Estimativas do Erro Experimental para Planejamentos Tipo Fatorial	081
3.2.2.1 - Estimativas do Erro Interno	081
3.2.2.2 - Estimativas do Erro Através de Experiências Passadas	082
3.3 - Experimentos Fatoriais (cada fator a 2 níveis)	082

3.3.1 - Símbolos	082
3.3.2 - Análise	083
3.3.2.1 - Estimativa dos Efeitos Principais e Interações	083
3.3.2.2 - Verificação da Significância dos Efeitos Principais e Interações	086
3.4 - Experimentos Fatoriais Fracionais (cada fator a 2 níveis)	087
3.4.1 - Os Planejamentos Fatoriais Fracionais	087
3.4.2 - Análise	090
3.4.2.1 - Estimativas dos Efeitos Principais e Interações	090
3.4.2.2 - Teste da Significância dos Efeitos Principais e Interações	093
3.5 - Planejamento Experimental Utilizado na Adsorção em Fase Líquida	093
4 - ESTUDO EXPERIMENTAL	097
4.1 - Metodologia Experimental	098
4.2 - Corridas Experimentais	099
4.3 - Unidade Experimental de Adsorção	100
4.3.1 - Descrição Geral	100
4.4 - Unidade de Tratamento Térmico	102
4.4.1 - Descrição dos Equipamentos	102
5 - RESULTADOS E ANÁLISE DOS RESULTADOS	105

5.1 - Resultados Experimentais	106
5.2 - Critérios de Avaliação dos Resultados	124
5.3 - Estimativas dos Efeitos das Variáveis Principais e suas Interações	126
5.3.1 - Método de Yates para a Seletividade	126
5.3.2 - Cálculo de w	131
5.4 - Análise dos Resultados	133
5.4.1 - Seletividade	133
5.4.2 - Produção	137
5.4.3 - Aumento da Pureza	138
6 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES	142
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	145

APÊNDICES

I - Procedimentos Pré-Operacional da Unidade de Adsorção e do Teste Pulso	150
II - Método Cromatográfico	157
III - Especificações das Cargas, Dessorvente e Substâncias Utilizadas nesta Pesquisa	160
IV - Características do Adsorvente	169
V - Procedimento Operacional da Unidade de Tratamento Térmico	172
VI - Listagem do Programa de Computador para Cálculo de Separação	178

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A separação de isômeros aromáticos C_8 é um problema industrial de crescente interesse. O p-xileno é empregado para produzir ácido tereftálico, o o-xileno para fabricação de anidrido ftálico, o m-xileno pode ser isomerizado ou utilizado para a produção de ácido isoftálico e o etilbenzeno é geralmente empregado para obter estireno.

Para utilização de cada isômero é de fundamental importância que os mesmos apresentem um elevado grau de pureza. Embora já existam métodos industriais para efetuar a separação desejada, novas pesquisas vêm sendo realizadas visando a descoberta de outros procedimentos, Othmer (1965)¹ e Santacesaria (1980)², ou o aperfeiçoamento dos já existentes.

As dificuldades na separação desses aromáticos reside na proximidade de seus pontos de ebulição, inviabilizando o uso de destilação fracionada. Por outro lado, o uso de adsorção em zeolitos tem se mostrado uma operação bastante promissora conforme vem sendo reportado na literatura, Milevski e Berak (1975)³, Wolf et alli (1975)⁴ e Seko (1979)⁵.

Antes de ser constatada a possibilidade de separação por adsorção do p-xileno contido em misturas com seus isômeros, esta era realizada por cristalização. Entretanto, o processo de cristalização tem baixa recuperação, de 55% a 60%, porque há formação de misturas eutéticas que causam a perda de p-xileno.

As unidades comerciais para separação em grande escala usam adsorção em fase líquida, em leito fixo, com um esquema de escoamento que simula o fluxo em contracorrente entre o adsorvente e o líquido processado como se fosse um leito móvel. Esse processo foi patenteado pela Universal Oil Products Company (UOP) e acaba com os inconvenientes de circulação de sólidos tais como a erosão do adsorvente e a não-uniformidade dos fluxos de sólido e líquido em leitos de grande diâmetro.

O processo contínuo desenvolvido pela UOP para recuperar p-xileno de uma corrente de aromáticos C_8 por adsorção é denominado processo PAREX e este é utilizado na Companhia Petroquímica do Nordeste (COPENE).

O adsorvente usado, comercialmente chamado ADS, é um zeolito modificado com partículas de tamanho entre 20 e 60 mesh. O adsorvente em questão tem mais afinidade com o p-xileno do que com os demais componentes da alimentação, e esta seletividade relativa é que permite a separação. O p-xileno retido nos poros do adsorvente é deslocado por um dessorvente, que é um hidrocarboneto em estado líquido com ponto de ebulição diferente da carga.

Dependendo da aplicação do processo, é possível operar com um dessorvente leve como o tolueno, ou pesado como o p-dietilbenzeno. Na COPENE cuja unidade de recuperação de p-xileno é integrada com a unidade de isomerização de xilenos, é preferível a operação com um dessorvente pesado.

A simulação do leito móvel é realizada por meio de uma válvula rotativa que, periodicamente modifica a posição das várias correntes que entram e saem da torre de adsorção (fig. 1.1). Deste modo, a alimentação e a retirada de produtos são contínuas. O refinado e o extrato que deixam a torre contêm aromático C_8 e dessorvente, sendo então enviados para as respectivas torres de fracionamento, retornando o dessorvente depois de separado, para a torre de adsorção.

A figura 1.1. mostra o escoamento no momento em que as linhas 2, 5, 9 e 12 estão ativadas. Quando o elemento rotativo da válvula se move para a posição seguinte cada fluxo é transferido para a linha adjacente. Assim, o dessorvente entrará pela linha 3 ao invés da linha 2, o extrato será retirado pela linha 6 ao invés da 5, a alimentação entrará pela linha 10 e o refinado será retirado pela linha 1.

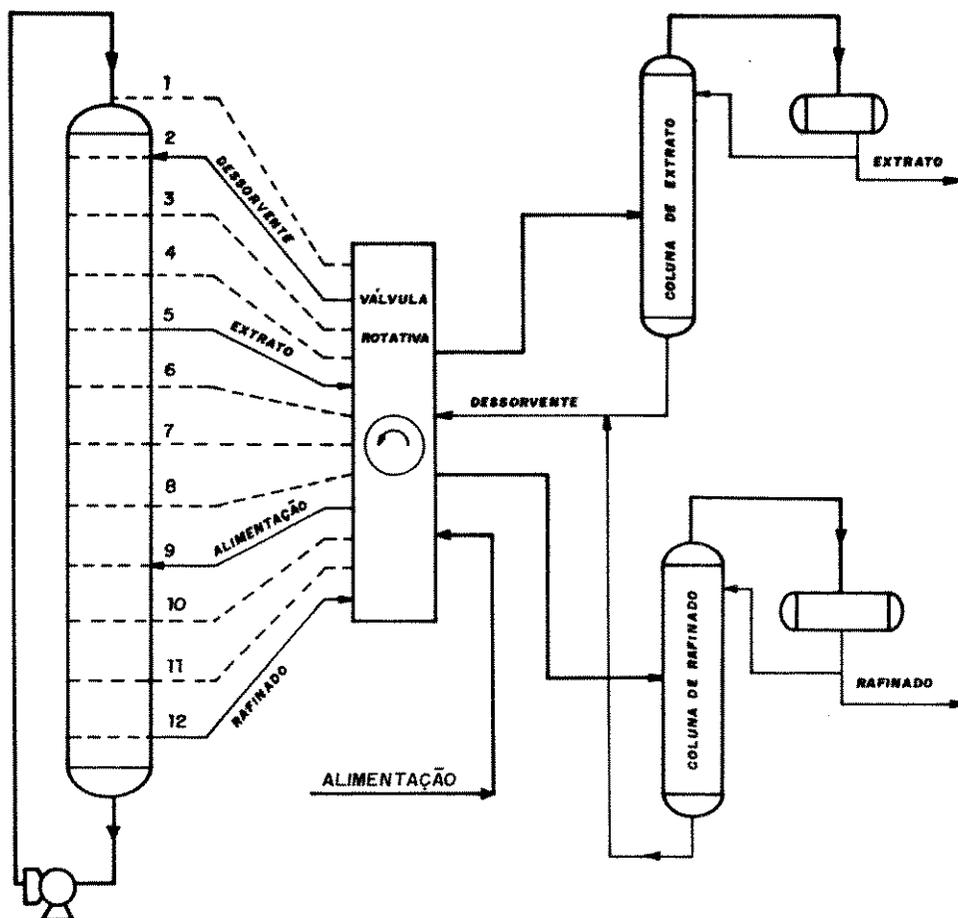


Fig. 1.1 - Simulação de Leito Móvel

Uma variante do sistema patenteado pela UOP foi descrita pela TORAY Industries e, embora fundamentada na simulação de um leito móvel, suas operações diferem em alguns aspectos: válvulas on-off são usadas no lugar de válvula rotativa, o adsorvente é colocado em leitos individuais ao invés de um só leito, o escoamento em cada leito é horizontal ao invés de vertical e o refinado é reciclado parte do tempo para o leito de adsorvente e parte do tempo para a fracionadora de refinado.

Com o uso de processos do tipo PAREX da UOP ou AROMAX da TORAY, produz-se p-xileno com pureza da ordem de 99% e com recuperação superior a 90%.

O objetivo do trabalho apresentado foi portanto, o de estabelecer uma metodologia experimental para o estudo da influência de diversas variáveis que interferem no processo de separação de xilenos por adsorção em fase líquida. Para tanto foi montada uma unidade de bancada para elaboração de testes de adsorção e as condições operacionais determinadas a partir de um planejamento estatístico de experimentos.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - INTRODUÇÃO

Adsorção é um fenômeno pelo qual as moléculas de um gás, vapor ou líquido espontaneamente se concentram numa superfície de contato, sem sofrer reação química.

A operação de adsorção tem por objetivo a separação de componentes misturados de um sistema. Nesta operação as espécies concentradas são chamadas de adsorbatos e a superfície de contato é chamada de adsorvente.

A natureza fundamental das forças as quais fazem com que a adsorção ocorra, tem sido objeto de considerável discussão na literatura, mas pode-se dizer com grande segurança que nenhum mecanismo completamente satisfatório tenha sido descrito até agora.

Em geral, a adsorção aparece como um resultado de forças em uma superfície, criando um campo de forças nas vizinhanças imediatas, o qual atrai e segura por um tempo finito as moléculas de uma espécie em contato. O tempo de residência de uma molécula sobre a superfície é função direta da energia com a qual a molécula é mantida.

Em termos práticos, a energia de adsorção determina a intensidade com a qual a molécula é adsorvida, relativa a outras moléculas no campo de força e, portanto, a eficiência com a qual as moléculas podem ser separadas. O processo efetua-se na prática, separando gases de gases, líquidos de líquidos e solutos de soluções. O adsorvente pode ser usado somente uma vez e descartado ou pode ser empregado sobre uma base regenerativa e usado para muitos ciclos.

Adsorventes usados em processos comerciais de adsorção possuem altas áreas superficiais por unidade de massa (100 a 1000m²/g). Os adsorventes comerciais com altas áreas superficiais que geralmente são usados nos processos de separação são: carvões ativados, argilas ativadas, sílica gel,

alumina ativada e zeolitos cristalinos de alumino-silicatos (peneiras moleculares).

A alta área superficial é produzida pelo agrupamento de finos poros dentro do sólido. O tamanho dos poros varia consideravelmente de adsorvente para adsorvente. Carvões ativados, alumina ativada e sílica gel não possuem estrutura cristalina ordenada e, conseqüentemente, os poros não são uniformes.

A distribuição de diâmetros de poros dentro de partículas adsorventes pode ser limitada (20 a 50 Å) ou pode ser muito ampla (20 a alguns milhares de Å), dependendo do adsorvente. Então, muitas espécies moleculares com possíveis exceções a materiais poliméricos de alto peso molecular, podem entrar nos poros.

Zeolitos (peneiras moleculares) têm poros de tamanhos uniformes, que são determinados unicamente pela estrutura e química do cristal. Estes poros excluem completamente moléculas que são maiores do que seus diâmetros. As composições zeolíticas avaliadas comercialmente têm tamanhos de poros que ocupam uma faixa de 3 a 10 Å.

Adsorventes têm sido desenvolvidos para uso comercial para uma grande variedade de purificações e separações. Formas comerciais são usualmente encontradas como pellets, contos, grânulos e até mesmo pós, que ocasionalmente são usados.

Adsorção como uma operação unitária tem seu desenvolvimento relativamente recente, e as publicações tecnológicas oferecem pouca ajuda ao engenheiro ou cientista em face ao problema prático de projetar uma unidade comercial.

Os maiores usos econômicos da adsorção⁷ indicam a extensão da aplicabilidade do método e também sugerem as áreas nas quais novos usos são mais prováveis de desenvolvimento.

Para o tratamento na fase líquida, os seguintes tipos de processos predominam:

- a) descoloração, secagem e remoção de gomas de frações de petróleo (solventes, combustíveis, lubrificantes, ceras e etc);
- b) remoção de odor, sabor e cor de suprimentos de água pública;
- c) descoloração de óleos vegetais e animais;
- d) descoloração de xarope de açúcar cru;
- e) clarificação de bebidas e produtos farmacêuticos;
- f) recuperação de vitaminas e outros produtos de misturas de fermentação;
- g) purificação de efluentes industriais visando controle da poluição da água;
- h) remoção de sais e resíduos industriais;
- i) separação de hidrocarbonetos aromáticos de parafínicos.

Para a fase gasosa as aplicações são:

- j) recuperação de solvente através do ar saindo de uma câmara, onde um processo de evaporação ocorre, tal como na secagem de linhos, impressão de jornais, lavagem a seco de tecidos ou tecelagem do rayon;
- k) desidratação de gases;
- l) remoção de odor e/ou de gases tóxicos em sistemas de ventilação ou de efluentes gasosos para controle

da poluição atmosférica;

- m) separação de gases raros a baixas temperaturas;
- n) remoção de impurezas do ar de alimentação a baixas temperaturas de fracionamento;
- o) separação em fase gasosa de hidrocarbonetos de baixo peso molecular.

Propriedades físicas para a principal classe de materiais adsorventes estão mostrados na tabela 2.1, com os usos para os quais cada material é particularmente adequado.

TABELA 2.1

PRINCIPAIS TIPOS DE ADSORVENTES

COMPOSIÇÃO	POROSIDADE INTERNA %	FRAÇÃO VAZIOS EXTERNOS %	DENSIDADE SECO Kg/m ³	ÁREA SUPERFICIAL m ² /g	USOS (*)
Alumina ativada e bauxita	30-40	40-50	720-880	200-300	a,j,k
Aluminosilicatos (Peneiras Moleculares)	45-55	ca 35	660-705	600-700	a,k,o
Sílica Gel	ca 70	ca 40	ca 400	ca 320	j,k,l,n
Óxido de Magnésio (MgO)	ca 75	ca 45	ca 400	200	a
Carvão	55-75	35-40	160-480	600-1400	quase todos

(*) Ver lista de usos a-o acima

Adsorção, como uma operação de separação, comumente inclui o uso de outros agentes sólidos de separação, os quais funcionam da mesma maneira como verdadeiros adsorventes. Entre estes agentes estão os aluminosilicatos (peneiras moleculares), formando compostos intersticiais nos quais moléculas de tamanho e forma apropriados seletivamente ocupam

os vazios da estrutura cristalina.

Outros agentes relacionados são certos sais anidros, tais como CaSO_4 , que altera sua estrutura cristalina para acomodar a água de cristalização; polímeros homogêneos e orgânicos do tipo gel, tais como poliestireno ou dextrano, no qual o soluto se "absorve" ou se "extraí" como uma solução homogênea, o gel atua como um líquido insolúvel, estacionário e não volátil.

2.2 - Relações de Equilíbrio

2.2.1 - Teoria

A literatura está repleta de teorias e equações descrevendo o equilíbrio entre adsorbatos e adsorventes. Numerosas aproximações empíricas e teóricas têm sido propostas para caracterizar ambos os equilíbrios de componentes puros e de multicomponentes. Contudo, nenhuma teoria tem sido satisfatória para explicar a maioria das observações com base teórica rigorosa.

Para um dado gás e uma unidade de massa de um dado adsorvente, a quantidade de gás adsorvida no equilíbrio pode ser expressa como uma função da pressão final e temperatura:

$$W = F(p, T) \quad 2.1$$

onde:

- W = quantidade de gás adsorvida por unidade de massa do adsorvente
- p = pressão de equilíbrio
- T = temperatura absoluta

O método mais comum de apresentar os dados é na forma de isotermas. A fig. 2.1 mostra isotermas de água para três diferentes adsorventes. Aqui a umidade relativa é representada graficamente em função da carga, usualmente ex-

pressão em porcentagem de peso, para uma temperatura constante. Por isto o termo "isoterma". Concentração ou pressão parcial do componente são também comumente usados como parâmetros de correlação. Famílias de isotermas são geralmente desenvolvidas para um sistema adsorbato/adsorvente, para utilização no projeto.

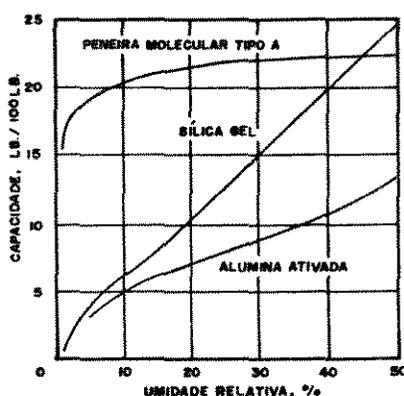


Fig. 2.1 - Isotermas de Adsorção da água para diferentes adsorventes

Para melhor entender as relações de equilíbrio durante um processo de adsorção, será discutido brevemente algumas teorias clássicas da literatura: teoria de Langmuir, teoria multimolecular (BET) e teoria potencial de Polanyi.

A teoria de Langmuir assume que as forças que atuam na adsorção são similares em natureza àquelas que envolvem combinação química. As forças adsortivas estão concentradas em pontos de valência residual sobre a superfície de um cristal. A camada adsorvida é monomolecular. A força entre os átomos de uma superfície adsorvente e os átomos das espécies adsorvidas decrescem rapidamente com a distância entre os átomos. A equação de adsorção pode ser escrita como:

$$N/N_m = kp/(1 + kp)$$

onde:

N = quantidade adsorvida (mmol/g)

N_m = capacidade superficial da monocamada no equilíbrio

K = constante de equilíbrio

p = pressão

A equação empírica de Freundlich foi proposta inicialmente de forma exponencial. Ela tem sido subsequentemente derivada teoricamente para baixas superfícies de cobertura, assumindo uma distribuição de energia apropriada para sítios adsorptivos heterogêneos, exibindo equilíbrio de Langmuir localizado. A equação pode ser expressa como:

$$N = kp^{1/n} \quad 2.3$$

onde:

n = constante

A teoria multimolecular atribuída a Brunauer, Emmett e Teller é usualmente referida como a isoterma BET. A equação pode ser escrita como:

$$\frac{N}{N_m} = \frac{kx}{(1-x)[1-(1-k)x]} \quad 2.4$$

onde:

$x = p/p_0$

p_0 = pressão de vapor

A suposição neste caso é que as mesmas forças que são efetivas na condensação são também largamente responsáveis pela energia de ligação na adsorção multimolecular. A adsorção física de gases e vapores na primeira camada é determinada pelo calor líquido de adsorção e pela superfície do adsorvente. A extensão da área superficial ao contrário da natureza do adsorvente, é um fator importante.

A teoria potencial de Polanyi é baseada na suposição de que a adsorção é um processo físico de natureza elétrica. Ela também supõe a presença de uma fase adsorvida em multicamadas. A equação pode ser escrita como:

$$NV = \overline{NV} \left(\frac{T}{V} \ln \frac{p}{p_0} \right) \quad 2.5$$

onde:

T = temperatura absoluta

V = volume molar

ln = logaritmo natural

As teorias e equações apresentadas são para adsorção de componentes puros. Em aplicações industriais, equilíbrio de multicomponentes são mais usualmente encontrados. Quando a concentração de qualquer espécie de um sistema multicomponente aproxima-se de 100% o comportamento adsorptivo daquele componente pode ser adequadamente descrito por uma equação de equilíbrio, apropriada para o componente puro. Assim, muitas relações de equilíbrio de adsorção multicomponente são justamente extensões de equações para componentes puros.

A equação básica de Langmuir, por exemplo, foi modificada por Markham e Benton, após considerar a cinética de adsorção e dessorção simultâneas. A expressão pode ser escrita da forma:

$$\frac{N_i}{N_{mi}} = k_i p_i / \left[1 + \sum_{j=1}^r (k_j p_j) \right] \quad 2.6$$

onde:

i, j = componentes

Schay e colaboradores, mais tarde, estenderam a equação básica para outra forma, incorporando interações

moleculares na fase adsorvida:

$$\frac{N_i}{N_{mi}} = \left(\frac{k_i p_i}{\eta_i} \right) / \left[1 + \sum_{j=1}^r (k_j p_j / \eta_j) \right] \quad 2.7$$

onde:

η = coeficiente adimensional de interação
 i, j = componentes

A correlação de Lewis, proposta por Willians, expressa a extensão da adsorção em um sistema n-componentes para cada um dos componentes puros, pela seguinte equação:

$$\sum_{i=1}^r (N_i / N_i^0) = 1 \quad 2.8$$

onde:

N_i^0 = quantidade adsorvida da espécie pura à pressão total do sistema

A expressão pode ser usada como um instrumento de predição, se outras suposições são também usadas para descrever o sistema. Por exemplo, as adsorvidades são assumidas ser invariantes, e são definidas como:

$$\alpha_{ij} = \frac{N_i / Y_i}{N_j / Y_j} \quad 2.9$$

onde:

Y = fração molar de vapor

O conceito de "Pressão de Expansão" proposto por Myers e Prausnitz requer somente dados de adsorção para com-

ponentes puros. As capacidades de adsorção, N_j , para cada um dos componentes em uma mistura podem ser relacionadas pelas seguintes equações:

$$\pi(p_i^*) = \pi(p_j^*) = \frac{RT}{A} \int_0^{p_j^*} (N_j / p_j) dp_j \quad (i, j = 1, 2, \dots) \quad 2.10$$

$$p_i = x_i p_i^* \quad 2.11$$

$$\sum_{j=1}^r [N_j / N_j(p_j^*)] = 1 \quad 2.12$$

onde:

- π = pressão de expansão
- p^* = pressão de equilíbrio
- A = área de adsorção
- R = constante dos gases

As equações 2.10, 2.11 e 2.12 foram obtidas aplicando a termodinâmica de superfície a uma solução ideal adsorvida. Não idealidades em uma fase adsorvida podem ser expressas através de um coeficiente de atividade da fase adsorvida.

O comportamento adsorptivo das peneiras moleculares é significativamente diferente dos adsorventes amorfos. Consequentemente, quase todas as relações de equilíbrio de adsorção previamente mencionadas, exibem suas deficiências práticas ou teóricas quando aplicadas a adsorção multicomponente sobre peneiras moleculares.

A razão de correlação de carga, conhecida como LRC, desenvolvida por Leavitt e esclarecida por Yon e Turnock, é a única técnica publicada que tem sido usada com sucesso para sistemas multicomponentes com peneiras moleculares, através de um grande número de aplicações. A LRC é uma extensão da expressão de Langmuir para adsorção monocamada. O conceito de capacidade monocamada é substituído pela carga máxima obtida pelas peneiras moleculares. A equação básica de LRC para um componente puro em termos da razão de carga R , é escrita como:

$$R = N/N_0 = kp^{1/n} / [1 + kp^{1/n}] \quad 2.13$$

Rearranjando esta equação e substituindo K pela expressão de Arrhenius, a seguinte correlação resulta na equação:

$$\ln p = A_1 + A_2 / T + n \ln [N / (N_0 - N)] \quad 2.14$$

O valor de "n" pode ser descrito por uma fração dependente da temperatura, $n(T)$, tal como:

$$n(T) = A_3 + A_4 / T \quad 2.15$$

Os termos A_1 , A_2 , A_3 , A_4 , n e N_0 são constantes LRC, que são específicas para cada combinação adsorbato/adsorvente.

A razão de correlação de carga pode ser estendida à adsorção multicomponente pelo método de Markham e Benton, tomando a forma:

$$\ln p_i = A_{1i} + A_{2i} / T + n \ln \left[R_i / \left(1 - \sum_{j=1}^r R_j \right) \right] \quad 2.16$$

A equação básica pode ser modificada pelo método de

Schay com a introdução de um parâmetro de interação, η_i , tomando a forma:

$$\ln p_i = \ln \eta_i + A_{1i} + A_{2i}/T + n \ln \left[R_i / \left(1 - \sum_{j=1}^r R_j \right) \right] \quad 2.17$$

As constantes LRC obtidas para componentes puros comportam-se adequadamente na predição do equilíbrio de adsorção para muitos sistemas multicomponentes, numa grande faixa de temperatura, pressão e concentração.

Equilíbrio de componentes puros podem ser obtidos gravimetricamente usando a balança técnica de McBain-Bakr, um instrumento útil para estudos de adsorção. Recentemente, sistemas automáticos têm se tornado disponíveis, os quais empregam o conceito de tubo de McBain-Bakr integrado com uma eletrobalança fornecendo a leitura automática de pressões consideravelmente acima da atmosférica.

Dados de equilíbrio multicomponentes são consideravelmente mais difíceis de obter. Testes estáticos empregando "bombas" para a fase gasosa e "frascos" para a fase líquida são frequentemente realizados. Entretanto, balanços materiais são difíceis e os resultados são dependentes de medidas precisas de pequenas diferenças entre relativamente grandes números, este é um problema clássico.

A técnica preferida é fazer corridas em colunas dinâmicas no laboratório com uma corrente previamente preparada. O efluente da coluna versus tempo é estudado e um balanço material satisfatório pode geralmente ser alcançado. É importante ter composições, vazões, pressão e temperatura constantes durante a corrida.

2.2.2 - Efeitos do Calor⁶

Todo o processo de adsorção gera calor. Isto é fa-

ilmente entendido considerando as seguintes equações derivadas da 1ª e 2ª leis da termodinâmica:

$$\Delta F = [\Delta H - T \Delta S]_T \quad 2.18$$

onde:

ΔF = variação da energia livre de adsorção

ΔH = variação da entalpia de adsorção

ΔS = variação da entropia de adsorção

T = temperatura absoluta

O termo ΔF é sempre negativo, desde que todo o processo de adsorção ocorre espontaneamente. A variação na entropia também é sempre negativa, desde que o sistema anterior a adsorção existe em um estado mais ordenado. Portanto, ΔH é negativo e confirma a natureza exotérmica de todo o processo de adsorção.

Existem 3 termos de calor que são frequentemente usados em adsorção: calor de adsorção isotérmico integral, calor de adsorção diferencial e o calor de adsorção isostérico. O calor de adsorção isotérmico integral representa o calor total envolvido em adsorção desde uma carga zero até alguma carga final a temperatura constante. Sobre uma massa unitária de adsorventes básicos, o calor de adsorção isotérmico integral é definido pelo seguinte balanço de calor:

$$\Delta H_a = \left(\frac{W}{100} + 1 \right) H_{so} - H_s - \frac{W}{100} H'_a \quad 2.19$$

onde:

H_a = calor de adsorção isotérmico integral (Btu/lb de adsorbato ativado)

W = carga de adsorbato (lb/100lb de adsorbente ativado)

H_{so} = entalpia do sistema adsorbato/adsorbente (Btu/lb de adsorbato mais adsorbente)

H_s = entalpia do adsorvente (Btu/lb de adsorvente ativado)

H'_a = entalpia do vapor de adsorbato (Btu/lb de adsorbato)

O calor de adsorção diferencial representa a mudança no calor integral de adsorção com a mudança na carga. O calor diferencial depende da temperatura, pressão e carga. Pode ser expresso como:

$$100 \left[\frac{\partial \Delta H_d}{\partial W} \right]_T = (\Delta \bar{H}'_d)_{T,P,W} \quad 2.20$$

onde:

$$\Delta \bar{H}'_a = \bar{H}'_a - H''_a$$

\bar{H}'_a = entalpia específica parcial do adsorbato, isto é, mudança na entalpia do sistema adsorbato/adsorvente com a mudança na quantidade adsorvida (Btu/lb de adsorbato)

O calor isostérico de adsorção está relacionado diretamente com a inclinação da curva obtida quando dados de equilíbrio de adsorção para componentes simples são representados como o logaritmo da pressão em função da carga, à temperatura constante. A expressão pode ser escrita na forma da equação de Clausius-Claperon como:

$$\left[\Delta \bar{H}_{iso} = \frac{R_c}{M} \left(\frac{\partial \ln P}{\partial (1/T)} \right)_W \right]_{T,P,W} \quad 2.21$$

onde:

$\Delta \bar{H}_{iso}$ = calor isostérico (Btu/lb de adsorbato)

R_c = constante dos gases (Btu/lb mol R)

M = massa molecular de adsorbato

Através de considerações termodinâmicas pode ser

demonstrado que o calor isostérico e o calor diferencial de adsorção são idênticos.

Em leitos de grande diâmetro e escala industrial, o calor gerado no leito não é facilmente conduzido pela parede. Consequentemente, o calor é transportado para fora pelo gás que passa através do leito ou é armazenado no mesmo. A temperatura do leito pode aumentar significativamente e afetar o desenvolvimento das etapas de adsorção.

O calor gerado por adsorção, dentro de uma zona de transferência de massa, causa um gradiente de temperatura ao longo do comprimento da zona. A temperatura na região anterior à zona pode ser maior ou menor que a temperatura da região posterior a ela. A intensidade e o sinal da diferença de temperatura na zona de transferência de massa, depende da intensidade de concentração e diferença de carga do adsorbato na mesma zona.

Durante a adsorção de baixas concentrações de impurezas de um gás, a diferença de concentração na fase gasosa é baixa, mas a diferença de carga pode ser mais ou menos alta através da zona. A diferença de temperatura é positiva e muito pequena. A temperatura anterior à zona de transferência é ligeiramente maior que a temperatura posterior a ela. Nesta situação o calor de adsorção está sendo transportado para fora da zona por uma grande quantidade de gás fluindo através dela.

Quando a diferença de concentração na zona de transferência é suficientemente grande, a diferença de temperatura é negativa. A temperatura é maior na região posterior à zona de transferência do que na região anterior. Neste caso o calor de adsorção não é transportado para fora da zona pela corrente de gás mas é estocado nas partículas adsorventes. O calor gerado dentro da zona de transferência é continuamente deixado para trás no leito, quando a zona se move.

Em geral, mais de uma zona de transferência de massa tende a se formar durante a etapa de adsorção em adsorvedores de grande diâmetro, em escala industrial. As zonas aparecem na entrada do leito e se movem até o final com diferentes velocidades. Dado um tempo suficiente, a zona se afasta rapidamente e normalmente outra se forma no início do leito. Entre elas, uma longa região de expansão é formada, na qual, temperatura, concentração e carga são uniformes. A carga de adsorbato nesta região particular está essencialmente em equilíbrio com a concentração local da fase gasosa à temperatura local. As condições nesta região podem ser referidas como as condições da interzona. Estas condições influenciam os gradientes nas duas zonas de transferência. Por exemplo, a diferença de temperatura sobre a primeira zona de transferência é a temperatura inicial do leito menos a temperatura da interzona. É importante lembrar que leva tempo para se formar as duas zonas e também para separar cada uma delas. Se o leito adsorvedor é pequeno, o processo de separação pode não estar completado antes da adsorção ter terminado. Em resumo, dois elementos essenciais são requeridos para a formação de duas zonas e a separação de cada uma delas:

- a) a adsorção ocorre em zonas de transferência em estado estacionário que não expandem em comprimento quando elas avançam através dos leitos adsorventes e
- b) a parede do leito é adiabática e assim, todo calor gerado no leito é transportado para fora do mesmo pelo escoamento de gás, ou é estocado.

Na predição do desempenho de um adsorvedor o efeito da transferência de calor é uma consideração essencial.

2.3 - Transferência de Massa

2.3.1 - Considerações Gerais⁶

Várias teorias de adsorção levam a diferentes expressões para o estado de equilíbrio. No equilíbrio de adsorção nenhuma aproximação simples é completamente versátil e satisfatória. As técnicas convencionais de altura da unidade de transferência ou número de unidades de transferência, usualmente exigem dados experimentais para alguns sistemas de adsorção relativamente simples. Contudo, dados confiáveis são escassos na literatura.

A taxa efetiva de adsorção ou dessorção é governada por uma ou mais etapas difusionais. A transferência de massa pode ser amplamente categorizada em dois regimes: a fase fluida e a fase sólida. O transporte de massa de um adsorbato entre o seio de uma fase fluida e a superfície externa das partículas do adsorvente, é governado pela difusividade molecular ou iônica e também pela difusividade turbilhonar no escoamento turbulento. A última controla a efetiva espessura da camada limite. A expressão clássica que relaciona a força potencial de indução entre o seio do fluido e a superfície do adsorvente controla a taxa de transferência de massa neste regime.

O transporte de massa na fase sólida em adsorventes amorfos é invariavelmente controlada pela difusão molecular através dos macroporos do sólido, isto é, da superfície externa da partícula para os sítios internos de adsorção. No caso dos adsorventes, peneiras moleculares, a difusão no macroporo proporciona a transferência do adsorbato para a superfície exterior do cristal. O transporte do adsorbato para o interior do cristal é chamado de difusão microporosa. Esta é a via molecular, Knudsen ou difusão superficial.

O projeto de um adsorvedor deve levar em conta a taxa de adsorção bem como o equilíbrio do sistema adsorbato/adsorvente. Dois métodos estão disponíveis; sendo denominados de aproximação "micro" e "macro".

Na aproximação "micro" o projetista usa coeficientes

de transferência de massa e equações de difusão adequadas. Cada uma das resistências encontradas podem ser consideradas como a transferência dos componentes do seio da fase fluida através do "filme" para a superfície das partículas do adsorvente e eventualmente para os sítios de adsorção. Os coeficientes de transferência de massa esclarecem o mecanismo pelo qual a adsorção ocorre, mas são difíceis de serem determinados e tedioso para usar nos procedimentos de projeto.

Com o conceito de zona de transferência de massa, na aproximação "macro", a resistência total é expressa em termos de uma quantidade não usada de adsorvente, que pode ser adicionada ao adsorvente exigido no equilíbrio. O conceito de zona de transferência de massa é capaz de conduzir a uma rápida determinação e correlação dos dados, bem como a simples procedimentos de projeto.

2.3.2 - O conceito de LUB^{6,7}

Este conceito é uma "macro" aproximação, estruturada no movimento da zona de transferência de massa durante a operação de adsorção. Como resultado deste tratamento obtém-se um método completo de projeto englobando equilíbrio e taxas. Ele é aplicável no sistema adsorbato/adsorvente onde a isoterma é côncava em relação ao eixo x (eixo de concentração); isto ocorre quando há rápida formação de uma zona estável de transferência de massa a qual progride através do leito durante a etapa de adsorção.

O conceito de zona de transferência de massa, MTZ, foi originalmente proposto por Michaels (1952)⁸, sendo definido como o comprimento do leito através do qual a concentração do adsorbato é reduzida das condições de entrada para as de saída.

A saturação do leito ocorre quando a onda de transferência de massa atinge o final do leito.

É importante notar contudo, que a saturação é definida arbitrariamente. É usualmente considerada como a mínima detectável ou a máxima tolerável no componente adsorvido no efluente do adsorvedor.

O tempo de saturação é denominado de θ_p . Se o escoamento é contínuo, a onda flui do final do leito e o tempo é chamado de tempo de equilíbrio θ_e . No tempo θ_e , todo o adsorvente do leito está em equilíbrio com a concentração do componente adsorvido na alimentação; a capacidade de adsorção está completamente esgotada e o leito é dito estar em equilíbrio.

Analisar amostras de adsorventes ao longo do leito é difícil, porém, pode-se acompanhar a forma da frente de transferência de massa através da concentração do componente adsorvido no efluente.

As ondas de transferência de massa têm o formato de "S" devido a resistência à transferência de massa. Quanto maior a resistência mais longa é a curva.

No caso ideal, quando não existe resistência à transferência de massa, define-se a frente estequiométrica como sendo aquela em que o comprimento da zona de transferência de massa é zero. Neste caso o tempo de saturação é denominado tempo estequiométrico e denotado por θ_s . Toda onda de transferência de massa real pode ser analisada em termos de uma frente estequiométrica equivalente.

Considerando a geometria das ondas de transferência, fig. 2.2, a área sob a onda (a,g,d,b,a), nos eixos X-L, representa a capacidade do adsorvente utilizado. A área sobre a onda (a,g,d,e,a) representa a capacidade do adsorvente não utilizado. A razão entre a primeira área e a área total do retângulo, ((a,b,d,e,a), que engloba a onda de transferência de massa), representa a fração de adsorvente usado na zona de transferência de massa.

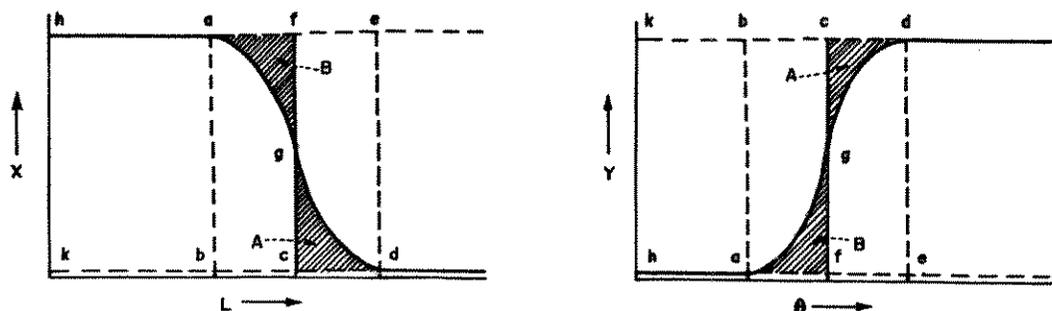


Fig. 2.2 - Frente estequiométrica, a geometria da qual está mostrada, pode ser usada para analisar frentes reais de transferência de massa.

No diagrama $Y-\theta$ temos o contrário. A área abaixo da curva (a, g, d, e, a) representa a capacidade do adsorvente não utilizado.

A razão entre a área acima da curva (a, g, d, b, a) e a área total do retângulo, $((a, b, d, e, a)$, que engloba toda a onda), representa a fração de adsorvente usado na zona de transferência de massa.

Traçando-se uma linha reta vertical através da onda de transferência de massa no ponto g , de tal forma que as áreas $(a, f, c, b, a) = (a, g, d, b, a)$ e $(f, e, d, c, f) = (a, g, d, e, a)$, obteremos uma frente estequiométrica equivalente, para um sistema particular. Assim a área (h, f, c, k, h) corresponde a seção equivalente de equilíbrio (adsorvente com sua capacidade em equilíbrio, Y_e). Isto é especificado em termos do comprimento da seção equivalente de equilíbrio, LES, ou peso da seção equivalente de equilíbrio, WES:

$$WES = (LES) \left(\frac{\pi D^2}{4} \right) \rho_B \quad 2.22$$

onde:

D = diâmetro do leito
 ρ_B = densidade "bulk" do adsorvente

A área (f,e,d,c,f,) corresponde ao adsorvente em sua capacidade inicial X_0 e, por definição, equivale ao leito não usado (LUB). O peso do leito não usado, WUB, pode ser definido como:

$$WUB = (LUB) \left(\frac{\pi D^2}{4} \right) \rho_B \quad 2.23$$

De acordo com este modelo, o leito de adsorvente na saturação fica compreendido entre uma zona de equilíbrio e uma zona de transferência de massa (MTZ), ou hipoteticamente, compreendido entre uma seção de equilíbrio equivalente (WES ou LES); somado ao equivalente do leito não utilizado (WUB ou LUB); isto é idêntico a um leito com uma frente estequiométrica. WES pode ser calculado diretamente dos dados de equilíbrio, bem como a quantidade de adsorbato a ser removida da alimentação. WUB é obtida a partir de dados dinâmicos do sistema de adsorção em leito fixo.

Algumas hipóteses importantes são levadas em conta no desenvolvimento deste modelo:

- a) o leito é empacotado uniformemente;
- b) a temperatura do adsorvente e a carga inicial do adsorbato são uniformes ao longo do leito;
- c) a vazão, a temperatura e a composição da alimentação são constantes;

- d) não há gradiente radial de temperatura, concentração e fluxo;
- e) a temperatura do fluido e do adsorvente são iguais;
- f) não ocorrem mudanças de fase no fluido;
- g) os efeitos advindos do calor de adsorção são desprezíveis;
- h) não ocorrem reações químicas.

Através de uma análise prévia da relação entre MTZ e LUB verifica-se que $(\Delta X)_{MTZ}$ é aproximadamente a metade da zona de equilíbrio; isto é, o adsorvente usado na MTZ é aproximadamente 50%.

Aumentando o tamanho do leito além do comprimento da MTZ, a capacidade de equilíbrio do adsorvente aumenta, proporcionando o uso de 100% do adsorvente. O comprimento do leito é expresso em termos do comprimento de uma MTZ. A capacidade é expressa em termos do uso médio de adsorvente, que na zona de equilíbrio ΔX é definida como 100%. Uma relação aproximada entre capacidade e comprimento de leito é mostrada na fig. 2.3. Se o custo do adsorvente é o fator de maior influência no projeto de um leito adsorvedor, através da fig. 2.3 pode-se deduzir que o comprimento preferido do leito é da ordem de 1,5 a 3 vezes o tamanho da MTZ.

Para se obter dados de saturação confiáveis, em laboratório, deve-se utilizar colunas de pelo menos duas vezes a MTZ, sendo seu diâmetro de pelo menos 10 vezes o diâmetro da maior partícula adsorvente, além de se trabalhar em regime turbulento.

Tipicamente, a frente no regime turbulento não é si-

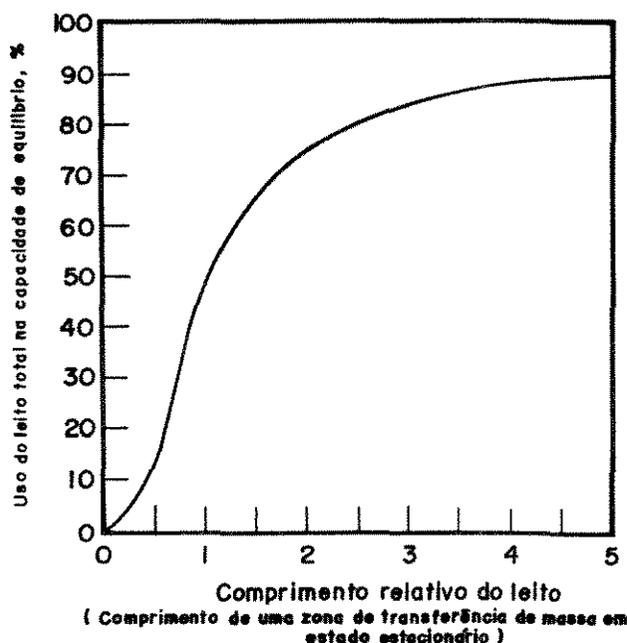


Fig. 2.3 - Uso do leito comparado ao aumento do comprimento do leito

métrica devido ao calor de adsorção. Quando a concentração do adsorbato é alta o suficiente, o calor gerado pode distorcer a frente de transferência de massa. Em casos extremos, o calor pode até mesmo impedir a formação de uma frente de transferência de massa estável.

Quando dois ou mais componentes são adsorvidos simultaneamente por uma corrente de gás, um número de frentes de transferência de massa são formados, normalmente uma para cada componente. Os conceitos ora descritos, são para componentes puros, entretanto, são igualmente aplicados a sistemas multicomponentes.

2.4 - Adsorção em Fase Gasosa⁷

Este tipo de adsorção pode ser dividida em dois ramos, ou seja, processos de separação e processos de purificação. O primeiro envolve a separação de 20 a 50% das correntes industriais e o segundo envolve menos de 3 a 5% das impurezas dos processos industriais.

Um grande número de adsorventes estão comercialmente disponíveis, tais como sílica gel, sílica a base de contos, bauxita, alumina ativada, carvão ativado e peneiras moleculares. Os princípios que governam o projeto e operação do processo são essencialmente idênticos; e em certas aplicações, os adsorventes são permutáveis. Antes da introdução das peneiras moleculares, os adsorventes sílica e alumina eram usados em desidratação e o carvão ativado em separação seletiva de hidrocarbonetos.

O sucesso da separação adsortiva depende da escolha dos adsorventes certos e da otimização das variáveis de processo. A tecnologia da separação adsortiva avançou rapidamente na última década com o surgimento das peneiras moleculares.

Com a separação adsortiva, contaminantes podem ser removidos para perto de níveis indetectáveis. A simplicidade do processo físico de adsorção reduz o custo de capital, o custo de operação e proporciona flexibilidade e alta confiabilidade ao projeto. As moléculas altamente polares ou facilmente polarizadas serão preferencialmente adsorvidas; algumas vezes por exclusão de outras moléculas que na ausência de competição podem ser firmemente mantidas. O grau de insaturação das moléculas orgânicas influencia seu grau de adsorção; sendo as mais insaturadas mantidas mais firmemente. Dentro de grupos homólogos de tipos comuns de moléculas, as que têm alto peso molecular são as mais prontamente adsorvidas.

Para a melhor compreensão dos processos de adsorção na fase gasosa, é necessário o conhecimento das caracterís-

ticas de operação durante o processo de adsorção propriamente dito. Estas características podem ser resumidas em: dinâmica da adsorção, regeneração e sistema de variáveis.

2.4.1 - Dinâmica da Adsorção

O processo de adsorção seletiva emprega, mais comumente, um leito fixo em operação cíclica. Pode-se citar como exemplo um secador de gás simples, como o mostrado na fig. 2.4.

A medida que a corrente úmida entra no leito fresco, de peneira molecular, o vapor de água é adsorvido num comprimento finito de leito, a MTZ. Com o fluxo contínuo de gás úmido, o leito pode ser dividido em 3 zonas distintas: zona de equilíbrio dinâmico com o gás de entrada, zona MTZ e zona ativa remanescente. Num sistema de adsorção molecular, a MTZ estabiliza-se devido a sua isoterma movimentar-se com uma velocidade constante. O leito é saturado quando a MTZ atinge o final do mesmo. Altas capacidades efetivas portanto, são funções de pequenos valores de MTZ e de alta capacidade de equilíbrio dinâmico.

2.4.2 - Regeneração

A operação contínua de uma dada planta de adsorção necessitará de muitos ciclos de adsorção e dessorção. O leito saturado deve ser regenerado para remover o adsorbato visando a sua preparação para a próxima etapa de adsorção. Normalmente, tem-se um outro leito em paralelo para que enquanto um regenera o outro adsorve, mantendo-se desta forma uma operação contínua.

A regeneração pode ser realizada através de quatro métodos. Cada método é usado comercialmente e sua escolha

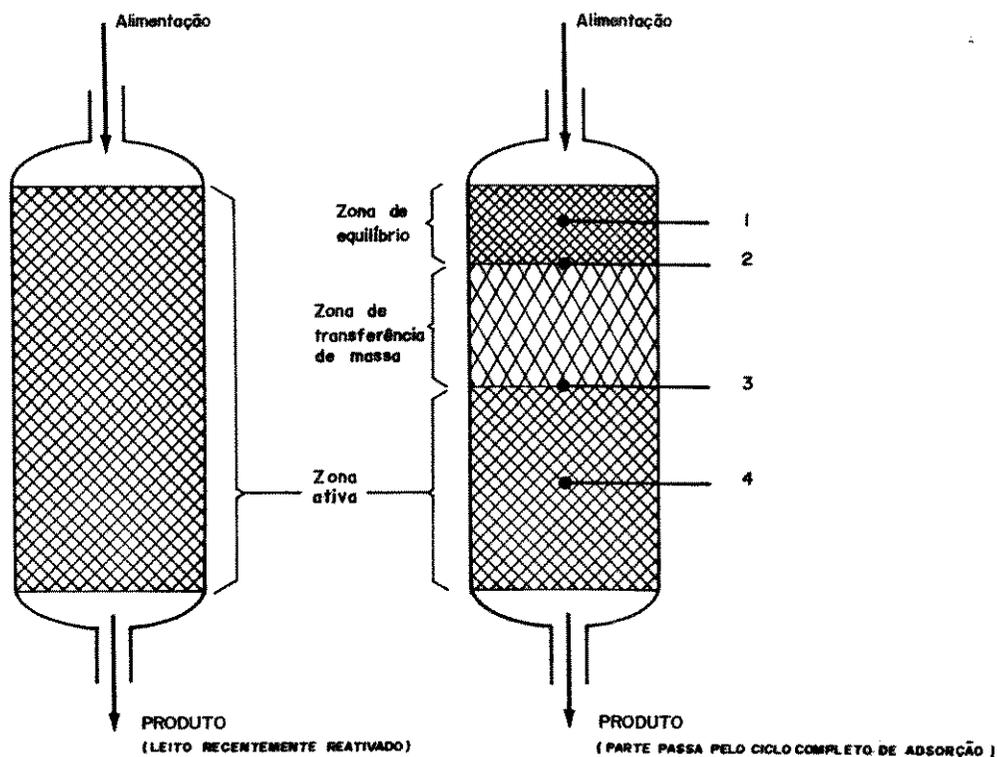


Fig. 2.4 - Esquema da zona de transferência de massa, mostrando a mudança de concentração do adsorbato no adsorvente. (1) adsorvente em equilíbrio dinâmico com o gás de entrada; (2) o gás neste ponto contém 95% da concentração do adsorbato da entrada; (3) o gás neste ponto tem 5% da concentração do adsorbato da entrada; (4) adsorvente ativo.

depende de considerações técnicas e econômicas. Os métodos são:

- (1) - variação de temperatura - consiste do aquecimento do leito a uma temperatura na qual a capacidade de adsorção é bem reduzida, assim o adsorbato desorve, sendo facilmente removido pela corrente de gás de purga;

- (2) - variação de pressão - consiste na redução da capacidade de adsorção pela diminuição da pressão, mantendo-se a temperatura constante. Sua principal vantagem é que o material des-sorvido pode ser recuperado diretamente como produto de alta pureza;
- (3) - dessorção mediante purga com substância inerte - nesta etapa o adsorbato é removido sem variação de temperatura ou pressão pela passagem de um fluido isento de adsorbato no qual o que se pretende recuperar é miscível ou solúvel. Opera adiabaticamente com uma moderada razão entre as pressões de adsorção e dessorção. Necessita de pequenos ciclos e de pequenas quantidades de adsorvente;
- (4) - dessorção por deslocamento - não envolve mudança na temperatura e nem na pressão. Consiste na passagem de um fluido contendo alta concentração de moléculas de moderada ou alta capacidade de adsorção. Devido a esta alta concentração, estas moléculas deslocam o material previamente adsorvido mediante mecanismo de transferência de massa.

2.4.3 - Sistema de Variáveis

Existem muitos fatores que influenciam a eficiência dos processos de adsorção. São eles:

Temperatura - a capacidade de equilíbrio de peneiras moleculares decresce com o aumento da temperatura. Adsorvedores comerciais trabalham adiabaticamente e a liberação do calor de adsorção resulta num aumento de temperatura. Por causa do efeito térmico, a capacidade de trabalho de um adsorvedor dinâmico é reduzida; contudo, este efeito é menos pronunciado com peneiras moleculares do que com outros

adsorventes;

Pressão - a capacidade de adsorção aumenta com o aumento na pressão parcial, até o ponto onde o microporo fica completamente ocupado pelos adsorbatos. Para uma dada fração molar de gás, a pressão parcial é proporcional a pressão total. Então, o aumento na pressão total não só aumenta a capacidade de adsorção de todas as espécies, sem exceção, mas também promove a competição para sítios de adsorção disponíveis entre os adsorbatos;

Velocidade do Fluido - a habilidade para controlar a taxa de transferência de massa num tempo de contato variável dentro de uma dada seção do leito é um instrumento valioso em sistemas chamados eficientes. Altas taxas de escoamento obviamente requerem longas zonas de contato para um mesmo tempo. Uma velocidade de escoamento extremamente baixa, entretanto, pode introduzir problemas de distribuição ou canalização, especialmente se torres de grandes diâmetros são empregadas. Para evitar tais problemas é necessário, algumas vezes, providenciar adsorventes suficientes para ciclos maiores que os normais e ter uma configuração de leito razoável. Este é um problema mais frequente com adsorventes de alta capacidade, tais como peneiras moleculares, do que com os adsorventes mais convencionais;

Concentração dos Adsorbatos - a força propulsora que causa a migração do adsorbato para a superfície do adsorvente é uma função do gradiente de concentração. Esta força pode ser expressa como uma diferença da pressão de vapor entre o adsorbato na fase fluida e aquele sobre a fase fluida nas cavidades das peneiras moleculares. Assim, a adsorção para sistemas contendo alta concentração de adsorbato é mais rápida que para sistemas muito diluídos. A zona de transferência de massa em uma corrente concentrada tende a ser mais longa do que numa corrente diluída, mas a taxa global unitária de transferência é mais rápida. A capacidade de equilíbrio para um dado adsorvente não polar é função direta da

concentração do adsorbato na corrente que está sendo processada. Com adsorbatos polares, isto é verdade somente a concentrações muito baixas. A atração bipolar aparentemente fornece a força propulsora suficiente para compensar os baixos níveis de concentração do adsorbato polar;

Fase - o comprimento da zona de transferência de massa é grandemente influenciado pelo fato de se operar na fase líquida ou gasosa. A taxa de adsorção para a fase líquida é mais lenta, frequentemente por um fator de 10 ou mais. Isto significa que a velocidade superficial do fluido em um sistema líquido deve ser relativamente baixa para manter as zonas de transferência e as torres num comprimento razoável. Processos de controle cuidadosos devem ser mantidos para garantir a adsorção de somente uma fase. Escoamento de duas fases normalmente resulta em redução drástica da capacidade de trabalho do adsorvente e muitas vezes resulta em penetração prematura do adsorbato;

Tamanho da Partícula - do ponto de vista puramente teórico, a taxa com que as moléculas poderão ser adsorvidas, permanecendo os outros fatores iguais, dependerá da taxa com a qual elas entram em contato com a superfície das partículas adsorventes e da velocidade com que elas se difundem nas partículas após o contato. Um ou outro destes fatores podem ser controladores de uma dada situação. Um caminho para a rapidez da transferência de massa, neste caso, é reduzir o tamanho das partículas adsorventes e aceitar uma alta perda de carga;

Grau de Ativação das Peneiras Moleculares - a capacidade de adsorção do próximo ciclo e a taxa com que as peneiras moleculares adsorverão, são dependentes do grau com que o adsorbato do ciclo anterior foi removido. Para sistemas complexos é também necessário considerar a remoção completa de moléculas coadsorvidas as quais são contaminantes e reduzem a eficiência;

Contaminantes - em algumas aplicações com peneiras moleculares, contaminantes podem lentamente acumular durante o processo. Eles podem ser encontrados nos macro ou micro poros como resultado da decomposição ou rearranjo de moléculas orgânicas durante períodos de regeneração a altas temperaturas.

2.5 - Adsorção em Fase Líquida⁷

A adsorção em fase líquida tem sido usada para a remoção de contaminantes presentes em baixas concentrações em processos industriais. Tais usos abrangem uma grande variedade de adsorventes naturais e sintéticos em numerosas aplicações específicas. Em algumas, o objetivo é a remoção de compostos específicos; em outras, os contaminantes não estão bem definidos e o objetivo é o melhoramento de propriedades gerais tais como cor, sabor, odor e estabilidade de estocagem⁹⁻¹². Adsorventes comuns podem ser agrupados em duas classes. A primeira compreende tipos polares ou hidrofílicos, tais como sílica gel, alumina ativada, peneiras moleculares e várias argilas minerais incluindo bentonita, bauxita, terra diatomácea e etc. Eles são geralmente empregados quando o material a ser removido é mais polar que o líquido de processo. Aplicações específicas incluem desidratações de líquidos orgânicos, descoloração e remoção de peróxidos de óleos vegetais e animais e o tratamento de lubrificantes já gastos (usados) e graxas de petróleo.

A segunda classe compreende adsorventes do tipo não polar ou hidrófobos, os quais são geralmente empregados para remover contaminantes menos polares que o líquido de processo. Como exemplos, temos o carvão mineral e carvões ativados produzidos por uma grande variedade de materiais. O carvão ativado é usado na descoloração do xarope de açúcar, remoção de contaminantes sulfurosos, fenólicos e hidrocarbonetos das águas residuais; purificação de várias soluções aquosas de ácidos, álcalis, aminas, glicóis, gelatina, etc.

Ao contrário da adsorção para a remoção de traços de contaminantes, o uso comercial da adsorção para a recuperação de compostos como produtos puros teve seu desenvolvimento muito recente, a partir de 1964.

Em se tratando de relações de equilíbrio para a adsorção em fase líquida, é conveniente visualizar um adsorvente como sendo um sólido poroso tendo certas características. Quando o sólido é imerso em uma mistura líquida, os poros são preenchidos pelo líquido, o qual no equilíbrio difere em composição daquele líquido que circunda as partículas. Estas composições podem estar relacionadas entre si por fatores de enriquecimento análogos a volatilidade relativa na destilação. O adsorvente é seletivo para o componente que está mais concentrado nos poros do que no líquido circundante.

A escolha do método de separação a ser aplicado a um sistema particular depende grandemente das relações de fase que podem ser desenvolvidas pelo uso de vários agentes separativos. A adsorção é usualmente considerada uma operação mais complexa do que o uso de solventes seletivos em extração líquido-líquido, destilação extrativa ou destilação azeotrópica. Conseqüentemente, a adsorção é empregada onde ela alcança seletividades mais altas do que aquelas obtidas com solventes.

Solventes do tipo polar são extraordinariamente similares qualitativamente entre si em suas seletividades para componentes de algumas misturas, e seus usos não são efetivos a um número significativo de sistemas de interesse comercial. Ao contrário, tem sido produzidos adsorventes que diferem grandemente entre si e dos solventes polares em seletividade, particularmente aqueles baseados em zeolitos sintéticos cristalinos, denominados genericamente de peneiras moleculares. Uma grande variedade de seletividade tem sido obtida pelas variações na razão sílica-alumina, tipo cristalino e natureza dos cátions substituíveis.

Para a alumina ativada e sílica gel, adsorventes polares, têm-se várias publicações de dados de equilíbrio para inúmeros sistemas¹³⁻¹⁷. Em geral, as seletividades são paralelas àquelas obtidas pelo uso de solventes seletivos polares; em sistemas hidrocarbonetos, mesmo as intensidades são similares. Conseqüentemente, o uso comercial destes adsorventes podem competir com as técnicas de extração com solventes.

O principal adsorvente do tipo não polar é o carvão ativado. Dados de equilíbrio têm sido publicados sobre sistemas hidrocarbonetos, vários compostos orgânicos em água, e misturas de compostos orgânicos^{13,16,17}. Com alguma exceção, o componente menos polar da mistura é seletivamente adsorvido; por exemplo, parafinas são adsorvidas seletivamente em relação a olefinas de mesmo número de carbono; mas aromáticos dicíclicos são adsorvidos seletivamente em relação a aromáticos monocíclicos de mesmo número de carbono.

2.5.1 - Processos Industriais

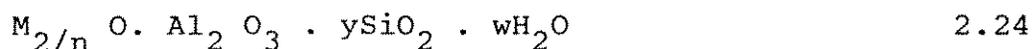
O desenvolvimento comercial, em grande escala, de processos de separação em fase líquida, tem sido quase que inteiramente efetuado pelo uso de um fluxograma simulando o escoamento contínuo contracorrente de um adsorvente e o líquido de processo, sem o movimento real do adsorvente. Tal processo foi desenvolvido e patenteado pela UOP, Inc., sob o nome de UOP Sorbex¹⁸⁻¹⁹. Em sua aplicação para a separação de n-parafinas, o processo foi patenteado como UOP Molex²⁰⁻²²; para a separação de p-xileno como UOP Parex²³⁻²⁶; para a separação de olefina-parafina como UOP Olex²⁷⁻²⁸ e para a separação de etilbenzeno como UOP Ebex. Uma variante deste fluxograma tem sido aplicada pela TORAY Industries. O processo é usado para a separação do p-xileno e é designado por processo TORAY AROMAX.

A seletividade dos adsorventes disponíveis em um nú-

mero de separações comercialmente importantes não é alta. Portanto, um estágio de contato não proporciona uma boa separação, sendo necessário providenciar contatos multiestágio, da mesma forma que os múltiplos pratos são requeridos no fracionamento dos materiais com volatilidades relativamente baixas.

2.6 - Peneiras Moleculares²⁹

Peneiras moleculares (zeolitos), são aluminosilicatos cristalinos do grupo IA e grupo IIA, tal como o sódio, potássio, magnésio e cálcio. Quimicamente, elas são representadas pela fórmula empírica:



onde $Y \geq 2$, n é a valência do cátion e w representa a água contida nos vazios do zeolito.

2.6.1 - Estrutura

Dos muitos zeolitos sintéticos e minerais (Tab. 2.2), 34 tipos de estruturas são conhecidas, das quais 10 são sintéticas. Existem 3 aspectos estruturais: o arranjo básico de unidades estruturais individuais no espaço, as quais definem a armação topológica; a localização das cargas de balanceamento dos cátions metais e o canal de preenchimento do material. Os conceitos de estruturas dos zeolitos foram desenvolvidos por Pauling, em 1930. Técnicas modernas, tais como a cristalografia de raio-x, tem proporcionado uma descrição mais detalhada de muitas estruturas.

Existem dois tipos de estruturas: o primeiro proporciona um sistema de poros internos contendo vazios interconectados; o segundo proporciona um sistema de canais uniformes, os quais, em alguns casos são unidimensionais e em

outros interseccionam-se com canais similares, proporcionando sistemas de canais bi ou tridimensionais. O tipo preferido tem sido os canais bi ou tridimensionais por proporcionarem rápida difusão intracristalina em aplicações de adsorção e catálise.

TABELA 2.2
COMPOSIÇÕES DE ALGUNS ZEOLITOS

ZEOLITO	FÓRMULA TÍPICA
NATURAL:	
Chabazita	$\text{Ca}_2 (\text{AlO}_2)_4 (\text{SiO}_2)_8 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$
Modernita	$\text{Na}_8 (\text{AlO}_2)_8 (\text{SiO}_2)_{40} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$
Faujasita	$(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Na}_2, \text{K}_2)_{29.5} (\text{AlO}_2)_{59} (\text{SiO}_2)_{133} \cdot 235\text{H}_2\text{O}$
SINTÉTICO:	
Zeolito A	$\text{Na}_{12} (\text{AlO}_2)_{12} (\text{SiO}_2)_{12} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$
Zeolito X	$\text{Na}_{86} (\text{AlO}_2)_{86} (\text{SiO}_2)_{106} \cdot 264\text{H}_2\text{O}$
Zeolito Y	$\text{Na}_{56} (\text{AlO}_2)_{56} (\text{SiO}_2)_{136} \cdot 250\text{H}_2\text{O}$
ZSM-5	$(\text{Na}, \text{TPA})_3 (\text{AlO}_2)_3 (\text{SiO}_2)_{93} \cdot 16\text{H}_2\text{O}^{\text{a}}$

(a)TPA= tetrapropilamônia

Em muitas estruturas zeolíticas, as unidades estruturais primárias, os tetraedros, são reunidas em unidades estruturais secundárias, as quais podem ser simples poliedros, como cubos, prismas hexagonais ou octaedros. A armação da estrutura final consiste em reunir unidades secundárias. Modelos de estruturas são frequentemente construídas de esqueletos de tetraedros. Modelos empacotados são mais realísticos mas, são muito difíceis de construir. A fig. 2.5 ilustra estes modelos.

2.6.1.1 - Zeolitos Mineraiis

As estruturas cristalinas dos zeolitos mineraiis

são ilustradas pelos zeolitos chabazita e modernita. A estrutura da chabazita é hexagonal como mostra a fig. 2.6, já a estrutura da modernita é mais complexa como ilustra a fig. 2.7.

2.6.1.2 - Zeolitos Sintéticos

Exemplos de importantes zeolitos sintéticos são mostrados na Tabela 2.2.

A unidade estrutural secundária dos zeolitos A, X e Y é um octaedro truncado como mostra a fig. 2.5f. Estas unidades poliédricas estão ligadas no espaço tridimensional através de 4 ou 6 anéis membros.

Os zeolitos sintéticos X e Y têm a mesma estrutura, a qual está representada na figura 2.8. A célula unitária cristalográfica consiste de um arranjo de oito gaiolas contendo um total de 192 unidades tetraédricas de AlO_2 e SiO_2 .

A estrutura pode ser considerada como uma treliça tetraédrica de unidades soldadas, conectadas através de seis elementos de oxigênio, ou equivalente a um arranjo tetraédrico de pares de unidades com seis anéis.

A estrutura de canais resultantes é muito aberta com cada gaiola conectada a quatro outras gaiolas através de doze elementos de oxigênio, formando anéis de diâmetro livre de aproximadamente 7,4 Å.

A diferença entre as peneiras X e Y consiste na razão Si/Al, a qual está dentro da faixa 1-1,5 para a X e 1,5-3,0 para a Y. Há uma diferença correspondente ao número de cátions monovalentes substituíveis, as quais variam de cerca de 10-12 por gaiola para a peneira X para até menos de 6 para peneiras Y com altos teores de sílica.

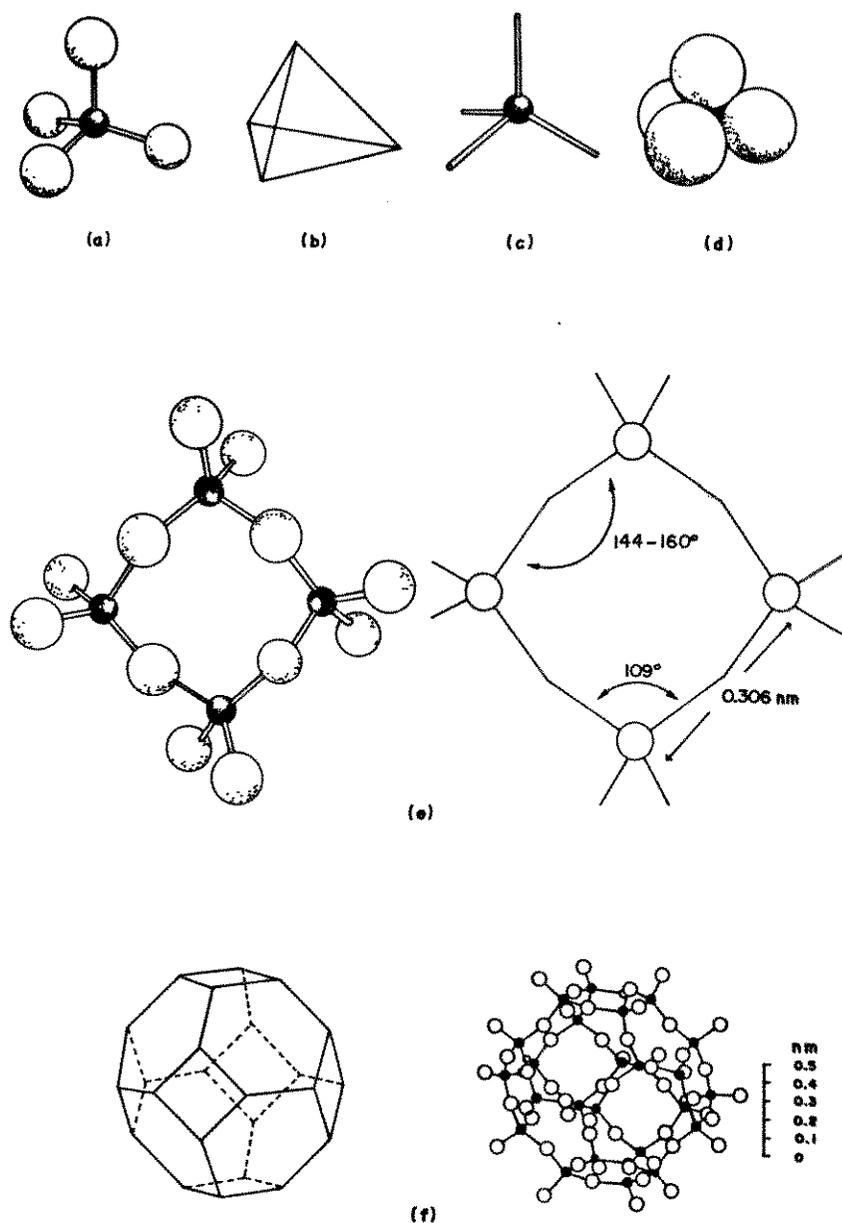


Fig. 2.5 - (a-d) Métodos representativos dos tetraedros SiO_4 e AlO_4 por meio dos modelos bola-bastão, tetraedro sólido, tetraedro esquelético e esferas empacotadas. (e) Ligação de 4 tetraedros em um anel de 4 membros. (f) Unidade estrutural secundária chamada de octaedro truncado representado pelo modelo sólido, a esquerda, e modelo bola-bastão, a direita.

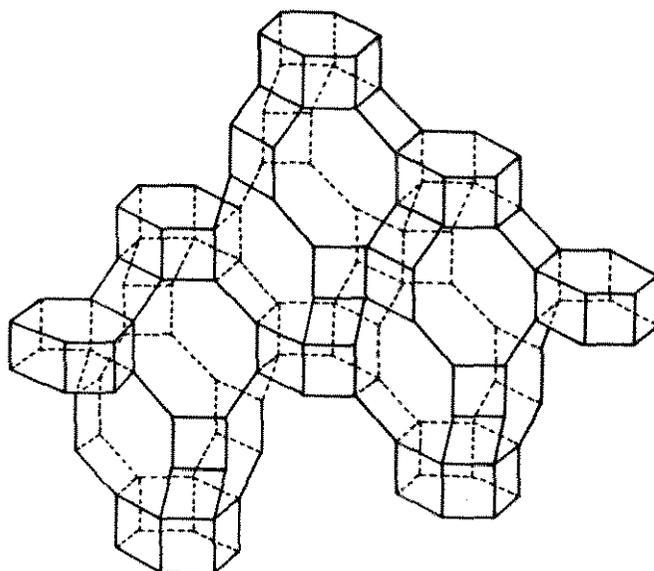


Fig. 2.6 - Estrutura do zeolito mineral chabazita. Os átomos de silício e alumínio encontram-se nos vértices da estrutura representada por linhas cheias. Nesta figura e na figura 2.5, as linhas cheias não representam ligações químicas. Átomos de oxigênio encontram-se próximos ao ponto central das linhas ligando os vértices da estrutura.

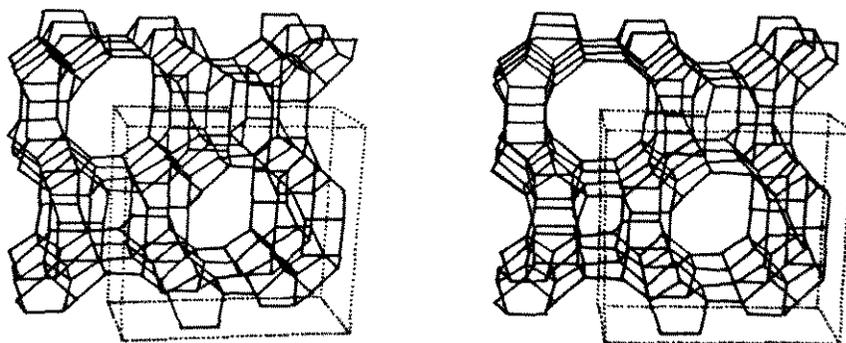


Fig. 2.7 - Estrutura da modernita mostrando o canal principal formado por 12 anéis membros e canais pequenos os quais contém alguns dos cátions sódio.

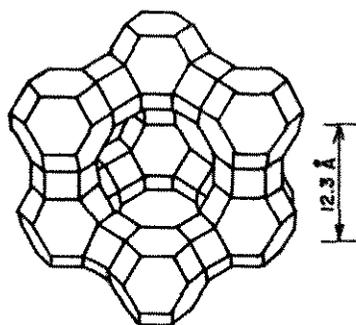


Fig. 2.8 - Estrutura dos zeólitos X e Y

2.6.1.3 - Modificações na Estrutura

Vários tipos de defeitos ou variações estruturais podem ocorrer na adsorção e catálise, por exemplo:

- defeitos superficiais, devido a terminação do cristal e hidrólise de cátions na superfície;

- defeitos estruturais devido ao amontoamento imperfeito de unidades secundárias, as quais podem resultar em canais bloqueados;

- espécies iônicas podem ficar presas na estrutura durante a síntese (p.e., OH^- , AlO_2^- , Na^+ , SiO_3^{2-});

- a forma cátion agindo como um sal de ácido fraco, hidroliza em suspensão aquosa para produzir hidróxido livre e cátions na solução;

- grupos hidroxila no lugar de cátions metais podem ser introduzidos pela troca do íon amônia.

2.6.2 - Propriedades

2.6.2.1 - Adsorção

Embora muitos tipos de sólidos microporos são usados como adsorventes para a separação de misturas de vapor ou líquido, a distribuição dos diâmetros de poros não possibilita a separação baseada no efeito de peneira molecular; isto é, separações causadas pelas diferenças no tamanho molecular dos materiais a serem separados. Os efeitos mais importantes de peneira molecular são mostrados pelos zeolitos cristalinos desidratados. Zeolitos adsorvem ou rejeitam seletivamente moléculas baseados na diferença de tamanho, forma e outras propriedades tais como a polaridade. O efeito de peneira pode ser total ou parcial.

A difusão ativada do adsorbato é de interesse em muitos casos. Como o tamanho da molécula que se difunde aproxima-se daquele dos canais do zeolito, a energia de interação torna-se muito significativa. Se a abertura é pequena relativa ao tamanho da molécula, então, a interação repulsiva é dominante e as espécies que se difundem necessitam de uma energia de ativação específica para passar através da abertura.

Durante a adsorção ou oclusão de várias moléculas, os microporos se enchem e se esvaziam reversivelmente. Adsorção em zeolitos é uma maneira de preencher poros e os conceitos usuais de área superficial não são aplicáveis.

Os canais, em zeolitos, têm um tamanho de somente poucos diâmetros moleculares, e os campos potenciais que se estendem sobre as paredes opostas resultam em uma isoterma plana de adsorção a qual é caracterizada por uma longa seção horizontal quando a pressão relativa aproxima-se da unidade. As isotermas de adsorção não exibem histerese como aquelas de muitos outros adsorventes não cristalinos e microporosos. Adsorção e dessorção são reversíveis e o contorno da isoterma de dessorção segue o da adsorção.

Em materiais comerciais, os macroporos contribuem para a difusão. Contudo, a parte principal da capacidade de

adsorção está contida nos vazios dentro dos cristais.

Zeolitos são adsorventes seletivos de alta capacidade pois separam moléculas, baseado no tamanho e configuração da molécula, relativo ao tamanho e geometria das principais aberturas da estrutura; e eles adsorvem moléculas, em particular aquelas com momento de dipolo permanente, as quais mostram outros efeitos de interação, com uma seletividade que não é encontrada em outros sólidos adsorventes.

A separação pode ser baseada no efeito de peneira molecular ou pode envolver a adsorção seletiva ou preferencial de uma espécie molecular sobre outra. Estas separações são governadas por vários fatores discutidos abaixo.

A estrutura de armação básica, ou topológica, do zeolito determina o tamanho do poro e o volume de vazios.

A troca de cátions, em termos de suas localizações específicas na estrutura, suas populações ou densidades, suas cargas e tamanhos, afetam o comportamento da peneira molecular e a seletividade de adsorção do zeolito.

Os cátions, dependendo de suas localizações, contribuem com efeitos de campo elétrico que interagem com as moléculas do adsorbato.

O efeito da temperatura do adsorvente é pronunciado em casos envolvendo difusão ativada.

A separação por peneiramento, através dos cristais de zeolitos desidratados, é baseada nas diferenças de tamanho e forma entre as aberturas do cristal e a molécula adsorvida. O tamanho e a forma da abertura em um zeolito pode mudar durante a desidratação e adsorção, por causa da distorção da estrutura ou movimento do cátion.

Em alguns cristais a abertura é circular, tal como no zeolito A. Em outros, ela pode tomar a forma de uma elipse tal como a chabazita desidratada. Neste caso, pequenas diferenças na adsorção de várias moléculas resultam do fator de forma.

Quando duas ou mais espécies moleculares envolvidas em uma separação são ambas adsorvidas, os efeitos de seletividade tornam-se importantes por causa da interação entre o zeolito e a molécula adsorvida.

O primeiro tipo de separação por adsorção foi baseado na diferença de tamanho e forma das moléculas.

A separação por peneiramento de hidrocarbonetos pelo zeolito cálcio A (5\AA), é usada em processos comerciais para a recuperação de parafinas normais de correntes de hidrocarbonetos. Isômeros parafínicos e hidrocarbonetos cíclicos são grandes demais para serem adsorvidos e portanto são excluídos. A recuperação de n-parafinas é utilizada, por exemplo, na fabricação de detergentes biodegradáveis.

Todos os zeolitos têm alta afinidade pela água e outras moléculas polares e podem ser usados para secagem de gases e líquidos. Contudo, algumas vezes, reações secundárias tais como polimerização de uma olefina coadsorvida podem ocorrer. Isto é evitado usando a forma substituída de potássio do zeolito A (3\AA), para a remoção da água de correntes de hidrocarbonetos insaturados. Seu tamanho de poro efetivo exclui todos os hidrocarbonetos, inclusive o etileno.

O efeito de peneira molecular para a remoção de água também é utilizado na secagem de refrigerantes.

O segundo tipo de separação por adsorção é baseado nas diferenças de seletividade relativa de dois ou mais gases ou vapores coadsorvidos. Um exemplo natural deste tipo é

a produção de oxigênio do ar por adsorção seletiva de nitrogênio, à temperatura ambiente, sobre vários zeolitos incluindo os cálcio A, cálcio X e tipos de modernita.

2.6.2.2 - Troca de íon

O comportamento de troca de cátions não estruturados em zeolitos depende da natureza do cátion (tamanho e carga), da temperatura, da concentração e de certo modo, das espécies aniônicas. A troca de cátions pode produzir consideráveis mudanças em outras propriedades tais como a estabilidade térmica, o comportamento da adsorção e a atividade catalítica.

2.6.3 - Procedimentos Analíticos

Cada zeolito tem uma característica, poder padrão de difração de raio-x, a qual é usada para identificação e determinação da pureza ou qualidade do zeolito presente em um composto, tal como um catalisador.

Outros procedimentos são baseados na espectroscopia infravermelho, análise térmica e análises químicas padrão.

O método BET (Brunauer-Emmett-Teller) para medida da área superficial comumente empregado para caracterizar adsorventes e catalisadores não é relevante para zeolitos, uma vez que a adsorção ocorre pelo mecanismo de preenchimento de poros.

Adsorção de oxigênio a baixa temperatura (-183°C), é empregada como um método para a determinação do conteúdo do zeolito, utilizando uma referência apropriada. Desde que a estrutura do zeolito é conhecida, o volume de vazios e a capacidade do oxigênio podem ser calculadas como um valor de referência. Nitrogênio pode ser usado, mas por causa das interações cátion-nitrogênio contribuirão para uma capacidade de adsorção adicional, oxigênio é preferido.

2.6.4 - Usos

Algumas peneiras moleculares produzidas e disponíveis comercialmente, são mostradas na tabela 2.3 e classificadas de acordo com o tipo de estrutura do zeolito básico. Em muitos casos, a água contida no produto comercial está abaixo de 1,5 a 2,5% em peso, certos produtos entretanto, são comercializados como pós cristalinos totalmente hidratados.

TABELA 2.3
PENEIRAS MOLECULARES COMERCIAIS

TIPO DE ZEOLITO	DESIGNAÇÃO	CÁTION	TAMANHO DE PORO n m	FORMAS DISPONÍVEIS ^a	FABRICANTE ^b
A	3A	K	0.3	p,e,c	L,D
	4A	Na	0.4	p,e,c	L,D
	5A	Ca	0.5	p,e,c	L,D
X	13X	Na	0.8	p,e,c	L,D
	10X	Ca	0.7	p,e,c	L,D
Y	LZY-52	Na	0.8	p,e	L
	LZY-62	NH ₄ ⁺	0.8	p,e	L
	LZY-72	H ⁺	0.8	p,e	L
	LZY-82	NH ₄ ⁺	0.8	p,e	L
Modernita	AW-300 Zeolon 300	Na, cátions misturados	0.3-0.4	p,e	L,N
	Zeolon 100, 200, 900	H ou Na	0.8	p,e	N
Chabazita	AW-500 Zeolon 500, Davison 714	cátions misturados	0.4-0.5	p,e,c	L,D,N

(a) p - pó; e - extrudado (pellet); c - contos

(b) L - Linde Division, Union Carbide Corporation;
D - Davison Chemical Division, W. R. Grace & Co.;
N - Norton Co., Chemical Process Products Division.

2.6.4.1 - Adsorção

Durante os últimos 20 anos, adsorventes como as peneiras moleculares têm se estabelecido firmemente como um meio de efetuar separações difíceis, incluindo gases de gases, líquidos de líquidos e solutos de soluções. Eles são estocados geralmente em vasos cilíndricos através dos quais a corrente a ser tratada passa. Para a regeneração dois ou mais leitos são usualmente empregados com válvulas apropriadas para obter um processo contínuo.

Como uma operação unitária, adsorção é única em um número de aspectos. Em alguns casos, uma separação é equivalente a centenas de unidades de transferência de massa. Em outros, os adsorventes permitem a remoção seletiva de um componente de uma mistura, baseado na diferença de tamanho molecular, a qual seria quase impossível realizar por qualquer outro meio. Ainda, contaminantes podem ser removidos de correntes para atingir virtualmente concentrações indetectáveis de impureza.

2.6.4.2 - Purificação

Purificação refere-se a separações onde o nível de qualidade das correntes é aumentada pela remoção de pequenas porcentagens ou mesmo traços de um contaminante, (veja a fig. 2.10).

2.6.4.3 - Separação

A separação adsorptiva de correntes de processo com dois ou mais componentes principais é denominada separação "bulk". Veja a fig. 2.10. O desenvolvimento de processos e produtos é complexo. Conseqüentemente, estes processos são patenteados e são comprados como um pacote fechado, sob acordos de permissão. Altas purezas e rendimentos podem ser alcançados.

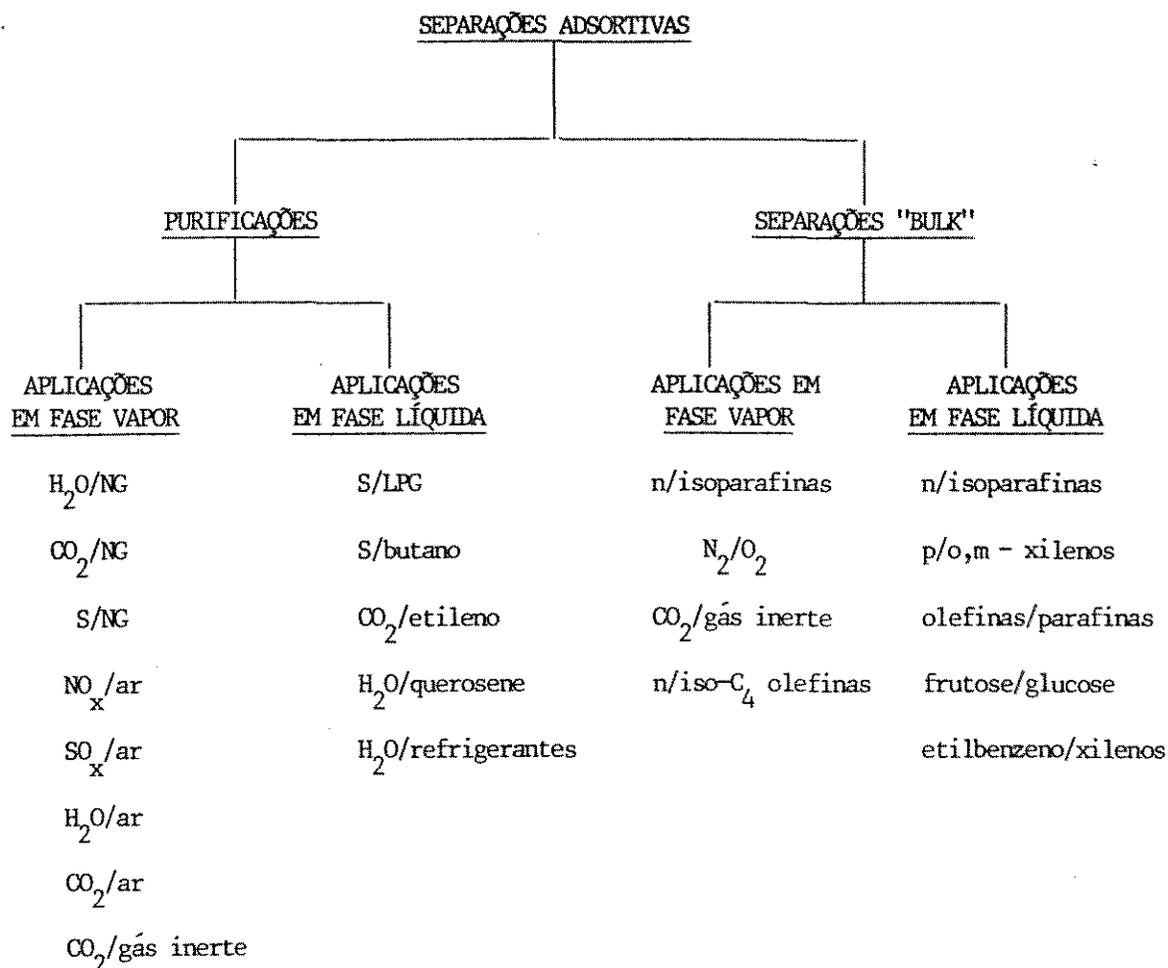


Fig. 2.10 - Classificação das separações adsorptivas.

NG = gás natural, S = enxofre, LPG = gás propano liquefeito.

2.7 - Processos de Separação e Purificação em Fase Gasosa

2.7.1 - Separação de Parafina Normal⁷

A adsorção seletiva de n-parafinas por peneiras moleculares do tipo 5Å, de uma variedade de frações de petróleo é baseada na configuração e dimensão molecular. Um método de separação, que usa peneiras moleculares do tipo 5Å é mais elegante e efetivo por causa da uniformidade do tamanho do poro.

Parafinas normais de alto grau de pureza são utilizadas na fabricação de detergentes biodegradáveis, solventes

.especiais, plastificantes e proteínas sintéticas.

Os principais processos comerciais incluem: UOP Molex, BP (British Petroleum), Shell, Texaco Selective Finishing (TSF), Exxon Ensoorb, UCC (Union Carbide Corporation) IsoSiv e VEB Leuna Werke's Parex.

2.7.2 - Separação de Hidrocarbonetos Insaturados

As peneiras moleculares adsorvem preferencialmente a maioria dos hidrocarbonetos insaturados, assim a separação seletiva é baseada no grau de saturação das moléculas. A UOP, por exemplo, desenvolveu um processo para a adsorção seletiva do buteno-1 de uma mistura contendo buteno-1 e outras monoolefinas empregando peneiras moleculares do tipo X ou Y. O processo OlefinSiv da Union Carbide, por sua vez, utiliza peneiras moleculares do tipo 5Å para separar n-butilenos de isobutileno³⁰. A separação é baseada no tamanho molecular como no caso da separação de n-parafinas.

2.7.3 - Purificação do Gás Natural

Envolve a desidratação, a remoção de dióxido de carbono, enxofre e mercaptanas, bem como a separação de hidrocarbonetos do gás natural.

Embora os processos de adsorção venham sendo usados a muito tempo para desidratação e separação do gás natural, somente a partir da década de 60 é que as peneiras moleculares começaram a dominar o processo.

O uso de peneiras moleculares do tipo 4Å na secagem de gás natural está bem estabelecido, desde a primeira instalação comercial no final da década de 50. Hoje em dia, utiliza-se peneiras moleculares na desidratação e purificação do gás natural mediante processos criogênicos.

2.8 - Processos de Separação e Purificação em Fase Líquida⁷

Operações comerciais incluem as seguintes separações específicas: n-parafinas da nafta, querosene e gás de petróleo (UOP-Molex); olefinas de misturas de olefina-parafina (UOP-Olex); p-xileno de outros hidrocarbonetos aromáticos C_8 e não aromáticos (UOP-Parex) (Toray Industries Aromax), p-dietilbenzeno de misturas de isômeros de dietilbenzeno (UOP-p-DEB).

2.8.1 - Separação de Parafina Normal²⁰⁻²²

Parafinas lineares, numa faixa de C_{10} - C_{15} , são usados para a produção de álcool, plastificantes e detergentes biodegradáveis do tipo alquilbenzenosulfonado linear e não iônico. A eficiência de uma unidade comercial, removendo n-parafinas de querosene hidrotratado é mostrado na tabela 2.4. A recuperação da n-parafina é de 96,0% com 98,7% de pureza.

A fermentação de n-parafinas numa faixa de C_{10} - C_{23} para produção de proteínas tem proporcionado um novo mercado para estes hidrocarbonetos.

2.8.2 - Separação de Olefina-Parafina^{7,27}

Desidrogenação catalítica de n-parafinas oferecem uma rota para a produção comercial de olefinas lineares. Por causa das limitações impostas pelo equilíbrio e reações secundárias, a conversão é incompleta. Para obter uma olefina concentrada como produto, é necessário portanto, separar as olefinas do efluente do reator, reciclar as n-parafinas que não reagiram para um reator catalítico para mais tarde converter.

A eficiência de uma instalação comercial é mostrada na tabela 2.5. A extração de olefinas é de 93,9% e a olefina produzida contém 1,1% de n-parafinas residuais. Resultados essencialmente similares têm sido obtidos em operações comerciais sobre C_8 - C_{10} e C_{15} - C_{18} . Os dessorventes usados são

geralmente misturas de hidrocarbonetos de pontos de ebulição mais baixos que os dos componentes da alimentação.

TABELA 2.4
 OPERAÇÃO COMERCIAL DE N-PARAFINAS C_{10} - C_{15} EXTRAÍDAS
 DO QUEROSENE HIDROTRATADO

n-parafinas	Alimentação % peso	Extrato % peso (a)	Rafinado % peso (a)	Extração %
C_{10}	2.9			
C_{11}	7.0			
C_{12}	6.2			
C_{13}	15.3			
C_{14}	2.7			
C_{15}	0.4			
Subtotal	24.5	98.7	1.3	96.0
Não normais saturados	67.0	1.0	87.6	
Aromáticos	8.5	0.3	11.1	
Total	100.0	100.0	100.0	

(a) análise dos componentes não disponíveis

2.8.3 - Separação de p-xileno^{7,23,25}

O p-xileno é considerado o precursor na produção de fibras de poliéster e plásticos. Antes do advento de técnicas adsortivas, ele era comumente separado das misturas de hidrocarbonetos por cristalização. Contudo, a recuperação era limitada a 55-60%, por causa da formação de misturas eutéticas.

A eficiência de uma unidade comercial para separar p-xileno de misturas de aromáticos C_8 , livre de não aromáti-

TABELA 2.5

OPERAÇÃO COMERCIAL DE EXTRAÇÃO DE
OLEFINAS LINEARES C₁₁-C₁₄

Componente	Alimentação % peso	Extrato % peso	Rafinado % peso	Extração %
n-olefinas	9.0	96.2	0.6	93.9
n-parafinas	90.1	1.1	98.5	
outros componentes ^a	0.9	2.7	0.9	
total	100.0	100.0	100.0	

(a) Incluindo aromáticos e alifáticos de cadeia ramificada. A extração de p-xileno é de 99,7% e a pureza do produto é de 99,3%. A mesma unidade é capaz de produzir p-xileno com um grau de pureza de 99,5%, porém, com uma porcentagem menor de extração. Esta unidade particular emprega um dessorvente, o tolueno, com ponto de ebulição abaixo do ponto de ebulição dos componentes da alimentação.

TABELA 2.6

SEPARAÇÃO COMERCIAL DO P-XILENO DOS AROMÁTICOS C₈
EMPREGANDO TOLUENO COMO DESSORVENTE

Componente	Alimentação % peso	Extrato % peso	Rafinado % peso	Extração %
tolueno	1.2	0.02	0.10	
etilbenzeno	27.9	0.33	35.20	
p-xileno	19.6	99.30	0.07	99.7
m-xileno	42.0	0.25	52.80	
o-xileno	9.3	0.10	11.80	
total	100.0	100.00	100.00	

Quando a separação de p-xileno está integrada com a isomerização de outros aromáticos C_8 , o tolueno não é um dessorvente conveniente, porque o reator de isomerização produz componentes mais leves, que são difíceis de separar do tolueno por fracionamento. Tais separações são economicamente viáveis, particularmente com respeito a energia gasta, com o uso de um dessorvente de ponto de ebulição mais alto que o dos xilenos. A tabela 2.7 mostra a eficiência de tal unidade comercial, usando um dessorvente contendo p-dietilbenzeno. A pureza do p-xileno obtido é de 99,63% para uma eficiência de extração de 90,9%. Um maior grau de extração é obtido na mesma unidade, porém, com um grau de pureza menor.

TABELA 2.7

SEPARAÇÃO COMERCIAL DO P-XILENO USANDO DIETILBENZENO COMO DESSORVENTE

Componente	Alimentação % peso	Extrato % peso	Rafinado % peso	Extração %
p-xileno	18.06	99.63	2.00	90.9
m-xileno	43.24	0.09	51.72	
o-xileno	17.81	0.09	21.30	
etilbenzeno	12.85	0.19	15.36	
não-aromáticos	8.04	0.00	9.62	
total	100.00	100.00	100.00	

2.8.4 - Separação do Etilbenzeno⁷

O maior uso do etilbenzeno é na produção do estireno. É muito difícil separá-lo de uma mistura de aromáticos C_8 por fracionamento, uma coluna com cerca de 350 pratos operando com uma razão de refluxo:alimentação de 20 é necessária. Nenhuma unidade adsortiva comercial para realizar esta operação foi instalada mas, a operação tem sido realizada com sucesso numa planta piloto (vide tabela 2.8), cerca de 99% do etilbenzeno da alimentação foi recuperado, com uma

pureza de 99,7%. Esta operação, processo UOP Ebex, requer cerca de 40% da energia que seria requerida pela destilação fracionada.

2.8.5 - Purificação por Cromatografia Líquida⁷

A cromatografia líquida convencional não tem atingido grande significado comercial na área de separações em grande escala, na fase líquida. Em 1952, a Sun Oil Co. anunciou um processo denominado Arosorb³¹, para a separação de hidrocarbonetos aromáticos de naftas pelo uso de sílica gel. Contudo, ele não atingiu a grande escala comercial, por causa dos desenvolvimentos simultâneos de eficientes processos de extração líquido-líquido para a mesma aplicação.

TABELA 2.8

SEPARAÇÃO DO ETILBENZENO EM PLANTA PILOTO

Componente	Alimentação % peso	Extrato % peso	Rafinado % peso	Extração %
etilbenzeno	30.5	99.7	0.4	99.0
p-xileno	12.9	0.1	18.4	
m-xileno	35.8	0.1	51.3	
o-xileno	20.8	0.1	29.9	
total	100.0	100.0	100.0	

Permanece, contudo, uma considerável área de aplicabilidade para os processos cromatográficos. Em operações de pequena escala, a grande simplicidade da cromatografia é ser mais compensadora e econômica do que grandes quantidades de adsorvente e dessorvente utilizados. Cromatografia pode também ser vantajosa quando é requerida para separar vários produtos puros de uma corrente de alimentação simples; um sistema de leito móvel simulado pode separar somente duas frações de uma corrente de alimentação simples.

Cromatografia também é usada como um instrumento de pesquisa para a medida de parâmetros cinéticos e de equilíbrio de um sistema particular. É difícil executar a simulação de um leito móvel em pequena escala. Por outro lado, é relativamente simples executar uma operação convencional de cromatografia líquida, na qual a alimentação e o dessorvente são alimentados alternadamente e o histórico cíclico das composições do efluente é medido. Se os valores do fator de enriquecimento no equilíbrio, β , são constantes, estes dados podem ser tratados por uma modelagem matemática apropriada para obter valores de β para cada componente, bem como valores do coeficiente de transferência de massa e o coeficiente de difusão axial. Estes parâmetros podem então ser usados para estimar a eficiência a ser obtida em outros modos de operação.

A técnica experimental para tais testes e a interpretação qualitativa dos resultados têm sido apresentados por de Rosset³². O modelo matemático descrito por Broughton et alli²³ é facilmente resolvido por computador. Ele fornece um bom ajuste dos históricos das composições de todos os componentes de misturas complexas de alimentação. Modelos fáceis foram revistos por King³³. Estes geralmente não podem ser forçados a ajustar o histórico das composições de todos os componentes, porque assumem implicitamente, que a mistura axial está ausente, ou que uma relação fixa existe entre a transferência de massa e o coeficiente de difusão axial.

2.9 - Modelo Matemático para Separação por Adsorção em Fase Líquida³⁴

Demonstraremos neste ítem um modelo matemático de solução numérica para simulação de leitos de adsorção multi-componentes.

Este modelo considera a transferência de massa inter e intrapartícula e inclui a dispersão axial, velocidade linear variável e equilíbrio local, bem como não equilíbrio entre

o fluido no poro e a fase sólida.

Cabe enfatizar aqui que o objetivo do trabalho proposto foi o de verificar a influência das variáveis de processo na separação do p-xileno e que a simulação do processo será uma etapa futura a ser realizada em outro trabalho.

2.9.1 - Introdução

Adsorção multicomponente é frequentemente encontrada em aplicações industriais para separar ou purificar misturas líquidas e gasosas. Um modelo matemático de adsorvedores de leito fixo é muito útil para obter um projeto próprio e para definir condições ótimas de operação para este equipamento. Diferentes modelos para o processo de adsorção de componentes líquidos ou gasosos têm sido propostos na literatura. Existem também várias técnicas numéricas desenvolvidas para a solução de modelos de um adsorvedor de leito fixo.

Soluções analíticas, por outro lado, têm sido obtidas somente para o caso de soluto simples, com equilíbrio linear na superfície ou com cinética de adsorção de Langmuir³⁵. Entretanto, para adsorvedores de leito fixo com multicomponentes, a solução pode ser obtida somente de maneira numérica. Cooney e Lightfoot³⁶ propuseram uma solução aproximada para este problema, assumindo a presença de uma constante padrão ao longo da unidade. Baseados nesta suposição, o sistema de equações diferenciais parciais (PDE) é reduzido a um sistema de equações diferenciais ordinárias (ODE). Contudo, esta hipótese eventualmente torna-se quase restritiva, desde que requer composição de alimentação constante e velocidade espacial ao longo do adsorvedor também constante, equilíbrio entre as fases gasosas e adsorvidas e finalmente leitos adsorvedores longos.

Adotando a mesma aproximação utilizada por Von Rosenberg et alli³⁷, Hsieh et alli³⁸ desenvolveram um modelo de adsorção multicomponente na fase líquida em leitos fixos,

levando em conta, ambos separadamente e em combinação, os efeitos de resistência à transferência de massa da fase líquida e/ou sólida com uma espécie diferente de isoterma de adsorção. Neste trabalho é usado um método de 3ª ordem, de algoritmo característico, para a solução numérica de sistemas de equações hiperbólicas semi-lineares.

Os métodos já mencionados não levam em conta a dispersão de massa na direção axial. Isto restringe a aplicabilidade de tais métodos a casos onde é usada a alimentação como uma função degrau. Normalmente, no caso da alimentação tipo pulso, comumente usada na técnica de eluição, o comportamento do leito adsorvedor é largamente afetado pela dispersão axial.

O método dos momentos estatísticos tem sido amplamente usado para a descrição de leitos cromatográficos gás-sólido, nos quais a alimentação é sempre na forma de pulsos. Este método pode a princípio ser usado para a simulação de adsorvedores de leito fixo. Ele não pode, contudo, proporcionar qualquer solução real para o problema, mas uma curva aproximada mostra os mesmos momentos estatísticos da solução exata, representada em geral, na forma de séries. Além do mais, este método o qual reduz o sistema de PDE (Equações Diferenciais Parciais) para um sistema mais simples de ODE (Equações Diferenciais Ordinárias), pode ser aplicado somente para isotermas de adsorção lineares.

O objetivo de Carrà et alli³⁴ foi o de desenvolver um procedimento numérico para a solução do modelo matemático de um adsorvedor de leito fixo isotérmico, no qual são levados em conta os efeitos de dispersão axial, resistência ao transporte de massa inter e intrafase e, velocidade espacial variável ao longo da unidade. Enquanto os dois primeiros efeitos já têm sido explorados por outros autores, o último não tem recebido a mesma atenção. Contudo, quando o adsorvedor é alimentado por uma mistura com alta concentração de componentes adsorvíveis, ocorre durante o processo de adsor-

ção uma diminuição na taxa global de massa e portanto, a velocidade espacial não pode ser assumida constante. Este é o caso de adsorvedores industriais de leito fixo onde ocorre a separação de alguns componentes como por exemplo, o processo de separação de n-parafinas de misturas de isoparafinas e aromáticos. Neste processo, as concentrações de parafina na corrente de alimentação são consideráveis e a regeneração do leito é efetuada por diminuição da pressão de 60 para 1 psi, de modo que, os poros das partículas são deixados quase que completamente vazios.

Quando se inicia uma nova operação, uma quantidade significativa de fluido é retirada da corrente gasosa pelo leito adsorvente e então, a velocidade espacial muda ao longo do eixo. Atenção particular tem sido dedicada ao desenvolvimento de procedimentos numéricos para o problema da resposta-pulso. De fato, a análise parece ser mais eficiente do que a resposta-degrau para a avaliação de parâmetros físico-químicos envolvidos no modelo.

2.9.2 - Transporte de Massa Interpartículas e Intrapartículas

A adsorção de uma mistura multicomponente sobre uma partícula sólida pode geralmente ser considerada como um transporte de massa no qual a expressão da taxa pode incluir o processo de transferência dentro e fora da partícula adsorvente. Muitos modelos diferentes têm sido apresentados na literatura. Aqui, será feita a revisão somente dos dois mais significativos.

O primeiro foi recentemente usado por Hsieh *et alli*³⁸, assumindo uma aproximação linear da força propulsora quando descreve o transporte de massa dentro e fora do adsorvente e também o equilíbrio fluido-partícula na interface. A taxa de adsorção do i-ésimo componente é dada por:

$$\rho_s \frac{\partial \bar{\Gamma}_i}{\partial t} = \frac{3}{R_p} k_{fi} (C_i - C_i^s) = \frac{3}{R_p} k_{si} (\Gamma_i^s - \bar{\Gamma}_i) \rho_s \quad 2.25$$

onde:

- ρ_s = densidade do sólido compacto, g/L
 $\bar{\Gamma}_i$ = valor médio da concentração na fase sólida, mol/g
 t = tempo, s
 R_p = raio da partícula, cm
 k_{fi} = coeficiente de transferência de massa do filme, cm/s
 C_i = concentração externa na fase fluida, M
 C_i^s = concentração externa na fase fluida em condições superficiais, M
 k_{si} = coeficiente de transferência de massa interno, cm/s
 Γ_i^s = concentração na fase sólida em condições superficiais, mol/g

O processo de difusão assim representado permite grande simplificação da solução numérica do modelo. A descrição dos efeitos competitivos, que são típicos da adsorção multicomponente é deixada somente com a isoterma de adsorção.

A isoterma mais comumente usada é a do tipo Langmuir.

$$\Gamma_i^s = \frac{a_i C_i^s}{1 + \sum_{j=1}^N b_j C_j^s} \quad 2.26$$

Esta equação, juntamente com a equação 2.25 constitui o modelo completo do processo de adsorção. Outros tipos de isotermas de adsorção podem ser usados para substituir a equação 2.26, uma expressão mais geral é proposta por Fritz e Schlünder³⁹.

$$\Gamma_i^s = \frac{a_i (C_i^s)^{d_{i0}}}{1 + \sum_{j=1}^N b_j (C_j^s)^{d_{ij}}} \quad 2.27$$

onde:

$$\begin{aligned} a_i &= \text{constante} \\ d_{i0} \text{ e } d_{ij} &= \text{parâmetros ajustáveis} \\ b_j &= \text{constante} \\ N &= \text{número de componentes da mistura} \end{aligned}$$

Para $d_{i0} = d_{ij} = 1$, a equação 2.27 se reduz à equação 2.26, isoterma de adsorção de Langmuir. Para $b_j = 0$, a equação 2.27 se reduz à equação de Freundlich.

A segunda aproximação para modelar o sistema fluido/partícula é uma aplicada por Liapis e Rippin⁴⁰. Nesta aproximação, a partícula sólida é considerada como na fig. 2.9.

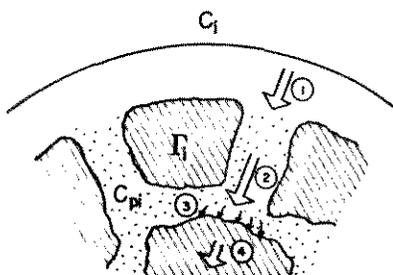


Fig. 2.9 - Esquema da estrutura de poros da partícula. (1) Transferência de massa externa; (2) Difusão no poro; (3) Adsorção ou equilíbrio na superfície; (4) Difusão no sólido.

Três fases diferentes estão presentes: a fase fluida, a fase fluida no poro e a fase sólida. As duas primeiras estão ligadas pela transferência de massa através do filme externo. Uma vez a molécula adsorvível ter alcançado a superfície da partícula, ela difunde com adsorção simultânea através da fase líquida do poro para dentro da partícula. Este processo pode ser descrito por um balanço material de um componente adsorvível genérico, i , na partícula adsorvente:

$$\epsilon_p \frac{\partial C_{pi}}{\partial t} = \epsilon_p \frac{D_{pi}}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial C_{pi}}{\partial r} \right] - \frac{\partial \Gamma_i}{\partial t} \rho_s (1 - \epsilon_p) \quad 2.28$$

onde:

$$\begin{aligned} \epsilon_p &= \text{porosidade da partícula} \\ C_{pi} &= \text{concentração da fase líquida no poro, M} \\ D_{pi} &= \text{difusividade efetiva intrapartícula, cm}^2/\text{s} \\ r &= \text{distância radial, cm} \\ \Gamma_i &= \text{concentração na fase sólida, mol/g} \end{aligned}$$

com as condições de contorno

$$\epsilon_p D_{pi} \left. \frac{\partial C_{pi}}{\partial r} \right|_{r=R_p} = k_{fi} (C_i - C_{pi}); \quad r = R_p \quad 2.29$$

$$\partial C_{pi} / \partial r = 0; \quad r = 0 \quad 2.30$$

e condição inicial $C_{pi} = 0$ em $t = 0$. Mesmo neste caso a avaliação de Γ_i , que é assumida estar em equilíbrio com C_{pi} em toda a partícula, é efetuada por meio de uma isoterma de adsorção do tipo mostrado pelas equações 2.26 ou 2.27. Diferentes modificações deste modelo podem ser obtidas quando a difusão na partícula não é representada pela difusão normal da fase líquida no poro (difusão no poro), como na equação 2.28, mas por difusão na fase sólida (difusão no sólido) ou na superfície do poro (difusão na superfície). Todos estes modelos foram descritos em detalhes por Liapis e Rippin⁴⁰.

O modelo dado pelas equações 2.28 a 2.30 é obviamente mais exato que o anterior, (equação 2.25), entretanto, sua solução requer um grande esforço numérico. Isto é, para cada valor de tempo, uma equação diferencial de 2ª ordem deve ser resolvida com condições de contorno separadas, ao invés de uma equação algébrica. Para simplificar cálculos subsequentes, um procedimento sem diferenciação pode ser aplicado à equação 2.28. Integrando ambos os lados desta equação, em relação ao volume da partícula obtemos:

$$\epsilon_p \frac{d\bar{C}_{pi}}{dt} = k_{fi} \frac{3}{R_p} [C_i - C_{pi}(R_p)] - \frac{d\bar{\Gamma}_i}{dt} \rho_s (1 - \epsilon_p) \quad 2.31$$

onde:

\bar{c}_{pi} = concentração média da fase fluida no po-
ro, M

$\bar{\Gamma}_i$ = concentração média da fase sólida, mol/g

O primeiro termo do lado direito da equação 2.31 é obtido através do Laplaciano na equação 2.28 usando as condições de contorno 2.29. Este termo pode ser expresso em termos da composição média, \bar{c}_{pi} , através de uma aproximação linear da força propulsora.

$$k_{fi} [C_i - C_{pi}(R_p)] = k_{li} (C_i - \bar{c}_{pi}) \quad 2.32$$

onde k_{li} é o coeficiente global de transferência de massa, que pode ser avaliado pelos coeficientes de transferência de massa externa e interna, k_{fi} e k_{si} , respectivamente, como:

$$\frac{1}{k_{li}} = \frac{1}{k_{fi}} + \frac{1}{k_{si} \epsilon_p} \quad 2.33$$

Dois problemas aparecem neste procedimento. O primeiro é a avaliação do termo $\bar{\Gamma}_i$ na equação 2.31. A aproximação geralmente usada é:

$$\bar{\Gamma}_i = \frac{1}{V_p} \int f(C_{pi}) dV_p = f(\bar{c}_{pi}) \quad 2.34$$

onde:

V_p = volume da partícula

$f(C_{pi})$ = indica a isoterma de adsorção representada pelo lado direito da equação 2.26 ou 2.27.

A equação 2.34 está obviamente correta para isotermas de adsorção linear, mas ela necessita de algumas aproximações para isotermas não lineares. A segunda dificuldade está na avaliação do coeficiente de transferência de massa

interno, k_{si} . Ele é definido tal como k_{fi} na equação 2.29 pela relação:

$$k_{si} = \frac{D_{pi} \left. \frac{\partial C_{pi}}{\partial r} \right|_{r=R_p}}{[C_{pi}(R_p) - \bar{C}_{pi}]} \quad 2.35$$

O valor de k_{si} é então dependente do tempo e pode ser avaliado exatamente somente pela equação 2.35. Isto implica no conhecimento de $C_{pi}(R_p)$ e $\left. \frac{\partial C_{pi}}{\partial r} \right|_{r=R_p}$ portanto, a solução completa do problema, representado pelas equações 2.28 e 2.30. Normalmente um valor médio de tempo para k_{si} é usado, e em particular:

$$k_{si} = 5 \frac{D_{pi}}{R_p} \quad 2.36$$

Para avaliar a exatidão do procedimento adotado, considere-se o problema de uma batelada finita de componentes adsorvíveis, na qual uma certa quantidade destes componentes é adsorvida. O balanço material do i -ésimo componente leva a equação:

$$\epsilon \frac{dC_i}{dt} = k_{fi} [C_i - C_{pi}(R_p)] \frac{3}{R_p} (1 - \epsilon) \quad 2.37$$

Esta equação pode ser integrada juntamente com as equações 2.28 a 2.30 ou com as equações 2.31 e 2.32.

Com relação à transferência de massa do fluido nas partículas, esta pode ser descrita pelas equações 2.35 ou equações 2.31 e 2.32, juntamente com a isoterma de adsorção, equação 2.26, para o equilíbrio de superfície. Embora seja estabelecido que a adsorção sobre a superfície é raramente a taxa limitante, o modelo de não equilíbrio tem sido considerado também como uma generalização. Aqui, uma adsorção cinética é assumida entre as fases fluida e sólida e a relação de equilíbrio, equação 2.26, é então substituída no modelo de partícula pela equação:

$$\frac{d\bar{\Gamma}_i}{dt} = k_{ci} [\bar{C}_{pi} (\Gamma_{\infty} - \sum_{j=1}^N \bar{\Gamma}_j) - \bar{\Gamma}_i / K_i] \quad 2.38$$

onde:

k_{ci} = constante da taxa de adsorção do componente i , L/mol.s

Γ_{∞} = concentração da fase sólida, mol/g

K_i = constante de equilíbrio, L/mol

Uma aproximação deste tipo, ainda que se uma isoterma de adsorção linear foi empregada, tem sido recentemente usada para descrever a adsorção de hidrocarbonetos aromáticos sobre zeolitos.

2.9.3 - Modelamento de Escoamento na Fase Fluida em um Leito Fixo

O modelo desenvolvido descreveu a adsorção de solutos escoando através de uma corrente de fluido num leito fixo de partículas. O balanço material para o i -ésimo componente na fase fluida, incluindo dispersão axial e velocidade espacial variável ao longo do eixo do leito é dado por:

$$\epsilon \frac{\partial C_i}{\partial t} + u \frac{\partial C_i}{\partial z} + C_i \frac{\partial u}{\partial z} = D_L \epsilon \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} - k_{fi} \frac{3}{R_p} (C_i - \bar{C}_{pi}) (1 - \epsilon) \quad 2.39$$

onde:

u = velocidade superficial do fluido, cm/s

z = coordenada espacial

D_L = difusividade axial efetiva, cm²/s

L = comprimento do leito, cm

com as $(2N + 1)$ condições de contorno

$$\begin{aligned} u C_i - \epsilon D_L \frac{\partial C_i}{\partial z} &= u^F C_i^F; & z = 0 \\ \frac{\partial C_i}{\partial z} &= 0; & z = L, \quad t > 0, \\ u &= u^F, & z = 0 \end{aligned} \quad 2.40$$

é as 3N condições iniciais

$$\begin{aligned} C_i &= C_i^0(z) \quad \text{em } t = 0 \\ \bar{C}_{pi} &= C_{pi}^0(z) \quad \text{em } t = 0 \quad \text{para } z \in (0,1) \\ \bar{\Gamma}_i &= \Gamma_i^0(z) \quad \text{em } t = 0 \end{aligned} \quad 2.41$$

onde o índice superior "F" indica as condições da corrente de alimentação e o índice "o" indica as condições de saturação para o leito no início do processo.

Na formulação da equação 2.39 as seguintes suposições têm sido adotadas: condições isotérmicas, nenhum gradiente radial, coeficiente de dispersão axial constante e partículas adsorventes esféricas e de tamanho uniforme.

Assumindo uma mistura de N componentes, existem 3N+1 incógnitas no modelo, a fase fluida externa $C_i(z,t)$, a fase fluida no poro $C_{pi}(z,t)$, a concentração da fase sólida para cada componente $\bar{\Gamma}_i(z,t)$ e a velocidade espacial $u(z,t)$. As equações correspondentes são as N equações 2.39, os N balanços materiais sobre a partícula (equação 2.25 ou equação 2.31 e 2.32) e as N relações de equilíbrio superficial (equação 2.26 ou 2.27). Se o equilíbrio local entre as fases sólida e fluida em cada ponto no poro não é assumido, as últimas equações são substituídas pela equação 2.38. A última equação, necessária para a avaliação da incógnita u é uma equação estequiométrica:

$$\rho_m = \sum_{j=1}^N C_j \quad 2.42$$

onde ρ_m é a densidade molar da mistura, que pode ser avaliada através da equação de Amagat:

$$\frac{1}{\rho_m} = \sum_{i=1}^N \left[\frac{C_i / \rho_i}{\sum_{j=1}^N C_j} \right] \quad 2.43$$

onde ρ_j é a densidade molar do j-ésimo componente puro. Combinando as equações 2.42 e 2.43 obtém-se:

$$\sum_{i=1}^N C_i / \rho_i = 1 \quad 2.44$$

e com esta equação o modelo matemático está completo, constituído assim, por um sistema parabólico de $3N + 1$ equações diferenciais parciais.

2.9.4 - Solução Numérica

O procedimento numérico desenvolvido para a solução do modelo matemático originou-se do método previamente aplicado por Lax e Wendroff para equações do tipo conservativas⁴¹. A aplicação do procedimento será desenvolvida em detalhes para o caso de não equilíbrio local entre as fases sólida e fluida (equação 2.38); será feito o uso do modelo de difusão no poro da partícula, dado pelas equações 2.31 e 2.32. As equações do modelo na forma adimensional são:

$$\frac{\partial \psi_i}{\partial \theta} + \nu \frac{\partial \psi_i}{\partial s} + \psi_i \frac{\partial \nu}{\partial s} = \frac{1}{Pe} \left(\frac{d_p}{L} \right) \frac{\partial^2 \psi_i}{\partial s^2} - \frac{(1-\epsilon)}{\epsilon} \lambda_i (\psi_i - \varphi_i) \quad 2.45$$

$$\sum_{i=1}^N \psi_i / \rho_i^* = 1 \quad 2.46$$

$$\epsilon_p \frac{\partial \varphi_i}{\partial \theta} = \lambda_i (\psi_i - \varphi_i) - \mu \frac{\partial \gamma_i}{\partial \theta} \quad 2.47$$

$$\frac{\partial \gamma_i}{\partial \theta} = \alpha \left[\varphi_i \left(1 - \sum_{j=1}^N \gamma_j \right) - \frac{\gamma_i}{K_i^*} \right] \quad 2.48$$

onde:

ψ_i = concentração adimensional da fase fluida externa

θ = tempo adimensional

ν = velocidade adimensional

s = coordenada axial adimensional

Pe = número de Peclet para a transferência de massa; $Pe = u^F L / D_L \epsilon$

d_p = diâmetro de partícula, cm

- λ_i = coeficiente adimensional de transferência de massa global
 φ_i = concentração adimensional da fase fluida no poro
 ρ_i^* = densidade molar adimensional
 γ_i = concentração adimensional na fase sólida
 σ_i = constante cinética adimensional
 K_i^* = constante de equilíbrio adimensional

com as condições de contorno:

$$\psi_i - \frac{1}{Pe} \left(\frac{d_p}{L} \right) \frac{\partial \psi_i}{\partial s} = \psi_i^F; \quad s = 0$$

$$\frac{\partial \psi_i}{\partial s} = 0; \quad s = 1, \quad \theta > 0$$

$$\nu = 1; \quad s = 0$$
2.49

e condições iniciais

$$\psi_i = \psi_i^0; \quad \varphi_i = \varphi_i^0; \quad \gamma_i = \gamma_i^0; \quad s \in (0,1), \quad \theta > 0$$
2.50

onde:

$$\psi_i = C_i/C_0; \quad \varphi_i = \bar{C}_{pi}/C_0; \quad \gamma_i = \bar{\Gamma}_i/\Gamma_\infty; \quad \nu = u/u^F;$$

$$s = z/L; \quad \tau = L\epsilon/u^F; \quad \theta = t/\tau; \quad \rho_i^* = \rho_i/C_0; \quad \lambda_i = k_{fi}\tau(3/R_p);$$

$$\sigma_i = k_{ci}\tau C_0; \quad \mu = [\Gamma_\infty \rho_s(1-\epsilon_p)/C_0]; \quad K_i^* = C_0 K_i$$
2.51

Na definição das concentrações adimensionais, a fase fluida total tem sido usada para obter $0 \leq \psi_i \leq 1$ e $0 \leq \varphi_i \leq 1$, tornando o modelo capaz de descrever as operações de adsorção e dessorção.

Se o equilíbrio local é assumido, então $k_c \rightarrow \infty$ e a equação 2.48 é substituída pela equação 2.27.

A avaliação dos perfis de concentração em cada tempo é efetuada por meio das expansões de Taylor truncadas após o 2º termo:

$$\psi_i(\theta + \delta\theta, s) = \psi_i(\theta, s) + \frac{\partial \psi_i}{\partial \theta} \Big|_{\theta} \delta\theta + \frac{\partial^2 \psi_i}{\partial \theta^2} \Big|_{\theta} \frac{(\delta\theta)^2}{2}$$
2.52

$$\varphi_i(\theta + \delta\theta, s) = \varphi_i(\theta, s) + \left. \frac{\partial \varphi_i}{\partial \theta} \right|_{\theta} \delta\theta + \left. \frac{\partial^2 \varphi_i}{\partial \theta^2} \right|_{\theta} \frac{(\delta\theta)^2}{2} \quad 2.53$$

$$\gamma_i(\theta + \delta\theta, s) = \gamma_i(\theta, s) + \left. \frac{\partial \gamma_i}{\partial \theta} \right|_{\theta} \delta\theta + \left. \frac{\partial^2 \gamma_i}{\partial \theta^2} \right|_{\theta} \frac{(\delta\theta)^2}{2} \quad 2.54$$

O procedimento numérico aqui desenvolvido consiste da determinação explícita de todas as derivadas envolvidas nas equações 2.44 a 2.54.

Usando a equação 2.46, a concentração do N-ésimo componente pode ser avaliada por:

$$\psi_N = \rho_N^* \left(1 - \sum_{j=1}^{N-1} \psi_j / \rho_j^* \right) \quad 2.55$$

Substituindo a equação 2.55 na equação 2.45 com $i = N$, e então somando toda equação 2.45 com $i = 1, 2, \dots, N-1$ multiplicado por $1/\rho_j^*$ obtém-se

$$\frac{\partial v}{\partial s} = - \frac{1 - \epsilon}{\epsilon} \sum_{j=1}^{N-1} \frac{\lambda_j}{\rho_j^*} (\psi_j - \varphi_j) \quad 2.56$$

que é usada para determinar a velocidade espacial adimensional ao longo do leito. As derivadas das equações 2.52 a 2.54 são avaliadas para cada valor de s referente ao sistema constituído por: equações 2.47 e 2.48 com $i = 1$ e N ; equação 2.45 com $i = 1$ e $N - 1$ e equações 2.55 e 2.56. As derivadas $\partial \psi_i / \partial \theta$ para $i = 1$ e $N - 1$ são determinadas pela equação 2.45, $\partial \varphi_i / \partial \theta$ e $\partial \gamma_i / \partial \theta$ para $i = 1$ e N pelas equações 2.47 e 2.48 respectivamente. As derivadas em relação a "s" para um dado valor de θ são estimados pelo método da diferença centrada.

2.9.5 - Resultados

Os resultados obtidos com a aplicação do modelo exposto e de suas variações podem ser vistas na referência 34.

Em relação ao transporte de massa inter e intrapartículas, dois modelos foram apresentados, como mostra a mes-

ma referência, sendo feita uma comparação dos modelos e o cálculo dos parâmetros em questão. São discutidas ainda, algumas características referentes à convergência do método aplicado e mostrados os resultados. Alguns exemplos de aplicações são ligeiramente discutidos, analisando seus resultados mais importantes.

CAPÍTULO 3

PLANEJAMENTO ESTATÍSTICO

DE

EXPERIMENTOS

3.1 - Considerações Gerais em Planejamento de Experimentos

Utilizamos o planejamento de experimentos com o objetivo de avaliar a influência de seis variáveis de processo na separação dos isômeros xilenos.

Estas variáveis foram estudadas a dois níveis e portanto, a execução de todas as corridas experimentais implicaria em um número muito elevado de experimentos ou seja, $2^6 = 64$ experimentos.

Resolvemos portanto utilizar o planejamento fatorial fracional assumindo que interações de terceira ordem entre as variáveis são desprezíveis e desta forma reduzimos para 16 o número de experimentos realizados neste trabalho. Cada um destes experimentos foi feito em duplicata.

Procuraremos fornecer neste capítulo uma noção sobre os conceitos da técnica de planejamento estatístico de experimentos, lembrando que a mesma foi usada como ferramenta e que conceitos mais aprofundados sobre o assunto encontram-se em Montgomery⁴² (1983) e Natrella⁴³ (1963).

3.1.1 - A Natureza da Experimentação

Um experimento tem sido definido, no sentido mais geral, como "um caminho de ações ponderadas visando a obter respostas de uma ou mais questões cuidadosamente formuladas".

Em engenharia nós estamos preocupados com os mais restritos tipos de experimentos nos quais, o experimentador "faz alguma coisa" para pelo menos algumas das coisas estudar e então, observa o efeito de sua ação.

As coisas a estudar, as quais estão sendo deliberadamente variadas de uma forma controlada, podem ser chamadas de "fatores". Estes fatores podem ser fatores quantitativos tais como temperatura, os quais podem ser variados ao longo

de uma escala contínua, ou eles podem ser fatores qualitativos tais como máquinas diferentes, operadores diferentes, composições diferentes da carga, etc. O uso de modelos experimentais apropriados ajudam na determinação dos fatores.

Além dos fatores, os quais são variados de uma forma controlada, o experimentador pode ter o conhecimento prévio de certas variáveis, às quais poderiam afetar os resultados do experimento. Por um motivo ou outro, estas variáveis conhecidas não serão ou não poderão ser incluídas como fatores no experimento, mas é frequentemente possível planejar o experimento de modo que:

- 1 - possíveis efeitos devido às variáveis conhecidas não afetem as informações obtidas sobre os fatores de interesse primário, e
- 2 - algumas informações sobre os efeitos das variáveis conhecidas possam ser obtidas. Ver item 3.1.3.

Além disso, pode haver variáveis das quais o experimentador ignora e estas têm um efeito sobre os resultados do experimento. Os efeitos destas variáveis podem ser conhecidas através de "balanços" pela introdução da "randomização" (aleatoriedade) no modelo experimental. Ver item 3.1.4.

Há certas características que um experimento obviamente deve ter a fim de realizar algo de qualquer modo. Nós podemos chamar estas características de "requisitos de um bom experimento" e listaremos alguns destes requisitos:

- 1 - Os objetivos devem estar claramente definidos;
- 2 - Tanto quanto possível, os efeitos dos fatores não devem ser obscurecidos por outras variáveis;
- 3 - Tanto quanto possível, os resultados não devem ser influenciados por tendências (vícios) cons-

cientes ou inconscientes no experimento ou sobre a parte do experimentador;

4 - O experimento deve fornecer algumas medidas de precisão (exatidão);

5 - O experimento deve ter exatidão suficiente para realizar seus objetivos.

Para ajudar a alcançar estes requisitos, o planejamento estatístico de experimentos pode fornecer algumas ferramentas para uma correta experimentação, as quais estão listadas na tabela 3.1.

As ferramentas dadas incluem: modelo experimental, grupamento planejado, aleatoriedade, e réplica (reprodução). Estas funções em experimentação são mostradas na tabela 3.1 e estão descritas nos itens 3.1.2 até 3.1.5.

3.1.2 - Modelo Experimental

O modelo experimental refere-se a um planejamento utilizado para obtenção de medidas. Um modelo particular pode ou não incluir as seguintes ferramentas (grupamento planejado, aleatoriedade e réplica). Cada uma dessas três ferramentas pode melhorar o modelo experimental em situações particulares.

O modelo apropriado para o experimento ajudará a controlar os erros sistemáticos e a obter medidas de precisão, simplificando cálculos das análises e permitindo uma estimativa clara dos efeitos dos fatores.

Um modelo experimental comum é o chamado planejamento fatorial, onde nós controlamos vários fatores e investigamos seus efeitos a cada dois ou mais níveis. Se dois níveis de cada fator são envolvidos, o planejamento experimental consiste em fazer observações a cada 2^n possíveis combinações.

TABELA 3.1

ALGUNS REQUISITOS E FERRAMENTAS PARA
UMA CORRETA EXPERIMENTAÇÃO

REQUISITOS	FERRAMENTAS
1 - O experimento deve ter objetivos cuidadosamente definidos.	<p>1 - A definição dos objetivos exige todo conhecimento especializado no assunto do experimentador, e resulta em coisas como:</p> <p>(a) Escolha dos fatores, incluindo suas faixas;</p> <p>(b) Escolha dos materiais, procedimentos e equipamentos experimentais;</p> <p>(c) Conhecimento de que os resultados são aplicáveis.</p>
2 - Tanto quanto possível, os efeitos dos fatores não devem ser obscurecidos pelas outras variáveis.	2 - O uso de um MODELO EXPERIMENTAL apropriado ajuda a livrar do confronto as variáveis de interesse dos efeitos das variáveis incontroladas e simplifica a análise dos resultados.
3 - Tanto quanto possível, o experimento deve estar livre dos vícios (conscientes e inconscientes).	3 - Algumas variáveis podem ser levadas em consideração por GRUPAMENTO PLANEJADO (ver ítem 3.1.3). Para variáveis que não possam ser tratadas assim usar ALEATORIEDADE (ítem 3.1.4). O uso de RÉPLICA ajuda a ALEATORIEDADE a fazer um trabalho melhor.
4 - O experimento deve fornecer medidas de precisão (erro experimental).	4 - RÉPLICA fornece as medidas de precisão; ALEATORIEDADE assegura a validade das medidas de precisão.
5 - A precisão do experimento deve ser suficiente para satisfazer o conjunto de objetivos publicados no requisito 1.	5 - Precisão maior pode ser obtida por: Aperfeiçoamento das técnicas MODELO EXPERIMENTAL (incluindo GRUPAMENTO PLANEJADO), RÉPLICA.

3.1.3 - Grupamento Planejado

Uma importante classe do modelo experimental é caracterizada pelo "Grupamento Planejado". O uso do grupamento planejado surgiu em experimentos comparativos em pesquisa agrícola na identificação dos fatos que faziam com que os lotes de terra que estavam juntos em um campo eram usualmente mais semelhantes do que aqueles lotes que estavam mais separados. Em pesquisa industrial e engenharia, a ferramenta do grupamento planejado pode ser usada para tirar proveito dos grupamentos naturalmente homogêneos em materiais, máquinas, tempo, etc, e assim obter informações sobre as "variáveis conhecidas" as quais não são diretamente "fatores" no experimento.

3.1.4 - Aleatoriedade

A fim de eliminar erros sistemáticos do experimento, variáveis experimentais às quais não são especificamente controladas como fatores ou por grupamento planejado, deverão ser aleatorizadas.

Aleatoriedade também garante estimativas válidas do erro experimental e torna possível a aplicação de testes estatísticos e a construção de intervalos de confiança.

3.1.5 - Réplica

A fim de calcular os efeitos dos fatores, uma medida de precisão (erros experimentais) deve estar disponível. Em alguns tipos de experimentos, notadamente em pesquisa biológica e agrícola, esta medida deve ser obtida do próprio experimento, desde que nenhuma outra fonte fornecerá uma medida apropriada. Em alguns experimentos industriais e de engenharia, entretanto, arquivos podem estar disponíveis sobre processos de medida relativamente estáveis e estes dados podem fornecer uma medida apropriada. Situações em que as medidas de precisão devem ser obtidas do próprio experimento,

a "réplica" fornece a medida. Além de fornecer a medida de precisão, a réplica fornece uma oportunidade para o balanço dos efeitos dos fatores não controlados, e assim ajuda a aleatoriedade como uma ferramenta na diminuição dos erros sistemáticos. A réplica também ajudará a identificar erros grosseiros nas medidas.

3.2 - Introdução sobre Experimentos Fatoriais

3.2.1 - Algumas Observações Gerais e Terminologia

"Experimento Fatorial" é o nome comumente aplicado a um experimento em que controlamos vários fatores e investigamos seus efeitos em cada um dos dois ou mais níveis. O planejamento experimental consiste de tomadas de observações em cada uma de todas as possíveis combinações que possam ser formadas para os diferentes níveis dos fatores. Cada tal diferente combinação é chamada de "combinação de testes (corridas) experimentais".

Em um experimento fatorial, os níveis de cada fator que queremos investigar são escolhidos, e uma determinação é feita para cada possível combinação dos níveis dos fatores. O termo "nível" é usado tanto com fatores quantitativos quanto com fatores qualitativos.

Na análise de experimentos fatoriais, nós falamos de "efeitos principais" e "efeitos de interação" (ou simplesmente interações). Efeitos principais de um dado fator são sempre funções da resposta ou rendimento nos vários níveis do fator. No caso onde um fator tem dois níveis, o efeito principal é a diferença entre as respostas nos dois níveis calculados, sobre todos os níveis dos outros fatores. No caso onde o fator tem mais do que dois níveis, há vários componentes independentes do efeito principal, sendo o número de componentes menor do que o número de níveis. Se a diferença na resposta entre dois níveis do fator A é a mesma independente do nível do fator B (exceto para erros experi-

mentais), nós dizemos que não há interação entre A e B, ou que a interação AB é zero. A figura 3.1 mostra dois exemplos de curvas de resposta ou rendimento, o primeiro exemplo mostra a presença de uma interação e o segundo nenhuma interação.

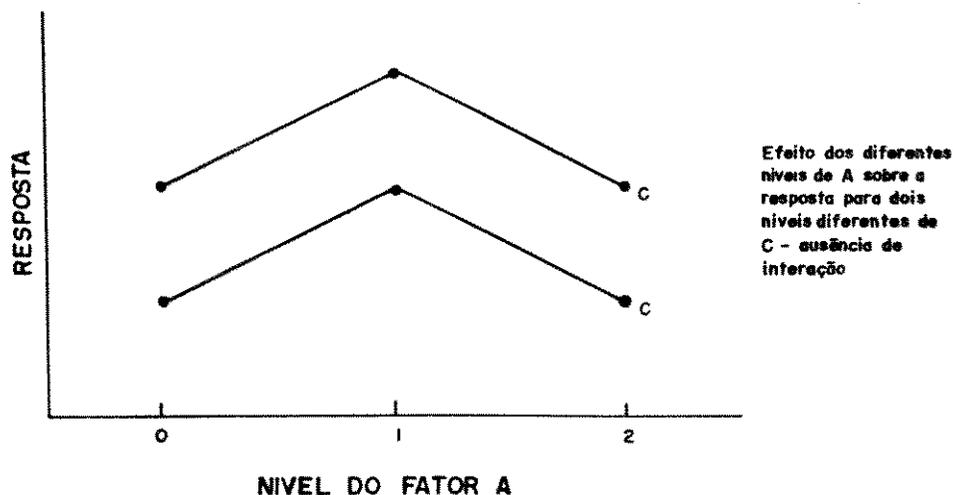
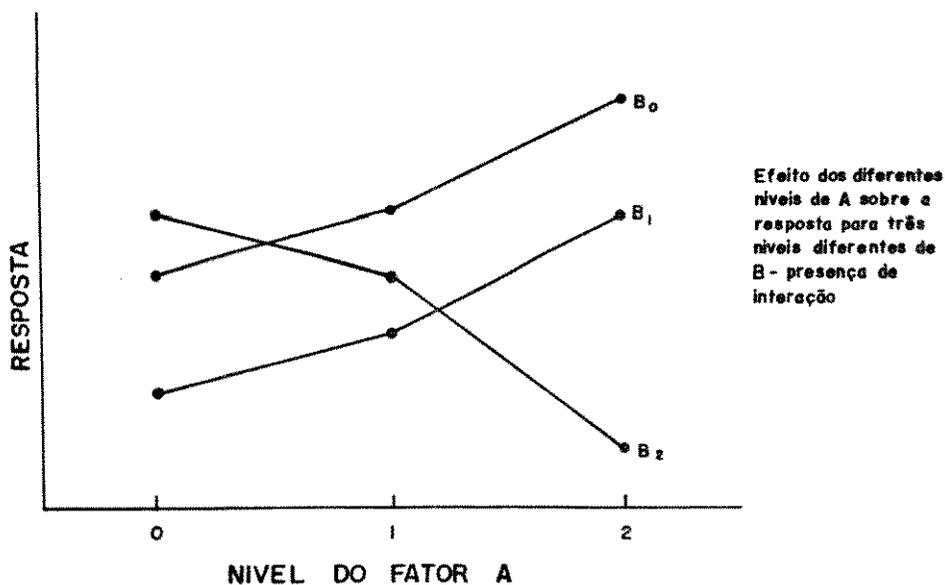


Fig. 3.1 - Exemplos de "curvas resposta" mostrando presença ou ausência de interações.

Se tivermos dois níveis de cada um dos fatores A e B, então a interação AB (desprezando erros experimentais) é a diferença nas respostas de A no segundo nível de B menos a

diferença nas respostas de A no primeiro nível de B. Se tivermos mais do que dois níveis de um ou de ambos os fatores A e B, então, a interação é constituída por mais de um componente. Se temos "a" níveis do fator A e "b" níveis do fator B, então a interação AB tem $(a-1).(b-1)$ componentes independentes.

Para experimentos fatoriais com três ou mais fatores, interações podem ser definidas semelhantemente. Por exemplo, a interação ABC é a interação entre o fator C e a interação AB (ou equivalentemente entre o fator B e a interação AC, ou o fator A e a interação BC).

3.2.2 - Estimativas do Erro Experimental para Planejamentos Tipo Fatorial

3.2.2.1 - Estimativas do Erro Interno

Como em qualquer experimento, devemos ter uma medida do erro experimental para poder julgar o significado das diferenças observadas nas corridas experimentais. Nos planejamentos fatoriais mais extensos, estimativas das interações de ordens superiores estarão disponíveis. A suposição usual é que interações de ordens superiores são fisicamente impossíveis, e que as estimativas assim classificadas são atualmente estimativas do erro experimental.

Como regra de trabalho usamos frequentemente interações de terceira ordem e de ordens superiores para erro. Isto não implica que interações de terceira ordem são sempre inexistentes.

O julgamento do experimentador determinará quais interações podem razoavelmente ser assumidas como sendo significativas, e quais poderão ser assumidas como erro. Estas últimas interações podem ser combinadas para fornecer uma estimativa do erro interno para um experimento fatorial de razoável tamanho. Para muitos fatoriais pequenos, isto é, 2^3

ou menores, não há estimativas de interações de ordens superiores e o experimento deve ser replicado (repetido) a fim de obter uma estimativa do próprio erro experimental. Quando se usa interações como estimativa de erro, entretanto, devemos decidir antes de conduzir o experimento (ou no mínimo antes de ter conhecimento das respostas ou rendimentos) quais dos efeitos podem ser assumidos como sendo zero, tais que eles possam ser usados na estimativa da variação devido ao erro experimental.

3.2.2.2. - Estimativas do Erro Através de Experiências Passadas

Quando o próprio experimento não fornece estimativas adequadas do erro, nós dependemos de estimativas baseadas em experiências passadas sobre o processo medido. Em situações de laboratório e industrial, estas informações estão frequentemente ao alcance ou podem ser encontradas por simples análises de dados previamente arquivados.

3.3 - Experimentos Fatoriais (cada fator a 2 níveis)

3.3.1 - Símbolos

Um experimento fatorial no qual temos n fatores cada um a dois níveis, é conhecido como um experimento fatorial 2^n . O experimento consiste de 2^n testes, um para cada combinação de níveis dos fatores. Para identificar cada um dos testes nós adotamos uma notação convencional. Um fator é identificado por uma letra maiúscula, e os dois níveis do fator pelos subscritos "zero" e "um". Se temos três fatores A, B e C, então os níveis correspondentes dos fatores são A_0 , A_1 , B_0 , B_1 e C_0 , C_1 , respectivamente. Por convenção, o subscrito zero refere-se ao menor nível.

Um teste é representado por uma combinação de letras minúsculas denotando os níveis dos fatores no teste. A presença de uma letra minúscula indica que o fator está no

nível denotado pelo subscrito 1 (o maior nível para fatores quantitativos); a ausência de uma letra indica que o fator está no nível denotado pelo subscrito zero (o menor nível para fatores quantitativos). Assim, o símbolo "a" representa a combinação de um teste onde A está no nível A_1 , B está em B_0 e C está em C_0 . O símbolo "bc" representa a combinação de um teste onde A está no nível A_0 , B está no B_1 e C está no C_1 . Convencionalmente, o símbolo (1) representa a combinação de um teste com cada fator no seu nível zero.

Em um experimento com três fatores, cada um a dois níveis, as $2^3 = 8$ combinações, e assim os oito testes, são representados por (1), a, b, ab, c, ac, bc, abc.

3.3.2 - Análise

3.3.2.1 - Estimativa dos Efeitos Principais e Interações

O método de Yates é um método sistemático de obtenção das estimativas dos efeitos principais e interações para fatoriais a dois níveis. O método foi originalmente descrito por Yates⁴⁴ (1937), e pode ser encontrado em vários livros (Cochran e Cox⁴⁵ (1957) e Davies⁴⁶ (1954)). O método como dado aqui se aplica a fatoriais e fatoriais fracionais (ítem 3.4) para os quais nós temos 2^n observações. O primeiro passo no procedimento de Yates é fazer uma tabela com $n + 2$ colunas, onde n é o número de fatores no experimento fatorial. Na tabela, as combinações de testes são listadas em uma ordem padronizada na primeira coluna, e depois, seguindo o procedimento determinado, efeitos principais e interações estimados resultam na última coluna (coluna $n+2$). A ordem nas quais as combinações de testes são listadas na coluna 1 determina a ordem dos efeitos estimados na coluna $n + 2$.

Para fatoriais, as combinações de testes devem ser listadas em uma "ordem padrão" na primeira coluna, isto é,

- listar as combinações de testes em ordem padrão.
- 2 - Na coluna 2, colocar o rendimento observado ou resposta correspondente a cada combinação de testes listado na coluna 1.
- 3 - Na metade superior da coluna 3, introduzir, na ordem, as somas dos pares consecutivos de linhas da coluna 2. Na metade inferior da coluna introduzir, na ordem, as diferenças entre os mesmos pares consecutivos de linhas, isto é, segunda linha menos a primeira linha, quarta linha menos a terceira linha, etc.
- 4 - Obter as colunas 4,5,....., n+2, da mesma maneira como na coluna 3, isto é, obtendo em cada caso as somas e diferenças dos pares da coluna anterior da mesma maneira descrita no passo 3.
- 5 - As linhas na última coluna (coluna n+2) são chamadas g_I , g_A , g_B , g_{AB} , etc., que correspondem aos efeitos ordenados T,A,B,AB, etc. As estimativas dos efeitos principais e interações são obtidas pela divisão do g apropriado por 2^{n-1} , g_I dividido por 2^n é a média global.

Nota: Os passos remanescentes deste procedimento são verificados em computador.

- 6 - A soma de todas as 2^n respostas individuais (coluna 2) deve igualar-se ao total dado na primeira linha da última coluna (coluna n+2).
- 7 - A soma dos quadrados das respostas individuais (coluna 2) deve igualar-se a soma dos quadrados das linhas na última coluna (coluna n+2) dividido por 2^n .
- 8 - Para qualquer efeito principal, a linha na última coluna (coluna n+2) é igual a soma das respostas nas quais aquele fator está no seu maior nível menos a soma das

respostas nas quais aquele fator está no seu menor nível.

Ex: $g_A = (a+ab+ac+abc+ad+abd+acd+abcd) -$
 $- ((1)+b+c+bc+d+bd+cd+bcd)$
 para $n = 4$ fatores

3.3.2.2 - Verificação da Significância dos Efeitos Principais e Interações

Procedimento:

- 1 - Escolha de α , o nível de significância.
- 2 - Se não há estimativa disponível da variação devido ao erro experimental, encontrar a soma dos quadrados dos g 's correspondente a interações de três ou mais fatores.

Ex: $g_{ABC}^2 + g_{ABD}^2 + g_{ACD}^2 + g_{BCD}^2 + g_{ABCD}^2$
 para $n = 4$ fatores

- 3 - Obter s^2 , dividir a soma dos quadrados obtidos no passo (2) por $2^n \nu$, onde ν é o número de interações incluídas. Em um 2^n fatorial, o número de interações de terceira ordem e ordens superiores será:

$$\nu = 2^n - (n^2 + n + 2)/2$$

Se uma estimativa independente da variação devido ao erro experimental é disponível, usar este s^2 .

- 4 - Procurar $t_{1-\alpha/2}$ para ν graus de liberdade na tabela 3.3.

Se interações de ordens maiores são usadas obter s^2 , ν é o número de interações incluídas.

Se uma estimativa independente de s^2 é usada, ν é o grau de liberdade associada com esta estimativa.

5 - Calcular $w = (2^n)^{1/2} t_{1-\alpha/2}^s$

6 - Para qualquer efeito principal ou interação X, se o valor absoluto de g_X é maior do que w, concluímos que X é diferente de zero, isto é, se $|g_A| > w$, conclui-se que o efeito A é diferente de zero. Caso contrário, não há razão para acreditar que X é diferente de zero.

3.4 - Experimentos Fatoriais Fracionais (cada fator a 2 níveis)

3.4.1 - Os Planejamentos Fatoriais Fracionais

Se há muitos fatores, um experimento fatorial completo, requerendo todas as possíveis combinações dos níveis dos fatores, envolve um grande número de testes. Isto é verdadeiro até quando apenas dois níveis de cada fator estão sendo investigados. Em tais casos, o experimento fatorial completo pode sobrecarregar as facilidades disponíveis. Em outras situações, ele pode não ser prático para planejar o programa experimental todo antecipadamente, e podemos desejar conduzir experimentos um pouco menores, para servir como um guia para trabalhos futuros.

É possível que o conjunto completo de experimentos possa fornecer mais informações ou precisão do que é necessário para o propósito em execução.

Nestes casos, é útil ter um planejamento que requer testes menores do que o experimento fatorial completo. Desenvolvimentos recentes em estatística têm considerado o problema do planejamento de experimentos multifatores que requer medidas somente de uma fração do número total das possíveis combinações.

A "fração" é um subconjunto cuidadosamente ordenado, de todas as combinações possíveis; sua análise é relati-

vamente direta; e o uso de um fatorial fracional não evita a possibilidade do acabamento mais tarde de todo o experimento fatorial.

Nas figuras 3.2, 3.3 e 3.4, as letras A,B,C,D,E,F e G representam os sete fatores a serem investigados, e os subscritos zero e um denotam os dois níveis alternativos de cada fator. As 128 ($= 2^7$) condições experimentais possíveis são representadas pelas 128 células da figura 3.2. Os quadrados sombreados representam aquelas combinações experimentais a serem investigadas se o experimentador desejar medir somente metade das 128 combinações possíveis. Da mesma maneira, as células sombreadas nas figuras 3.3 e 3.4 ilustram planejamentos requerendo somente 32 e 16 medidas, respectivamente, ao invés de todo o conjunto de 128.

Experimentos fatoriais fracionais obviamente não podem produzir tantas informações quanto o fatorial completo. Economia é obtida no custo assumindo que certas interações entre os fatores são desprezíveis. Alguns dos fracionais mais extensos (p.e., a metade replicada mostrada na figura 3.2) requer somente que interações de terceira ordem (e maiores) são assumidas desprezíveis, e esta suposição não é incomum. Entretanto, o planejamento chamado de um-oitavo das combinações possíveis, como mostrado na figura 3.4, pode somente ser usado para calcular os efeitos principais de cada um dos sete fatores, e não permitirá avaliar interações de quaisquer dois fatores.

Em um experimento fatorial completo nós temos 2^n testes. Na análise de um fatorial completo, nós temos "n" efeitos principais, $2^n - n - 1$ efeitos de interação e um efeito global médio. Os 2^n testes podem ser usados para dar estimativas independentes dos 2^n efeitos. Em um fatorial fracional (dito a fração $1/2^b$) haverá somente 2^{n-b} testes e, portanto, 2^{n-b} estimativas independentes. Em projetos de planejamentos fatoriais (isto é, na seleção de um subconjunto ótimo das 2^n combinações totais), a meta é manter cada uma das 2^{n-b} esti-

mativas tão "claras" quanto possível, isto é, manter as estimativas dos efeitos principais e se possível interações de segunda ordem livres de perturbações umas com as outras.

Se planejamos testar quer certos ou não que os efeitos são significativos, devemos ter uma estimativa da variação devido ao erro experimental o qual é independente das estimativas dos efeitos. Ver ítem 3.2.2.

		A ₀								A ₁								
		B ₀				B ₁				B ₀				B ₁				
		C ₀		C ₁														
		D ₀	D ₁															
E ₀	F ₀	G ₀																
		G ₁																
	F ₁	G ₀																
		G ₁																
E ₁	F ₀	G ₀																
		G ₁																
	F ₁	G ₀																
		G ₁																

Fig. 3.2 - Uma metade de um fatorial 2^7 .

		A ₀								A ₁									
		B ₀				B ₁				B ₀				B ₁					
		C ₀		C ₁															
		D ₀	D ₁																
E ₀	F ₀	G ₀																	
		G ₁																	
	F ₁	G ₀																	
		G ₁																	
E ₁	F ₀	G ₀																	
		G ₁																	
	F ₁	G ₀																	
		G ₁																	

Fig. 3.3 - Um quarto de um fatorial 2^7 .

		A ₀								A ₁							
		B ₀				B ₁				B ₀				B ₁			
		C ₀		C ₁													
		D ₀	D ₁														
E ₀	F ₀	G ₀															
		G ₁															
	F ₁	G ₀															
		G ₁															
E ₁	F ₀	G ₀															
		G ₁															
	F ₁	G ₀															
		G ₁															

Fig. 3.4 - Um oitavo de um fatorial 2^7 .

A tabela 3.2 fornece alguns planejamentos fatoriais fracionais úteis de dois níveis, junto com os efeitos a serem estimados (assumindo que termos de interação de terceira ordem e ordens maiores são desprezíveis). As combinações de testes devem ser alocadas aleatoriamente ao material experimental.

3.4.2 - Análise

3.4.2.1 - Estimativas dos Efeitos Principais e Interações

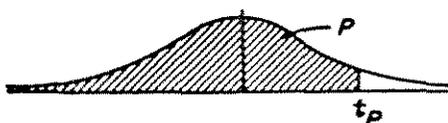
Nós usamos o procedimento Yates descrito no item 3.3.2.1, trocando n por n' onde $n' = n - b$ para o fatorial fracionário particular usado (ver tabela 3.2). Em outras palavras, fazer uma tabela com $n'+2$ colunas. Na coluna 1 da tabela Yates, listar as combinações de testes na ordem dada pelo planejamento da tabela 3.2. A última coluna da tabela Yates (coluna $n'+2$) dará os g 's correspondentes aos efeitos, na ordem listada na coluna "efeitos estimados" da tabela 3.2. Para obter as estimativas dos efeitos principais e interações, dividir cada g por $2^{n'-1}$.

TABELA 3.2
ALGUNS PLANEJAMENTOS FATORIAIS FRACIONAIS

PLANEJAMENTOS	COMBINAÇÕES DE TESTES	EFEITOS ESTIMADOS
PLAN. 1: Três fatores (n=3) 1/2 replicação (b=1) 4 observações	(1) ac bc ab	T A-BC B-AC -C+AB
PLAN. 2: Quatro fatores (n=4) 1/2 replicação (b=1) 8 observações	(1) ad bd ab cd ac bc abcd	T A B AB+CD C AC+BD BC+AD D
PLAN. 3: Cinco fatores (n=5) 1/2 replicação (b=1) 16 observações	(1) ae be ab ce ac bc abce de ad bd abde cd acde bcde abcd	T A B AB C AC BC -DE D AD BD -CE CD -BE -AE -E
PLAN. 4: Cinco fatores (n=5) 1/4 replicação (b=2) 8 observações	(1) ad bde abe cde ace bc abcd	T A-DE B-CE AB+CD C-BE AC+BD -E+BC+AD D-AE
PLAN. 5: Seis fatores (n=6) 1/4 replicação (b=2) 16 observações	(1) ae bef abf cef acf bc abce df adef bde abd cde acd bcd abcdef	T A B AB+CE C AC+BE BC+AE+DF E D AD+EF BD+CF * CD+BF * F AF+DE
PLAN. 6: Seis fatores (n=6) 1/8 replicação (b=3) 8 observações	(1) adf bde abef cdef ace bcf abcd	T A-DE-CF B-CE-DF AB+CD+EF C-AF-BE -F+AC+BD -E+AD+BC D-AE-EF

* Para ser usado em nossa estimativa da variação devida ao erro experimental

TABELA 3.3
PONTOS PERCENTUAIS DA DISTRIBUIÇÃO t



df	$t_{.80}$	$t_{.70}$	$t_{.60}$	$t_{.50}$	$t_{.40}$	$t_{.30}$	$t_{.25}$	$t_{.20}$	$t_{.10}$
1	.325	.727	1.376	3.078	6.314	12.706	31.821	63.657	
2	.289	.617	1.061	1.886	2.920	4.303	6.965	9.925	
3	.277	.584	.978	1.638	2.353	3.182	4.541	5.841	
4	.271	.569	.941	1.533	2.132	2.776	3.747	4.604	
5	.267	.559	.920	1.476	2.015	2.571	3.365	4.032	
6	.265	.553	.906	1.440	1.943	2.447	3.143	3.707	
7	.263	.549	.896	1.415	1.895	2.365	2.998	3.499	
8	.262	.546	.889	1.397	1.860	2.306	2.896	3.355	
9	.261	.543	.883	1.383	1.833	2.262	2.821	3.250	
10	.260	.542	.879	1.372	1.812	2.228	2.764	3.169	
11	.260	.540	.876	1.363	1.796	2.201	2.718	3.106	
12	.259	.539	.873	1.356	1.782	2.179	2.681	3.055	
13	.259	.538	.870	1.350	1.771	2.160	2.650	3.012	
14	.258	.537	.868	1.345	1.761	2.145	2.624	2.977	
15	.258	.536	.866	1.341	1.753	2.131	2.602	2.947	
16	.258	.535	.865	1.337	1.746	2.120	2.583	2.921	
17	.257	.534	.863	1.333	1.740	2.110	2.567	2.898	
18	.257	.534	.862	1.330	1.734	2.101	2.552	2.878	
19	.257	.533	.861	1.328	1.729	2.093	2.539	2.861	
20	.257	.533	.860	1.325	1.725	2.086	2.528	2.845	
21	.257	.532	.859	1.323	1.721	2.080	2.518	2.831	
22	.256	.532	.858	1.321	1.717	2.074	2.508	2.819	
23	.256	.532	.858	1.319	1.714	2.069	2.500	2.807	
24	.256	.531	.857	1.318	1.711	2.064	2.492	2.797	
25	.256	.531	.856	1.316	1.708	2.060	2.485	2.787	
26	.256	.531	.856	1.315	1.706	2.056	2.479	2.779	
27	.256	.531	.855	1.314	1.703	2.052	2.473	2.771	
28	.256	.530	.855	1.313	1.701	2.048	2.467	2.763	
29	.256	.530	.854	1.311	1.699	2.045	2.462	2.756	
30	.256	.530	.854	1.310	1.697	2.042	2.457	2.750	
40	.255	.529	.851	1.303	1.684	2.021	2.423	2.704	
60	.254	.527	.848	1.296	1.671	2.000	2.390	2.660	
120	.254	.526	.845	1.289	1.658	1.980	2.358	2.617	
∞	.253	.524	.842	1.282	1.645	1.960	2.326	2.576	

Para planejamentos fatoriais fracionais que não são dados na tabela 3.2, ver Davies⁴⁶ (1954) para o método Yates de análise.

3.4.2.2 - Teste da Significância dos Efeitos Principais e Interações

Antes de usar este procedimento, ler item 3.2.2, e executar os cálculos específicos no item 3.4.2.1.

Procedimento:

- 1 - Escolher α , o nível de significância.
- 2 - Se nenhuma estimativa externa da variação devido ao erro experimental é disponível, checar as linhas na tabela Yates que correspondem a efeitos estimados os quais são esperados ser zero. Calcular a soma dos quadrados dos g's para as linhas checadas.
- 3 - Obter s^2 , dividir a soma dos quadrados obtidos no passo (2) por $2^{n'} \nu$, onde ν é o número de interações incluídas. Se uma estimativa independente da variação devido ao erro experimental é disponível, usar este s^2 .
- 4 - Achar $t_{1-\alpha/2}$ para ν graus de liberdade na tabela 3.3.
- 5 - Calcular: $w = (2^{n'})^{1/2} t_{1-\alpha/2} s$.
- 6 - Para qualquer efeito principal ou interação X, se o valor absoluto de g_X é maior do que w, conclui-se que X é diferente de zero. Por exemplo, se $|g_A| > w$, conclui-se que o efeito A é diferente de zero. Caso contrário, não há razão para acreditar que X é diferente de zero.

3.5 - Planejamento Experimental Utilizado na Adsorção em Fase Líquida

Em nosso experimento, procuramos estudar a influência de seis fatores (variáveis) de processo, na separação dos isômeros "para" e "orto" xileno. Estes fatores foram estudados a dois níveis, e para tal, utilizamos o planejamento fatorial fracional - planejamento 5 - mostrado na tabela 3.2. Como dito anteriormente, utilizando o planejamento fatorial fracional estamos admitindo que não há interações de terceira ordem e ordens superiores entre as variáveis do processo.

Os seis fatores estudados bem como os seus níveis são mostrados nas tabelas 3.4 e 3.5, respectivamente.

Todos os 16 experimentos previstos no planejamento 5 da tabela 3.2 foram realizados 2 vezes de forma aleatória, a fim de verificar a reprodutibilidade dos mesmos, checar a confiabilidade da unidade experimental e determinar os erros experimentais que possam afetar os efeitos dos fatores.

TABELA 3.4

FATORES ESTUDADOS NA ADSORÇÃO
EM FASE LÍQUIDA

(a) Teor de Água no Adsorvente	(A)
(b) Vazão (carga/dessorvente)	(Q)
(c) Concentração da Carga	(C)
(d) Comprimento do Leito	(L)
(e) Tempo de Pulso	(P)
(f) Temperatura	(T)

TABELA 3.5

NÍVEIS DOS FATORES ESTUDADOS

	NÍVEL INFERIOR (-)	NÍVEL SUPERIOR (+)	NÍVEL MÉDIO
(A)	1%	5%	3%
(Q)	1,2 ml/min	6,0 ml/min	3,6 ml/min
(C)	10% p-xil	40% p-xil	25% p-xil
(L)	1 m	3 m	2 m
(P)	3 min	15 min	9 min
(T)	50°C	150°C	100°C

Listaremos abaixo, os 16 experimentos efetuados segundo o planejamento 5 da tabela 3.2.

	a	b	c	d	e	f	
	A	Q	C	L	P	T	
(1)	-	-	-	-	-	-	1
ae	+	-	-	-	+	-	2
bef	-	+	-	-	+	+	3
abf	+	+	-	-	-	+	4
cef	-	-	+	-	+	+	5
acf	+	-	+	-	-	+	6
bc	-	+	+	-	-	-	7
abce	+	+	+	-	+	-	8
df	-	-	-	+	-	+	9
adef	+	-	-	+	+	+	10
bde	-	+	-	+	+	-	11
abd	+	+	-	+	-	-	12
cde	-	-	+	+	+	-	13
acd	+	-	+	+	-	-	14
bcdf	-	+	+	+	-	+	15
abcdef	+	+	+	+	+	+	16

ou de outra forma, colocando os valores dos níveis teremos:

	A	Q	C	L	P	T
1	1%	1.2	10	1	3	50
2	5%	1.2	10	1	15	50
3	1%	6.0	10	1	15	150
4	5%	6.0	10	1	3	150
5	1%	1.2	40	1	15	150
6	5%	1.2	40	1	3	150
7	1%	6.0	40	1	3	50
8	5%	6.0	40	1	15	50
9	1%	1.2	10	3	3	150
10	5%	1.2	10	3	15	150
11	1%	6.0	10	3	15	50
12	5%	6.0	10	3	3	50
13	1%	1.2	40	3	15	50
14	5%	1.2	40	3	3	50
15	1%	6.0	40	3	3	150
16	5%	6.0	40	3	15	150

Além das 16 corridas experimentais listadas acima e efetuadas em duplicata, realizamos também 4 corridas experimentais com os fatores estando em seus níveis médios (tabela 3.5), estas foram realizadas com o objetivo de verificar se a interação entre os fatores é linear ou não.

Os resultados deste planejamento bem como outros resultados desta pesquisa são mostrados no capítulo 5.

CAPÍTULO 4

ESTUDO EXPERIMENTAL

As determinações experimentais efetuadas no desenvolvimento da pesquisa visaram verificar a possibilidade de separação do p-xileno por adsorção, estudar a influência das principais variáveis de processo e estabelecer uma metodologia experimental para estudo de processos de separação por adsorção em fase líquida.

4.1 - Metodologia Experimental

Para a execução do trabalho experimental, foram necessários a montagem de duas unidades de bancada, a unidade de adsorção propriamente dita, baseada em informações de Carrà et alli (1982)⁴⁷, e a unidade destinada a determinar o conteúdo de água em adsorventes, sendo esta última também usada para preparar adsorventes com teores de água previamente estabelecidos.

Foi desenvolvido o método cromatográfico para análise de carga e efluentes da unidade experimental e o estabelecimento de testes e critérios de avaliação do adsorvente quando submetido a diferentes condições operacionais.

Em todas as corridas experimentais realizadas, usou-se o teste pulso, cujo procedimento operacional é descrito no apêndice I. Neste teste, faz-se escoar o dessorvente ao longo do leito, que contém adsorvente, até que se atinja o equilíbrio. Nesse momento, injeta-se um pulso da mistura a ser separada, a qual contém um diluente parafínico que não é adsorvido.

Depois de efetuado o pulso de carga de duração predefinida, volta-se a escoar o dessorvente, e após algum tempo da injeção de carga, o diluente e os componentes aromáticos da carga vão eluindo, como numa coluna cromatográfica, enquanto se fazem amostragens periódicas do efluente da unidade.

As amostras retiradas da unidade de adsorção foram analisadas por cromatografia gasosa, conforme descrito no

apêndice II. Cada amostra retirada constitui um ponto experimental das curvas $c(t)$ versus t obtidas na saída do leito, quando na entrada se efetua um pulso de carga.

De modo a avaliar o desempenho do adsorvente, quando submetido a um teste pulso, foram usados três critérios distintos: determinação de seletividade, de recuperação e produção, estando estes critérios descritos no capítulo 5.

4.2 - Corridas Experimentais

As corridas experimentais realizadas durante a pesquisa visaram a estabelecer as condições de processo que propiciassem um melhor desempenho do adsorvente na separação do p-xileno.

Foram consideradas como variáveis mais importantes o teor de água no adsorvente, a concentração do p-xileno na carga, a temperatura do leito de adsorção, o comprimento do leito, o pulso (quantidade injetada de carga) e a vazão de carga e dessorvente.

A pressão não é considerada uma variável importante no processo, desde que seja suficiente para manter o sistema em fase líquida.

Em todos os testes experimentais realizados a pressão de operação foi de 9,0 bar, o leito de adsorção mediu 0,75 cm de diâmetro interno, as vazões de carga e dessorvente foram as mesmas, o diluente utilizado na carga foi n-heptano à uma concentração de 50% em peso e o dessorvente é o tolueno. As especificações das cargas, dessorvente e substâncias utilizadas neste trabalho são apresentadas no apêndice III.

O adsorvente empregado é um zeolito tipo X cujos íons Na^+ foram trocados por Ba^{++} e K^+ e cujas características químicas e físicas são mostradas no apêndice IV.

Em cada teste pulso foram coletadas cerca de 20 a 45 amostras. Cada amostra é analisada de duas a três vezes por cromatografia, dependendo da repetibilidade obtida na análise.

Todos os valores apresentados neste trabalho para as concentrações de carga e efluentes são valores médios de análise.

4.3 - Unidade Experimental de Adsorção

4.3.1 - Descrição Geral

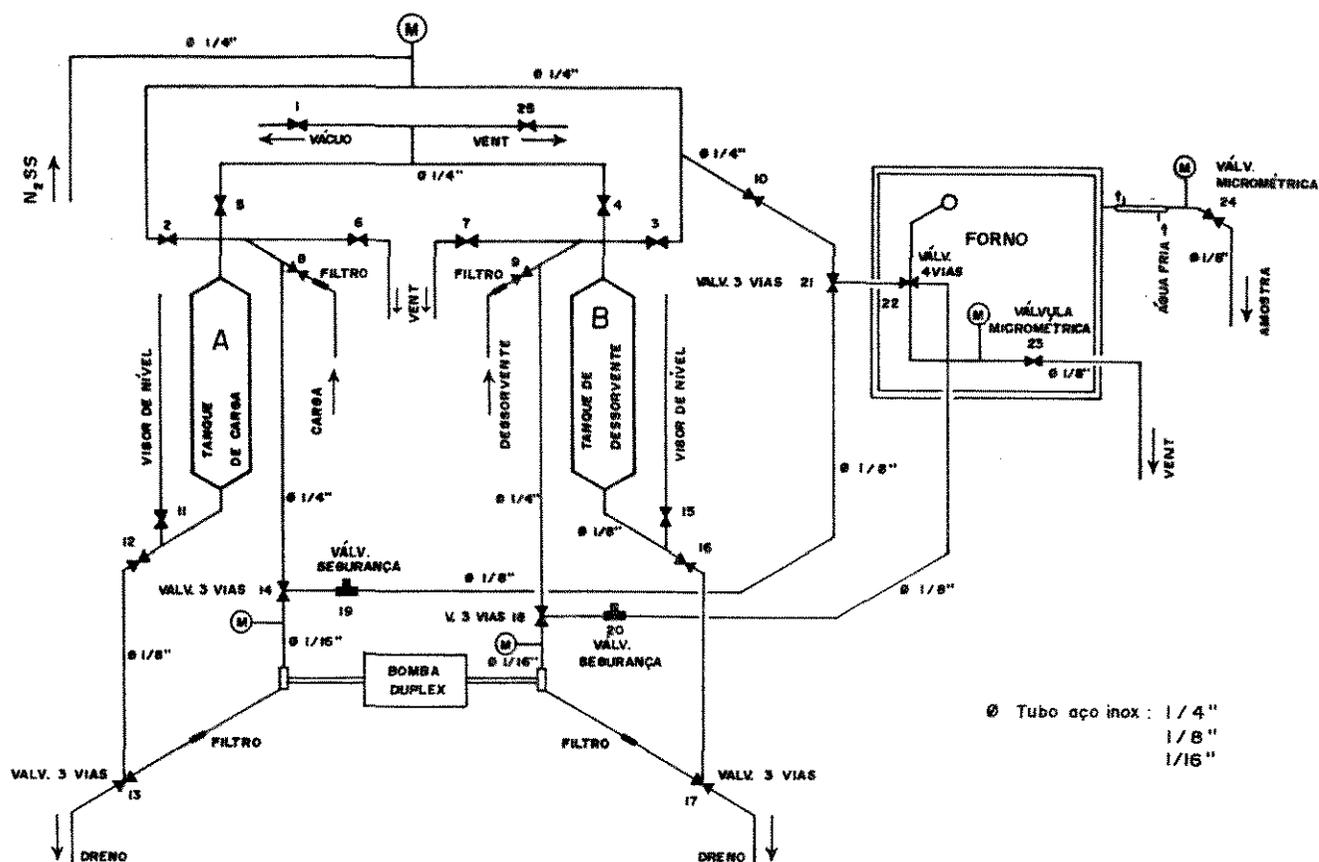
A unidade consiste, basicamente, em um leito de adsorvente com controle de temperatura e um sistema de alimentação de carga e dessorvente (fig. 4.1).

O leito de adsorção foi instalado no forno de um cromatógrafo VARIAN modelo 2740 para utilizar a programação linear de temperatura, o controle de temperatura do injetor para o preaquecimento da carga e principalmente para garantir a uniformidade de temperatura no leito.

As temperaturas na entrada e saída do leito bem como as do injetor e interior do forno foram medidas por termopares tipo J e indicadas em um multímetro eletrônico digital marca ECB - Equipamentos Científicos do Brasil, modelo MDM-220 com seletor para seis canais, sendo quatro ligados aos termopares acima referenciados.

A bomba utilizada é uma "MINIPUMP" da marca Milton Roy Company, modelo 2396-89, duplex, a qual bombeia concomitantemente carga e dessorvente.

A vazão da bomba - lado carga e lado dessorvente - é ajustada segundo as curvas de calibração (figs. 4.2 e 4.3) e a pressão é controlada através de uma válvula micrométrica colocada na saída do leito de adsorção (válvula 24).



Ø Tubo aço inox : 1/4"
1/8"
1/16"

Fig. 4.1 - Unidade de Bancada de Teste de Adsorção.

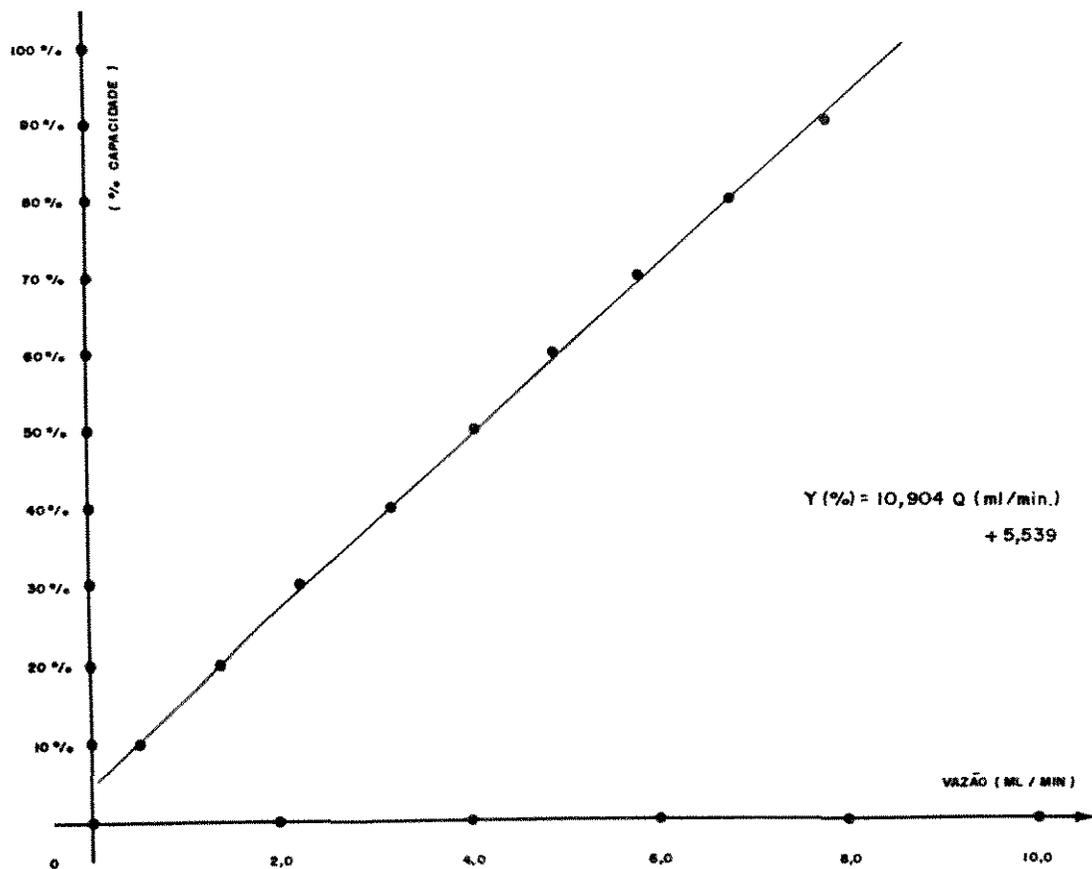


Fig. 4.2 - Curva de Calibração da Bomba - Lado Carga.

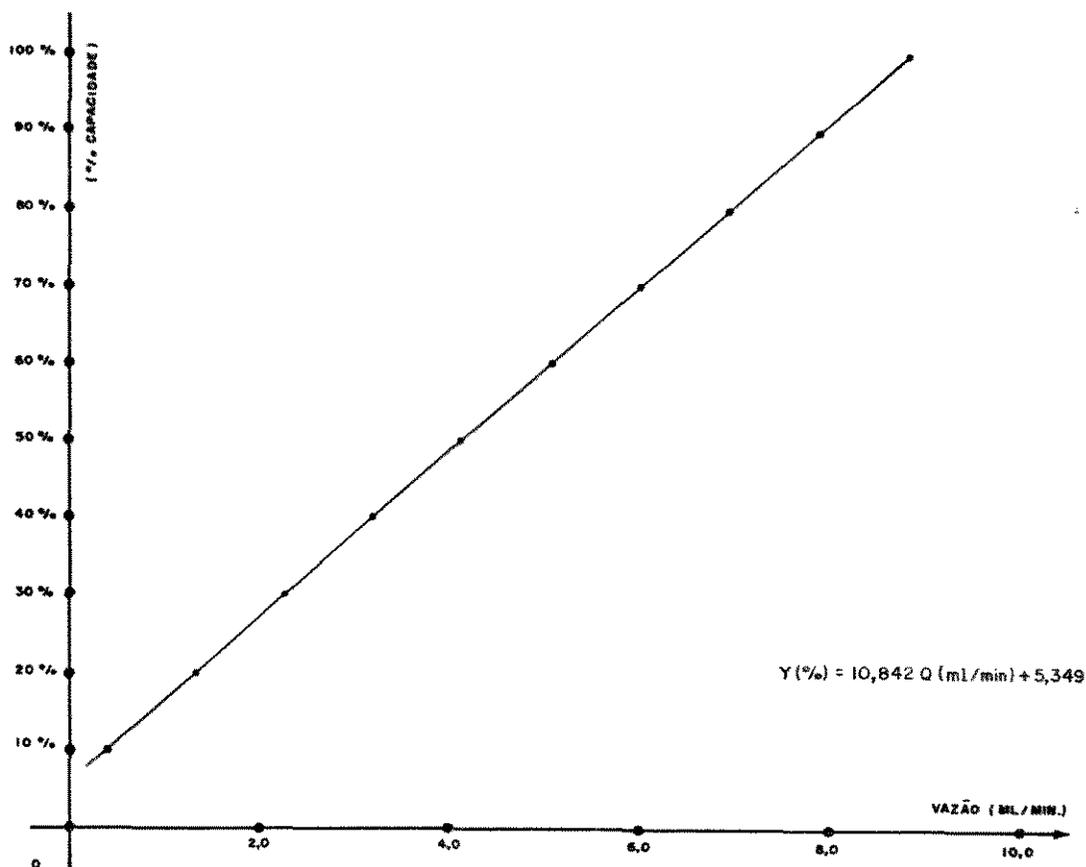


Fig. 4.3 - Curva de Calibração da Bomba - Lado Dessorvente.

O procedimento de pré-operação da unidade de adsorção está descrito no apêndice I.

4.4 - Unidade de Tratamento Térmico

4.4.1 - Descrição dos Equipamentos

A unidade de tratamento térmico foi construída com o objetivo de determinar o teor de água em adsorventes virgens e em presença de hidrocarbonetos, além de preparar adsorventes com teores de água estabelecidos pelas corridas experimentais, porque a seletividade do adsorvente é função do teor de água.

A unidade em questão é mostrada na figura 4.4 e seus componentes detalhados a seguir:

- Fornalha - marca Research Inc., modelo R.I. Con-

trols, apresenta interior espelhado, sendo seu aquecimento feito por lâmpadas de quartzo e possuindo sistema de resfriamento com água.

- TIC - marca ECS, modelo 678.01.1.2, é usado para controle do aquecimento da coluna, comandada por um termopar do tipo J, instalado dentro da fornalha próximo à célula de vidro.

- Indicador digital de temperatura - marca Arotec, modelo tipo J, é usado para indicações da temperatura no interior da célula de vidro, com três canais ligados a três termopares do tipo J, sendo eles TP1 (superior), TP2 (central) e TP3 (inferior).

- Válvula reguladora de pressão - marca White Martins, modelo SS-W, controla a pressão de entrada do nitrogênio superseco usado para a remoção de água do adsorvente.

- Filtro - confeccionado com peneira molecular 4Å, é usado para reter qualquer umidade que entraria no sistema.

- Manômetro - marca Willy, com faixa de pressão de 0 a 2 kgf/cm², é usado para ajustar a pressão de entrada na célula de vidro.

- Célula de vidro - confeccionada em vidro pyrex, é usada como leito do adsorvente a ser tratado - capacidade de 250 ml.

- Traps - confeccionados em vidro pyrex, são colocados em série e usados para condensar e reter a água.

- Cuba de vidro - na primeira cuba é colocada água; na segunda, uma mistura de gelo e água.

- Válvula micrométrica - marca Whitey, é usada para ajuste de vazão do nitrogênio superseco.

- Bolhômetro - usado para medir a vazão do gás por meio da velocidade de deslocamento de uma bolha de ar formada em um detergente contido em seu interior.

- Válvula de segurança - instalada na entrada da célula de vidro e ajustada para abrir a pressões superiores a $1,5 \text{ kgf/cm}^2$.

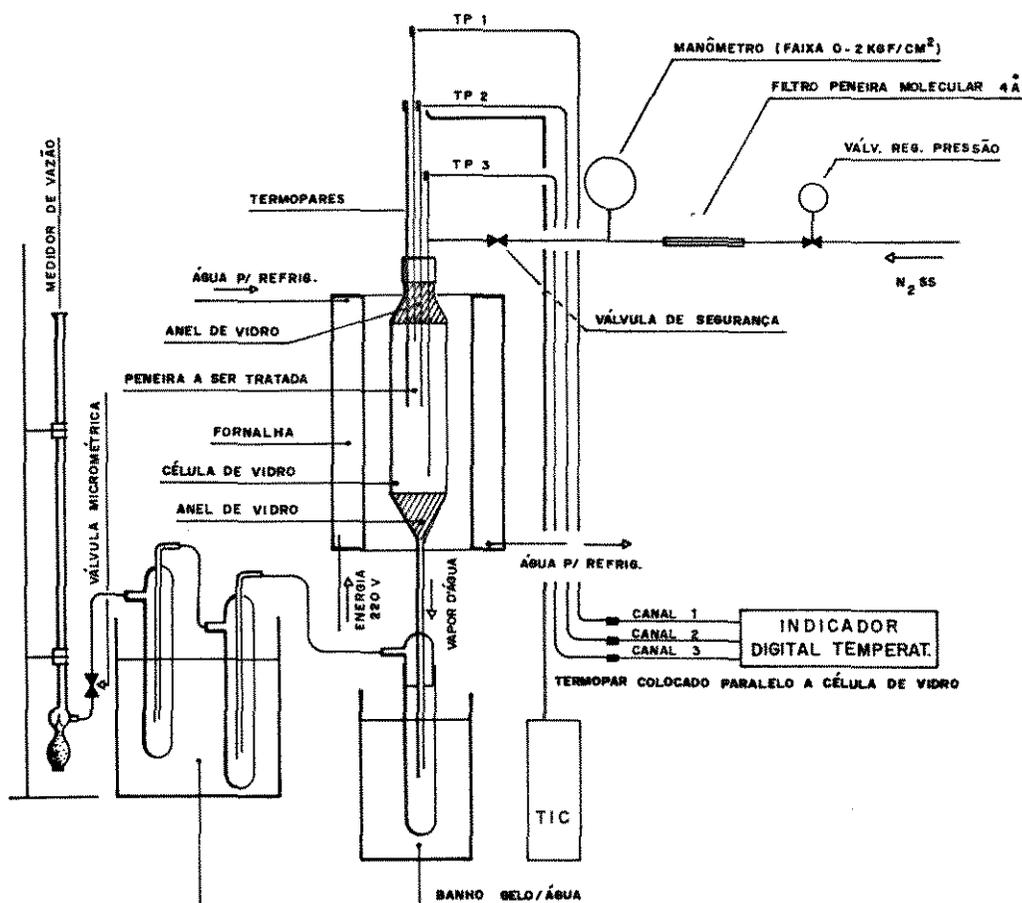


Fig. 4.4 - Unidade de Tratamento Térmico.

No apêndice V encontram-se a descrição operacional da unidade de tratamento térmico, bem como a curva e a equação do teor de água no adsorvente versus temperatura, obtidas por meio desta unidade.

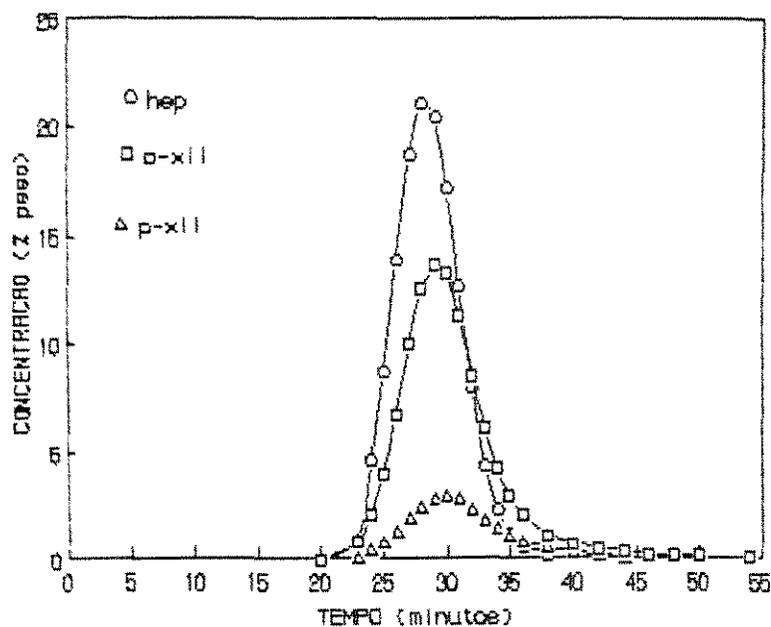
CAPÍTULO 5

RESULTADOS E ANÁLISE DOS RESULTADOS

5.1 - Resultados Experimentais

As corridas experimentais executadas de acordo com o planejamento de experimentos descrito no capítulo 3, encontram-se ilustradas a seguir por meio das curvas de concentração (% peso) versus tempo (minutos) as quais, foram obtidas por análises cromatográficas do efluente do leito adsorvedor. São elas:

CORRIDA 1 - TESTE 1



CORRIDA 1 - TESTE 2

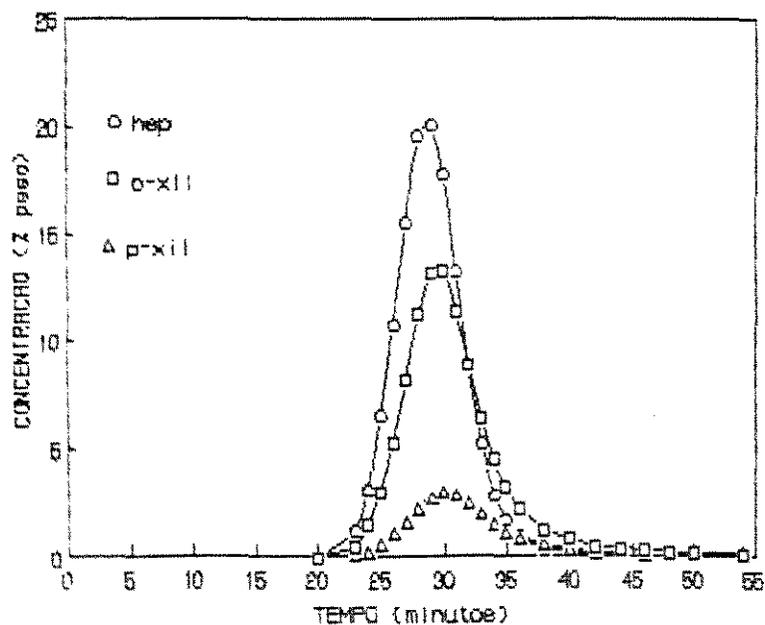
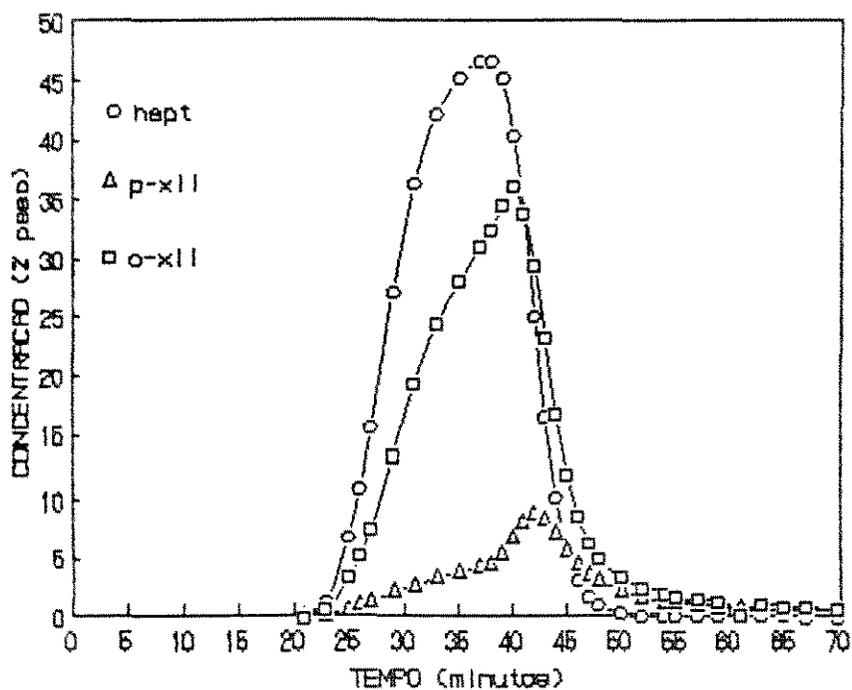


Fig. 5.1 - Corrida 1 - Testes 1 e 2, onde:
 A = 1%, Q = 1,2 ml/min, C = 10%
 L = 1 m, P = 3 min, T = 50°C.

CORRIDA 2 - TESTE 1



CORRIDA 2 - TESTE 2

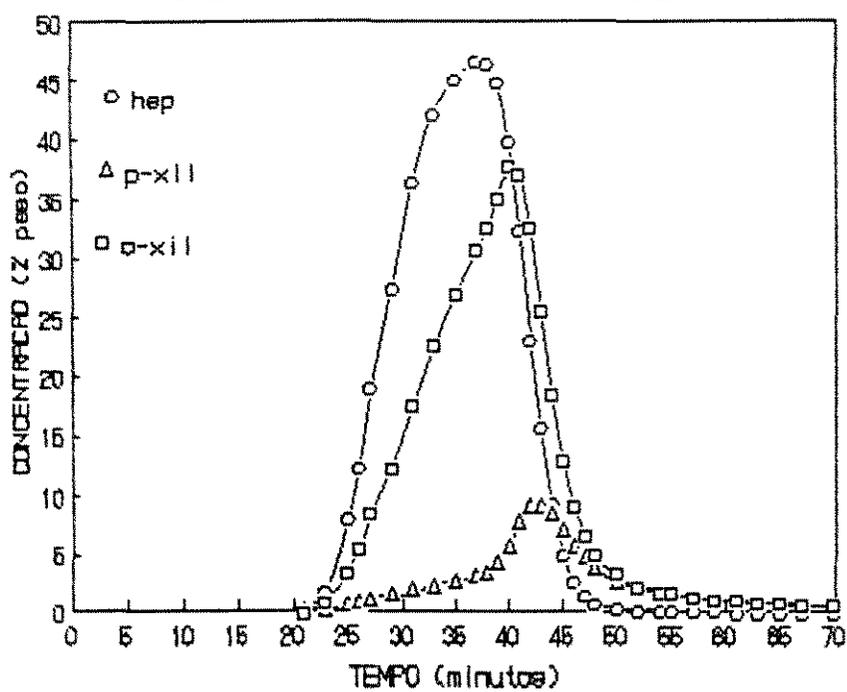
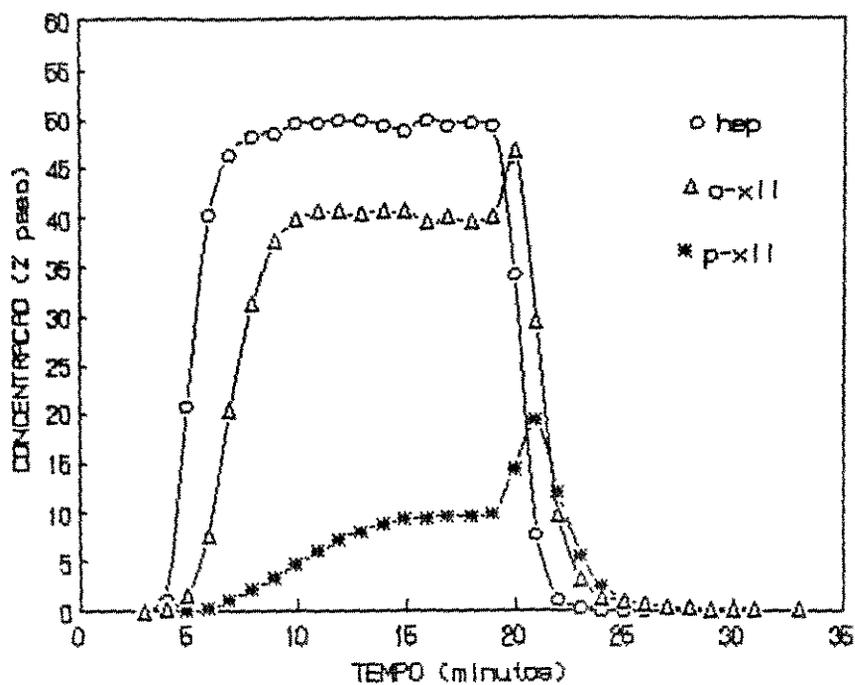


Fig. 5.2 - Corrida 2 - Testes 1 e 2, onde:
 A = 5%, Q = 1,2 ml/min, C = 10%
 L = 1 m, P = 15 min, T = 50°C.

CORRIDA 3 - TESTE 1



CORRIDA 3 - TESTE 2

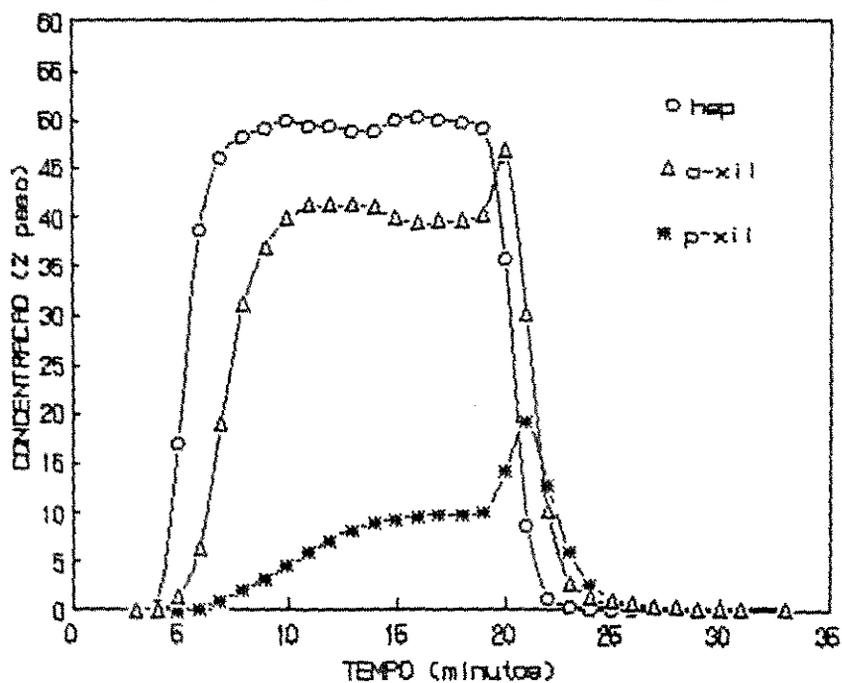
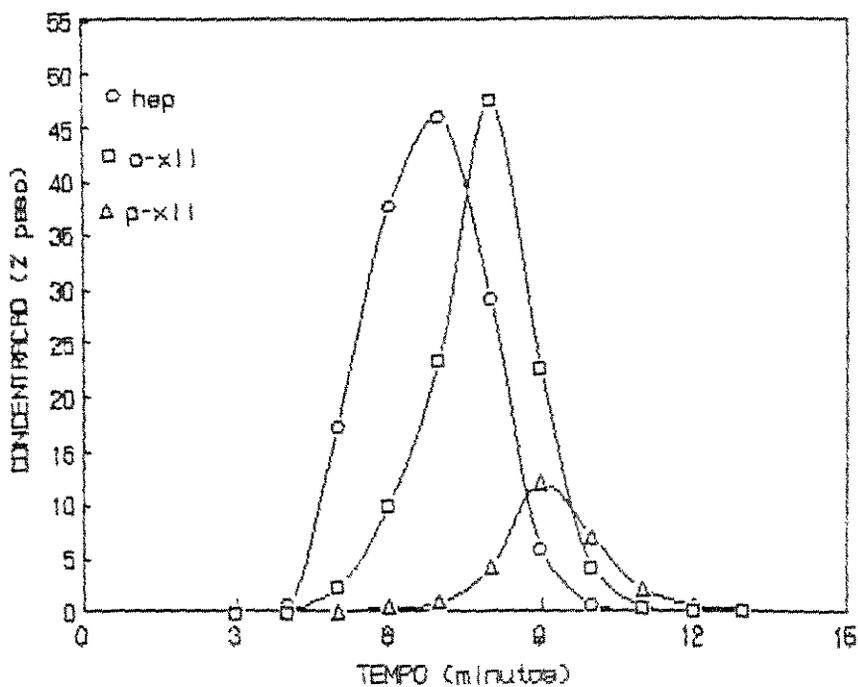


Fig. 5.3 - Corrida 3 - Testes 1 e 2, onde:
 A = 1%, Q = 6 ml/min, C = 10%
 L = 1 m, P = 15 min, T = 150°C.

CORRIDA 4 - TESTE 1



CORRIDA 4 - TESTE 2

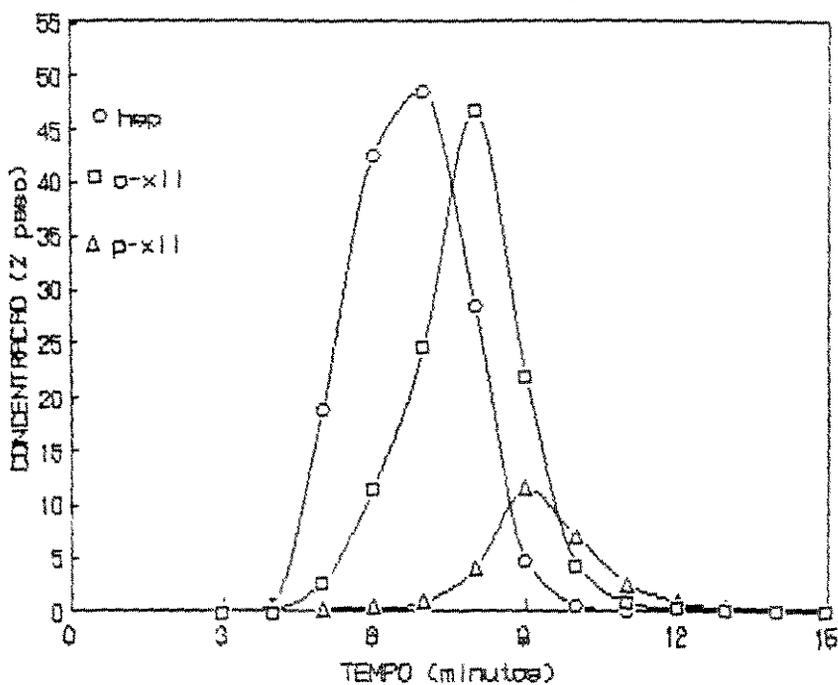
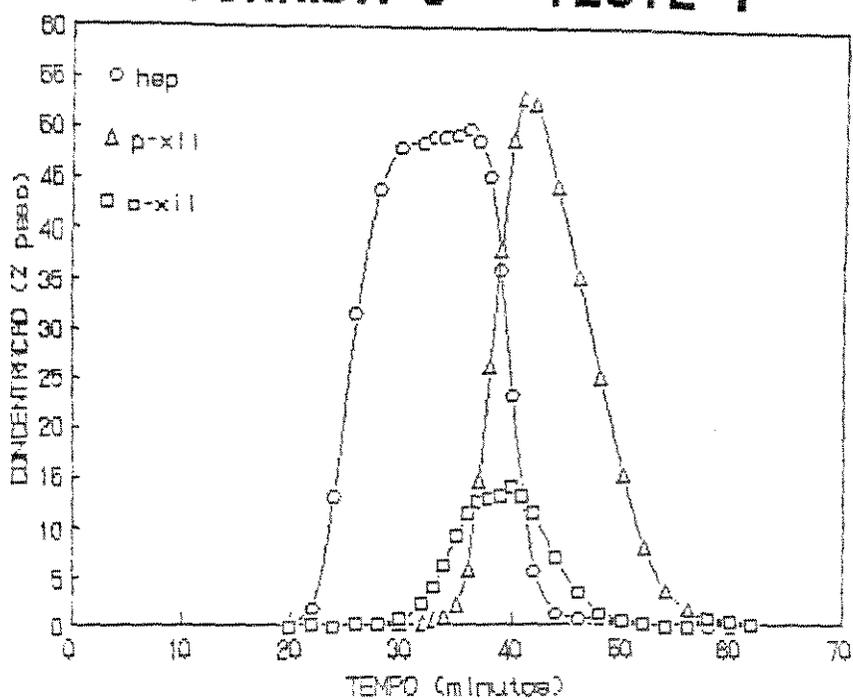


Fig. 5.4 - Corrida 4 - Testes 1 e 2, onde:
 A = 5%, Q = 6 ml/min, C = 10%
 L = 1 m, P = 3 min, T = 150°C.

CORRIDA 5 - TESTE 1



CORRIDA 5 - TESTE 2

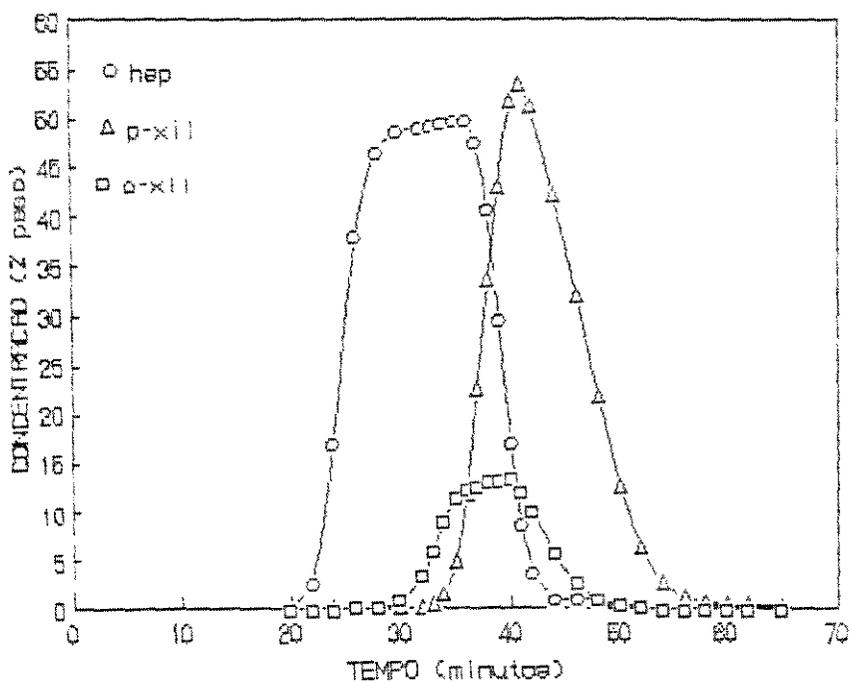
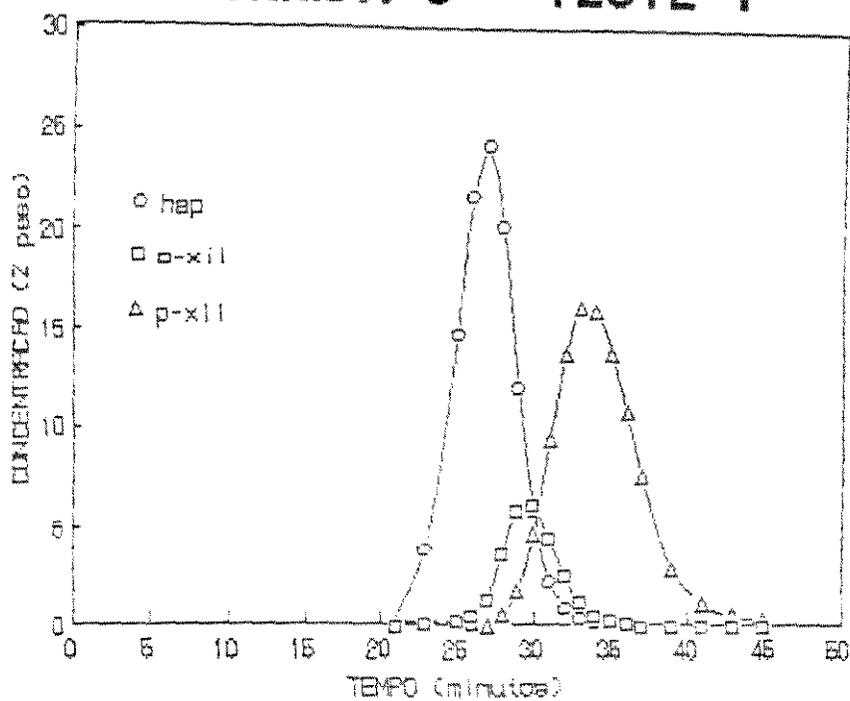


Fig. 5.5 - Corrida 5 - Testes 1 e 2, onde:
 A = 1%, Q = 1,2 ml/min, C = 40%
 L = 1 m, P = 15 min, T = 150°C.

CORRIDA 6 - TESTE 1



CORRIDA 6 - TESTE 2

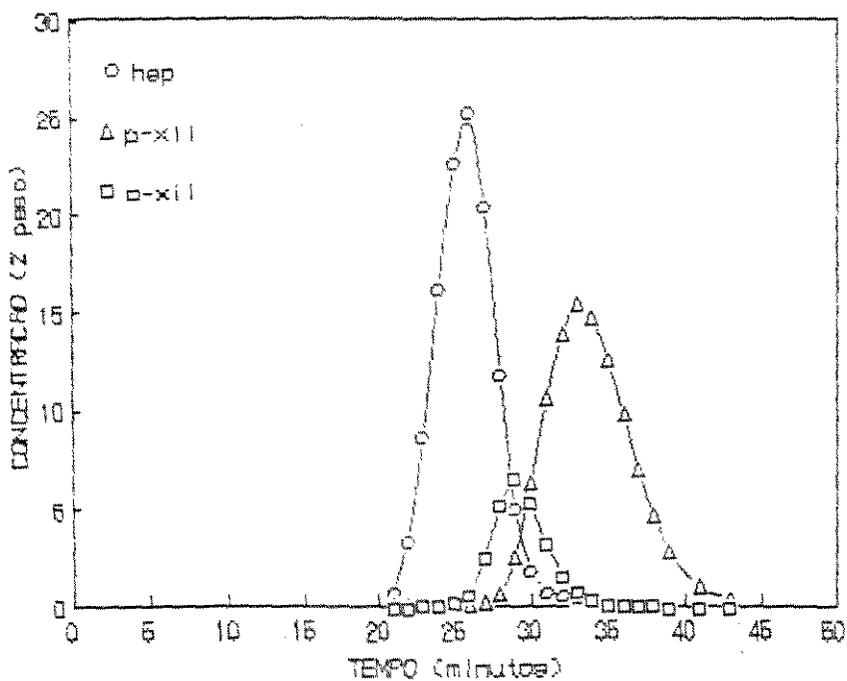
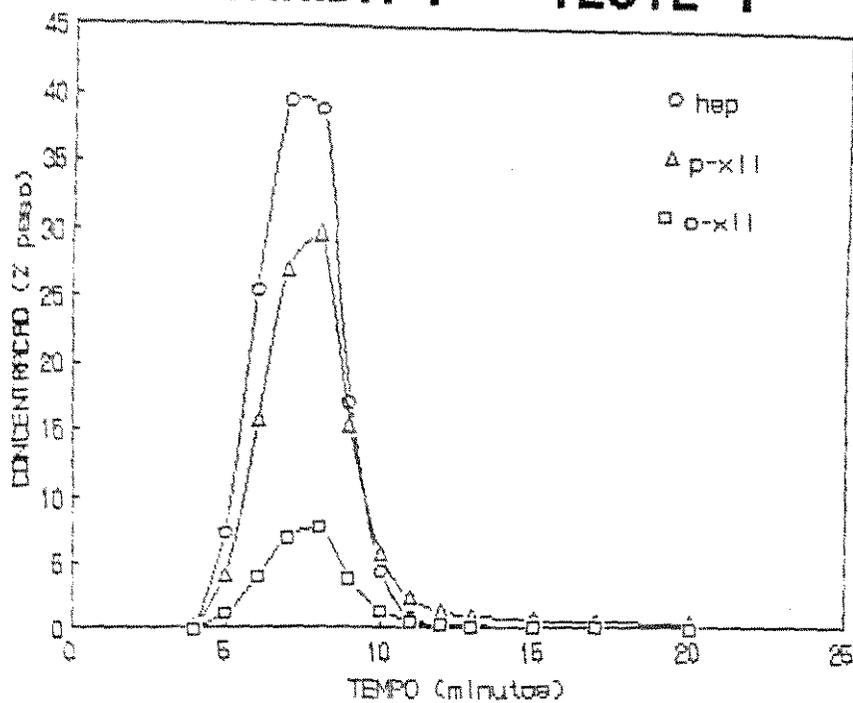


Fig. 5.6 - Corrida 6 - Testes 1 e 2, onde:
 A = 5%, Q = 1,2 ml/min, C = 40%
 L = 1 m, P = 3 min, T = 150°C.

CORRIDA 7 - TESTE 1



CORRIDA 7 - TESTE 2

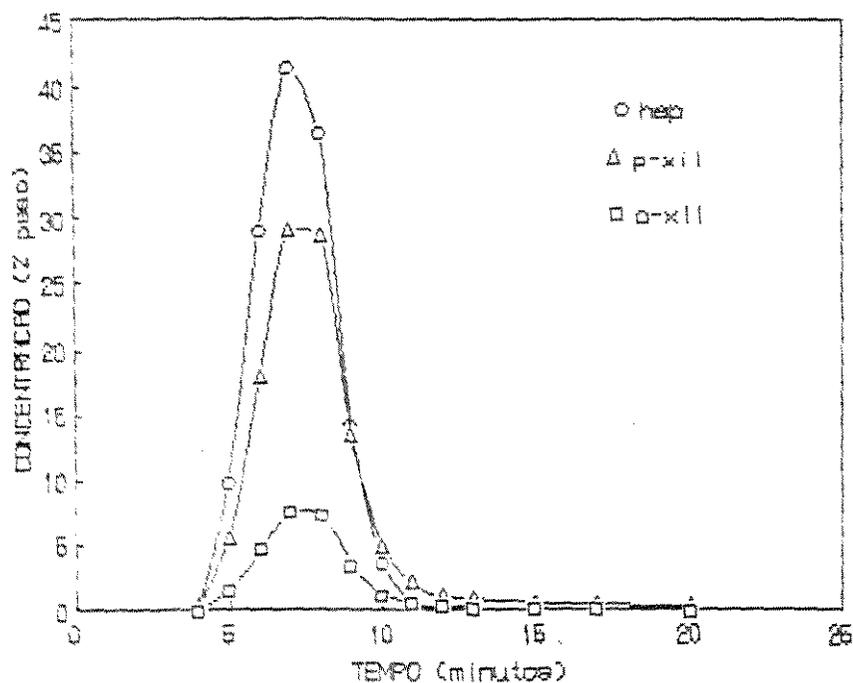
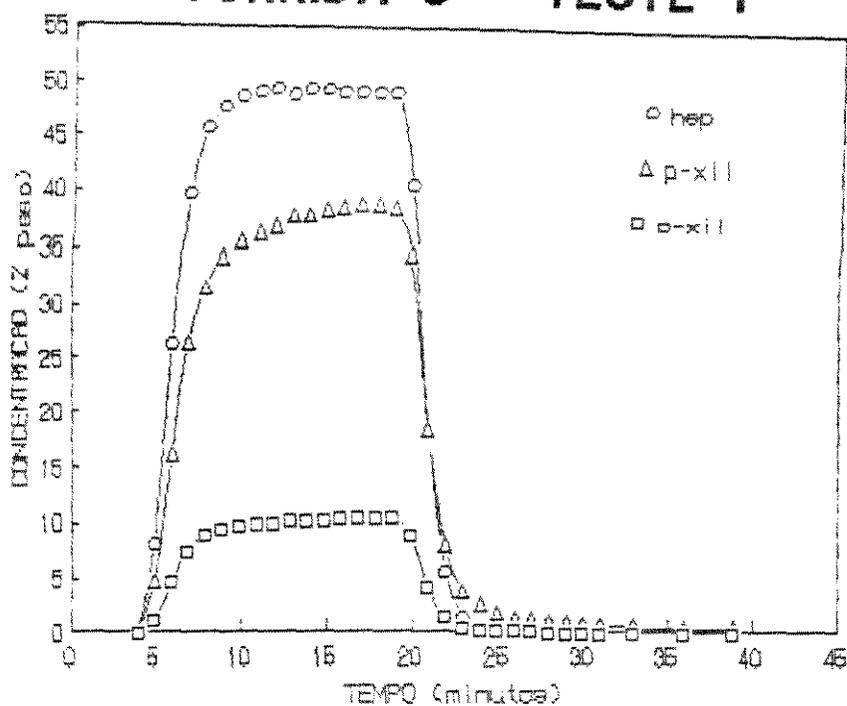


Fig. 5.7 - Corrida 7 - Testes 1 e 2, onde:
 A = 1%, Q = 6 ml/min, C = 40%
 L = 1 m, P = 3 min, T = 50°C.

CORRIDA 8 - TESTE 1



CORRIDA 8 - TESTE 2

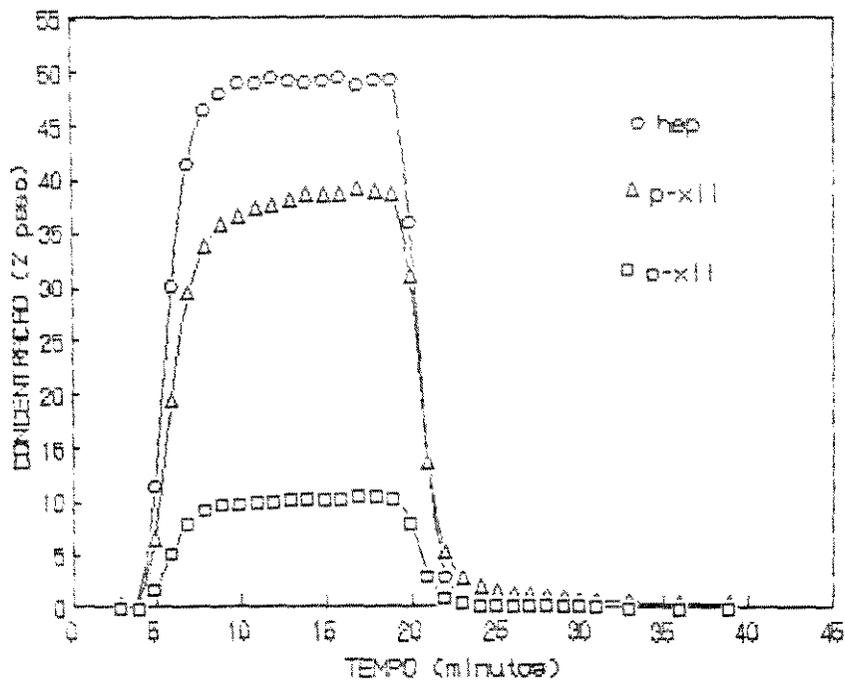


Fig. 5.8 - Corrida 8 - Testes 1 e 2, onde:

A = 5%, Q = 6 ml/min, C = 40%

L = 1 m, P = 15 min, T = 50°C.

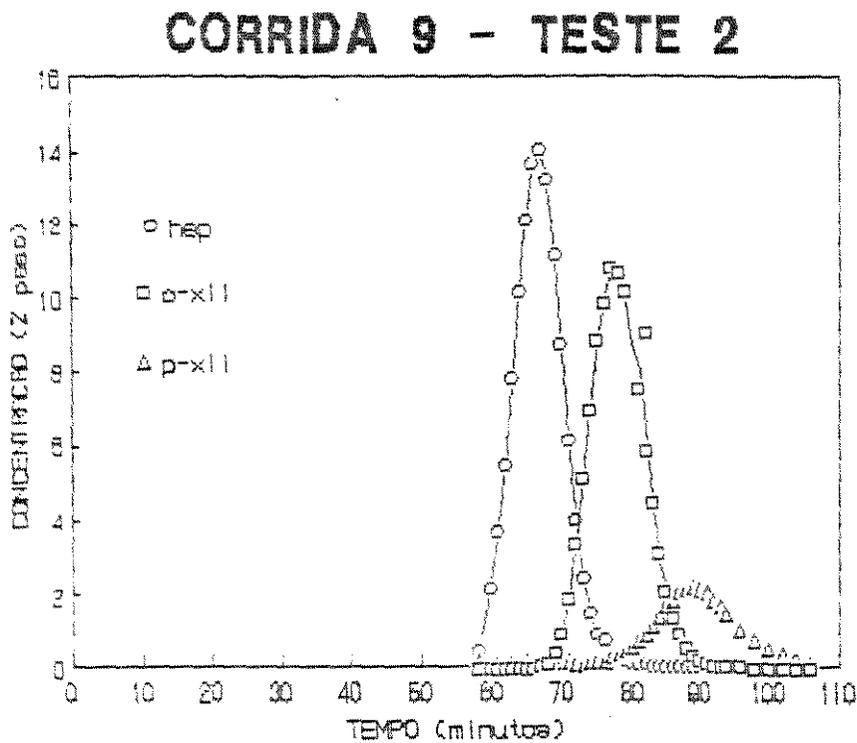
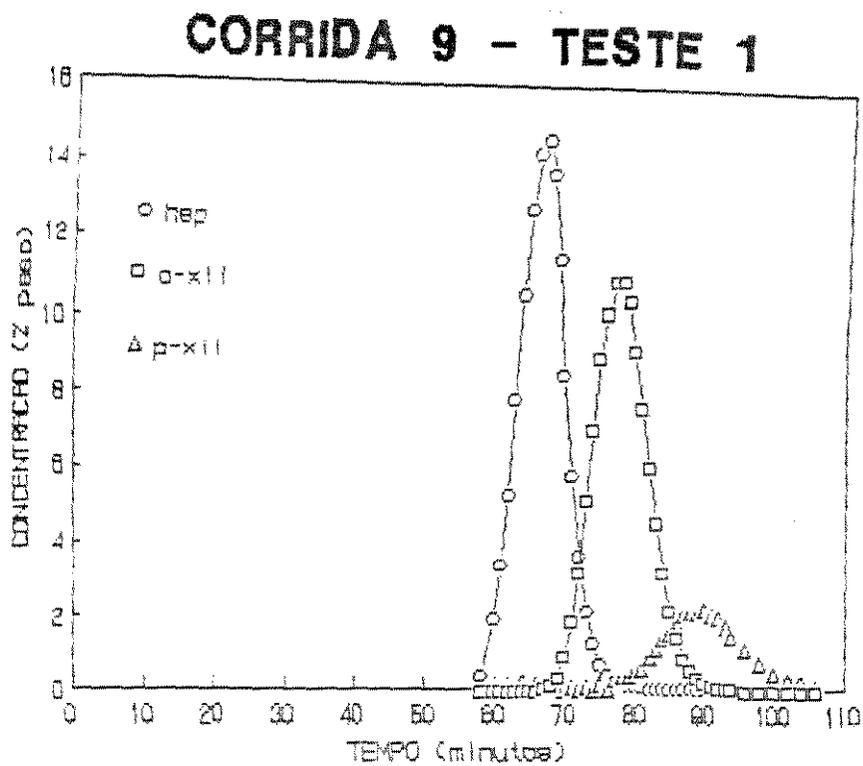
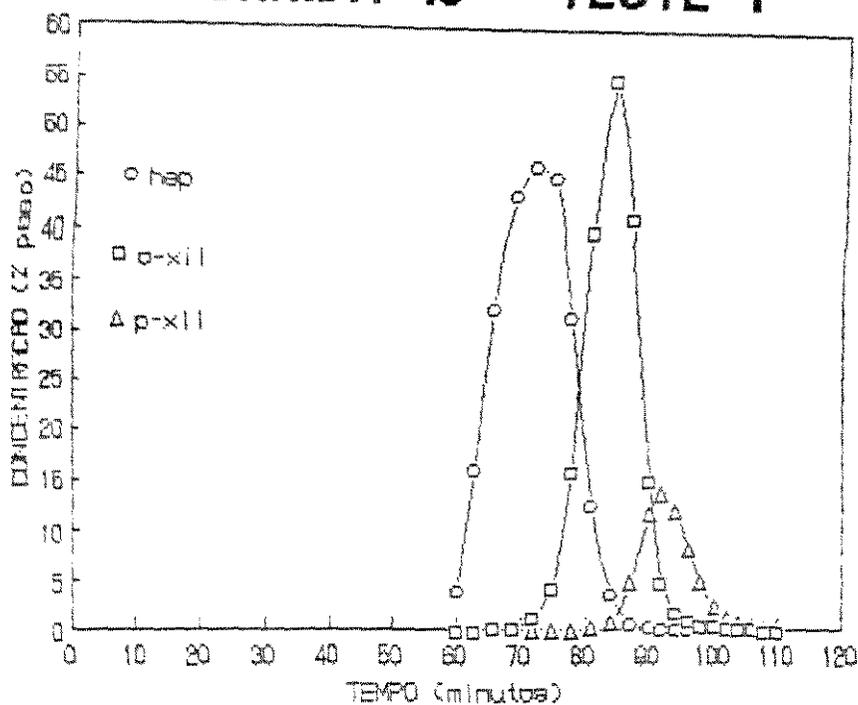


Fig. 5.9 - Corrida 9 - Testes 1 e 2, onde:
 A = 1%, Q = 1.2 ml/min, C = 10%
 L = 3 m, P = 3 min, T = 150°C.

CORRIDA 10 - TESTE 1



CORRIDA 10 - TESTE 2

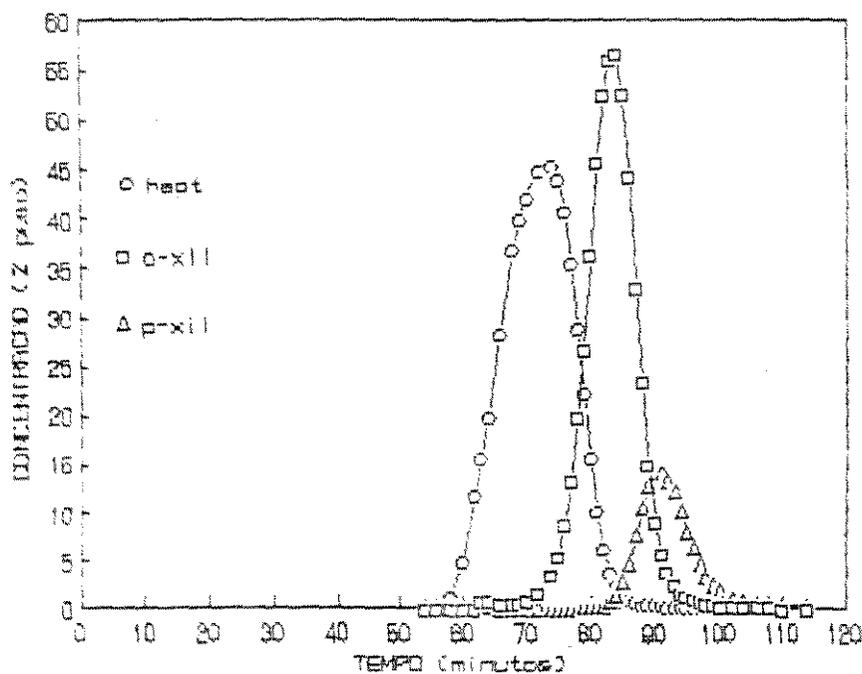
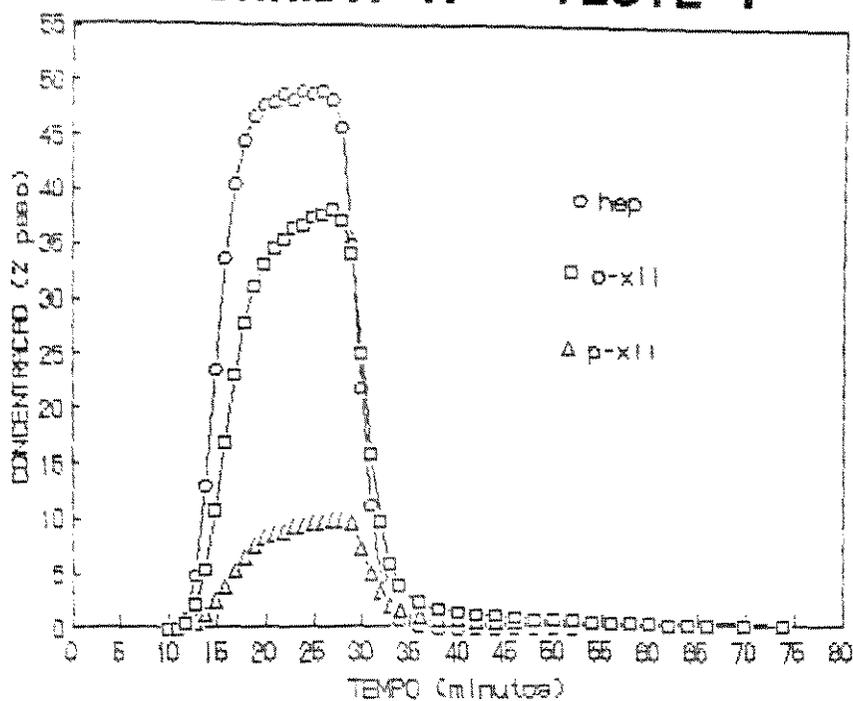


Fig. 5.10 - Corrida 10 - Testes 1 e 2, onde:
 A = 5%, Q = 1.2 ml/min, C = 10%
 L = 3 m, P = 15 min, T = 150°C.

CORRIDA 11 - TESTE 1



CORRIDA 11 - TESTE 2

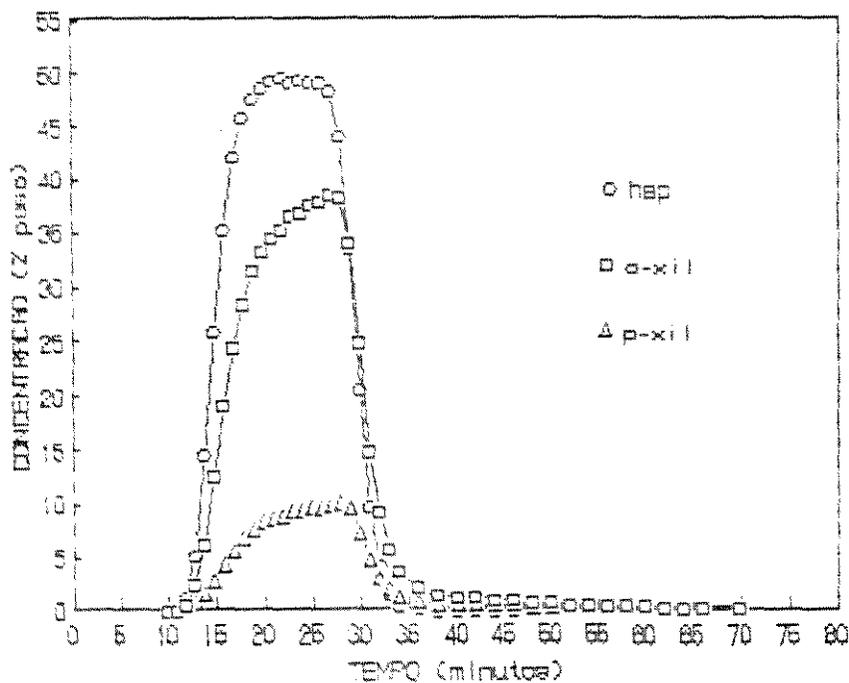
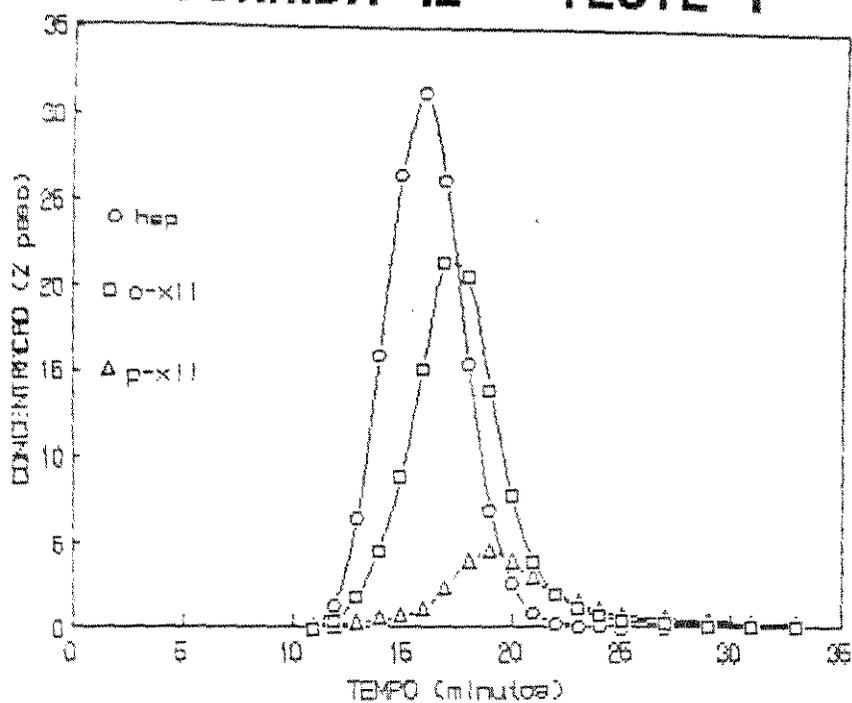


Fig. 5.11 - Corrida 11 - Testes 1 e 2, onde:

A = 1%, Q = 6 ml/min, C = 10%

L = 3 m, P = 15 min, T = 50°C.

CORRIDA 12 - TESTE 1



CORRIDA 12 - TESTE 2

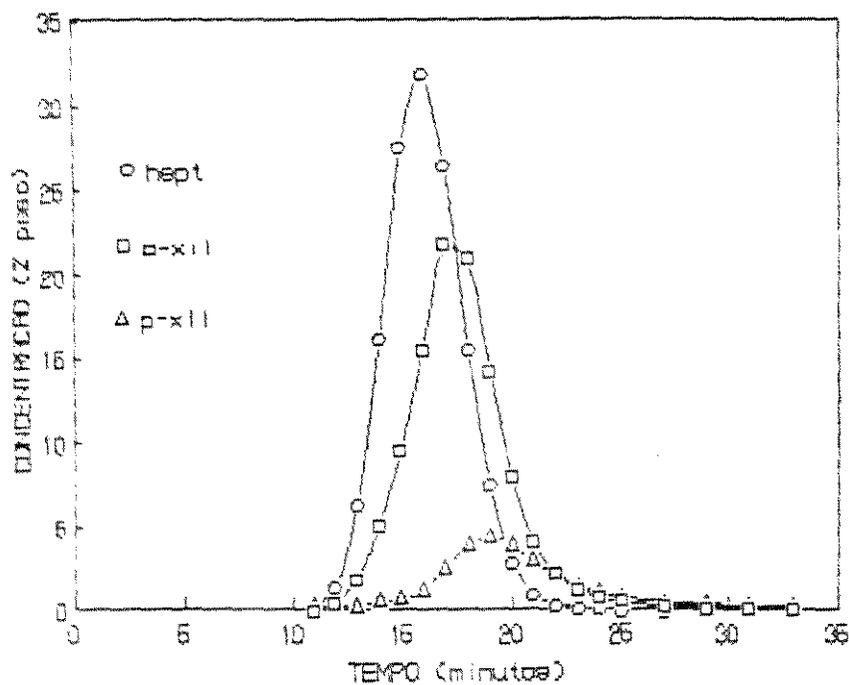
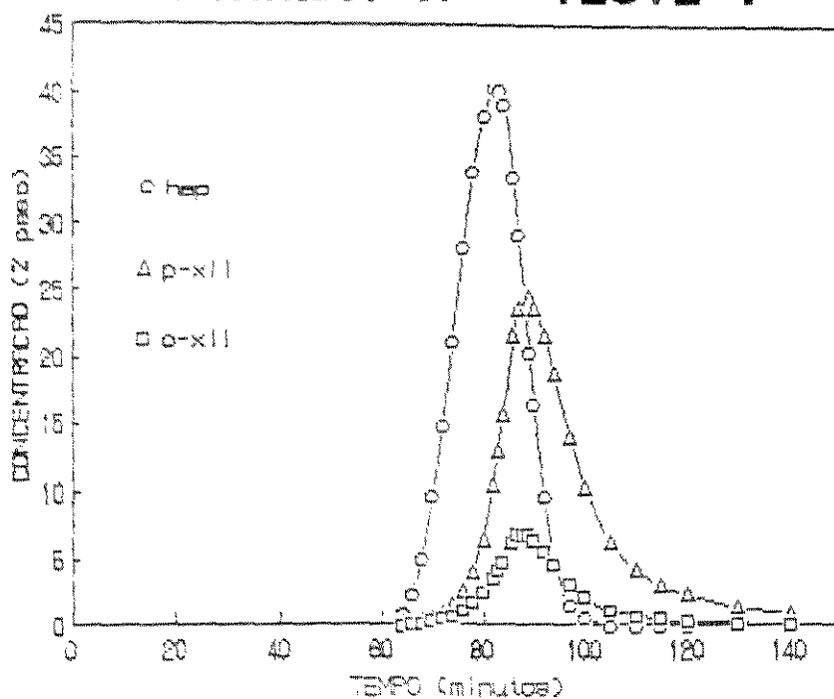


Fig. 5.12 - Corrida 12 - Testes 1 e 2, onde:
 A = 5%, Q = 6 ml/min, C = 10%
 L = 3 m, P = 3 min, T = 50°C.

CORRIDA 13 - TESTE 1



CORRIDA 13 - TESTE 2

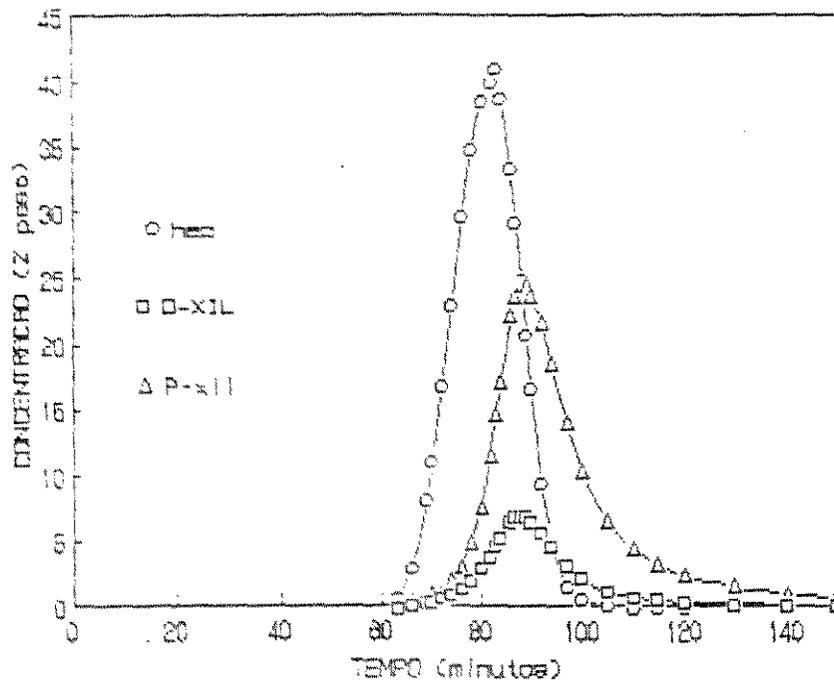
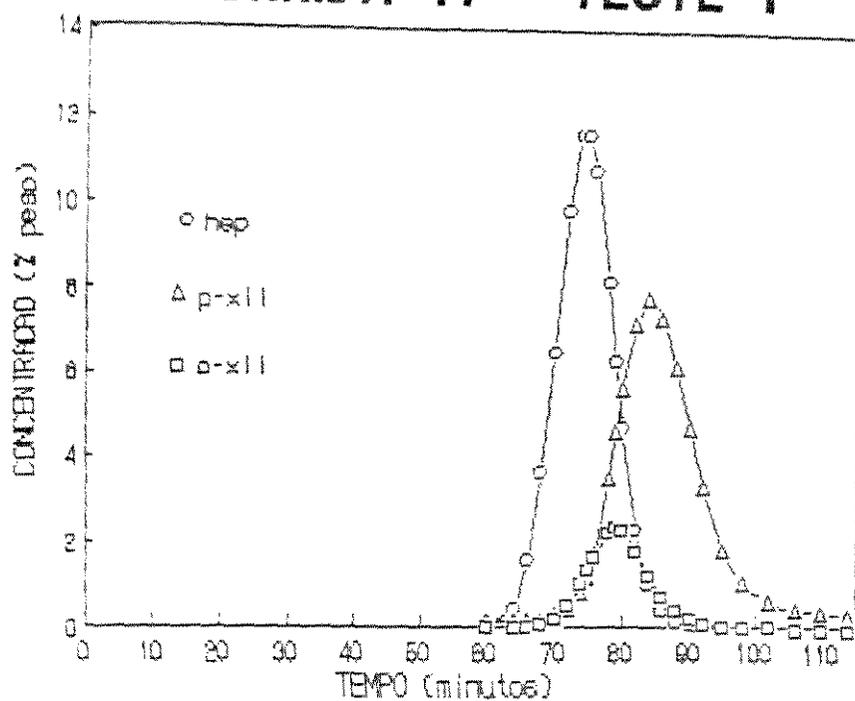


Fig. 5.13 - Corrida 13 - Testes 1 e 2, onde:
 A = 1%, Q = 1.2 ml/min, C = 40%
 L = 3 m, P = 15 min, T = 50°C.

CORRIDA 14 - TESTE 1



CORRIDA 14 - TESTE 2

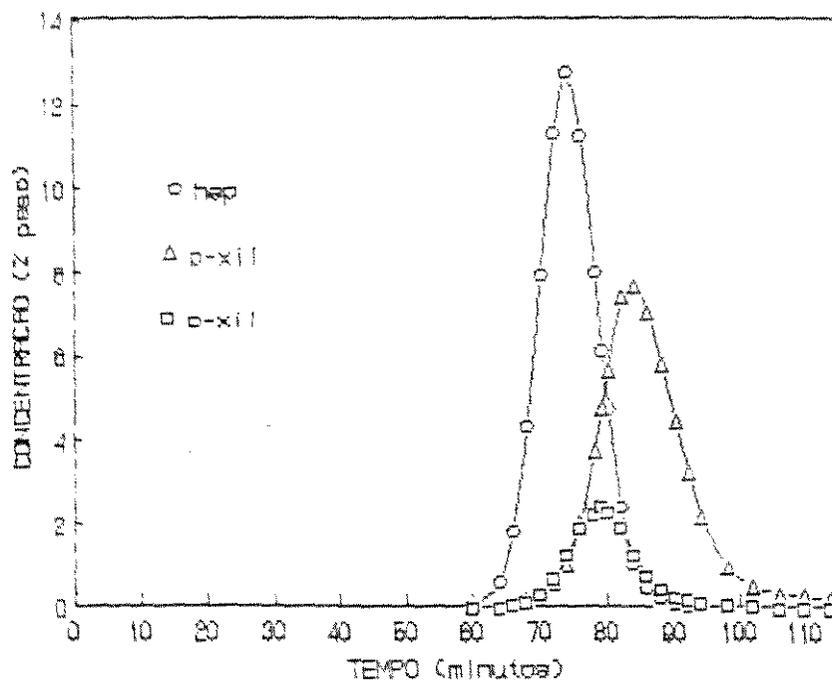
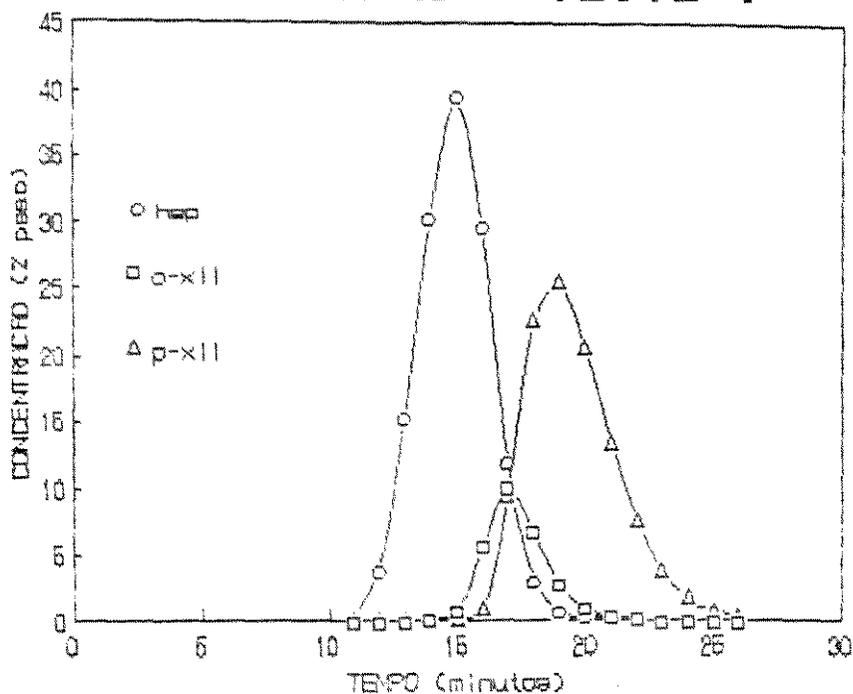


Fig. 5.14 - Corrida 14 - Testes 1 e 2, onde:
 A = 5%, Q = 1.2 ml/min, C = 40%
 L = 3 m, P = 3 min, T = 50°C.

CORRIDA 15 - TESTE 1



CORRIDA 15 - TESTE 2

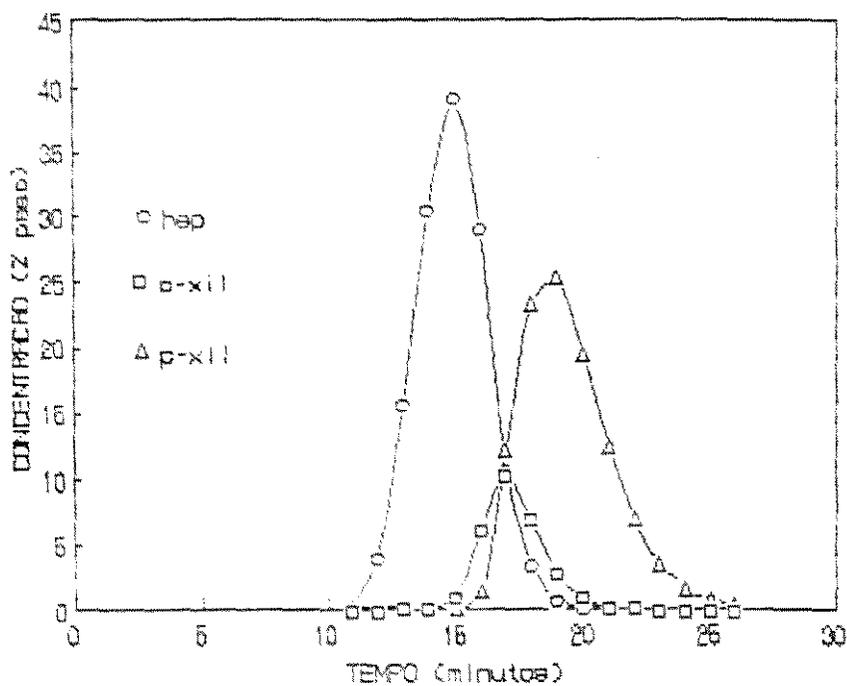
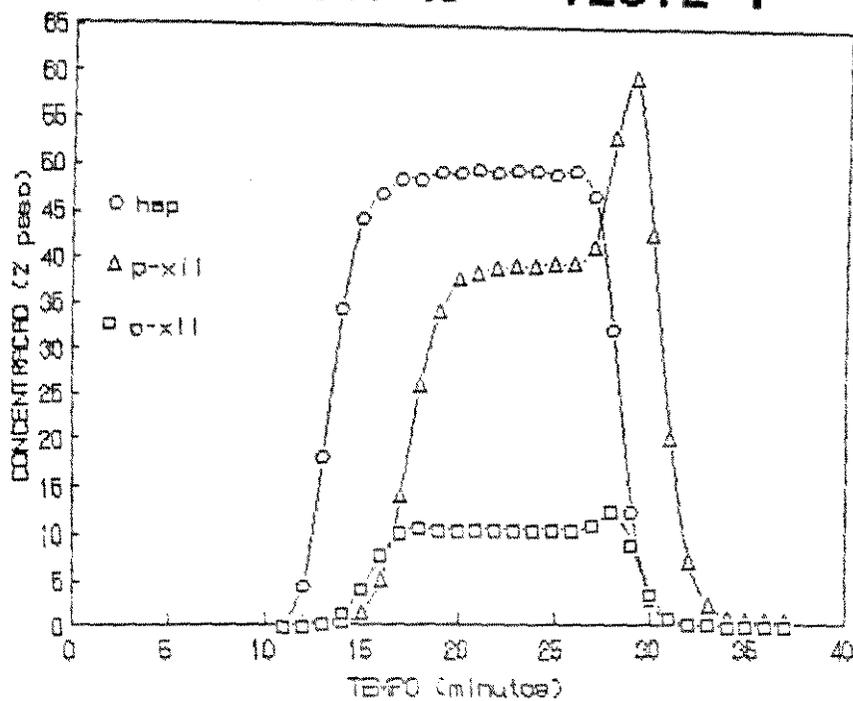


Fig. 5.15 - Corrida 15 - Testes 1 e 2, onde:
 A = 1%, Q = 6 ml/min, C = 40%
 L = 3 m, P = 3 min, T = 150°C.

CORRIDA 16 - TESTE 1



CORRIDA 16 - TESTE 2

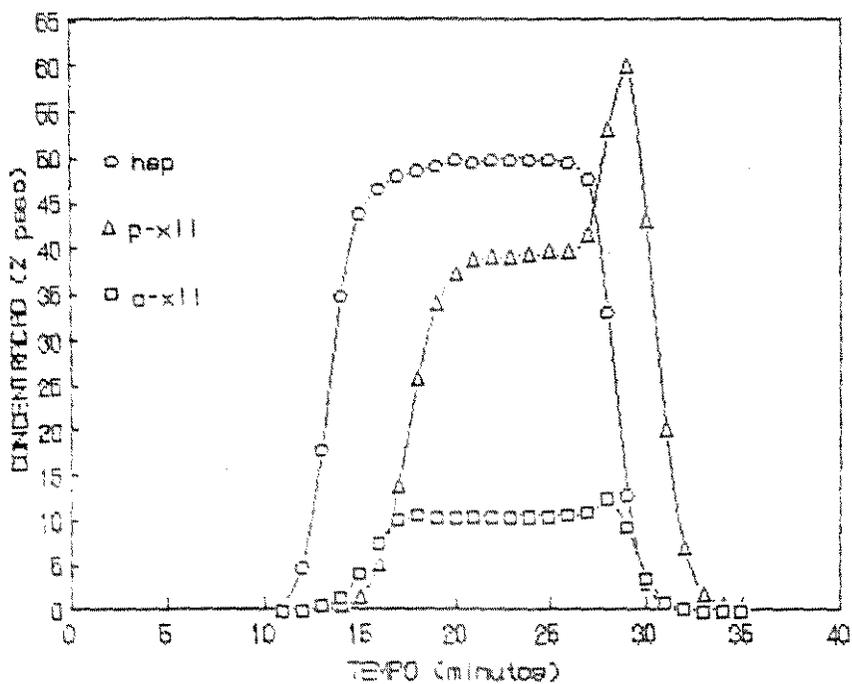


Fig. 5.16 - Corrida 16 - Testes 1 e 2, onde:
 A = 5%, Q = 6 ml/min, C = 40%
 L = 3 m, P = 15 mm, T = 150°C.

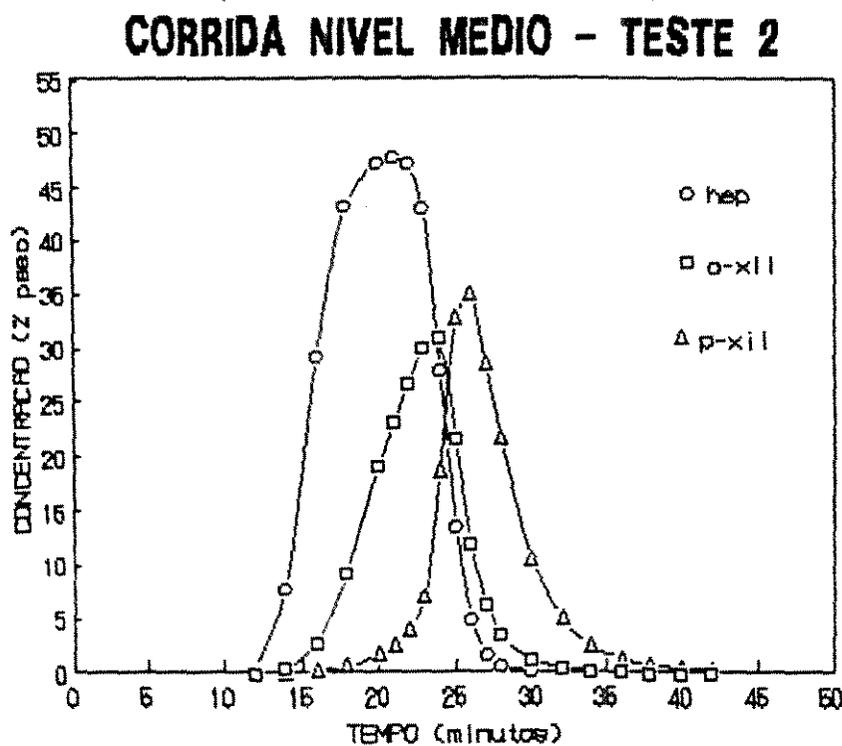
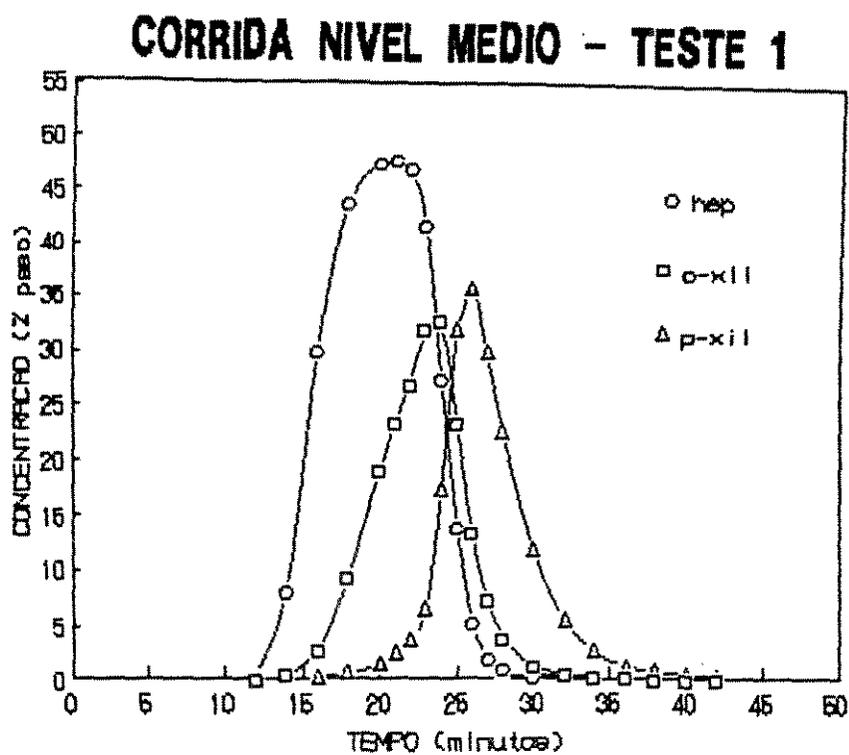
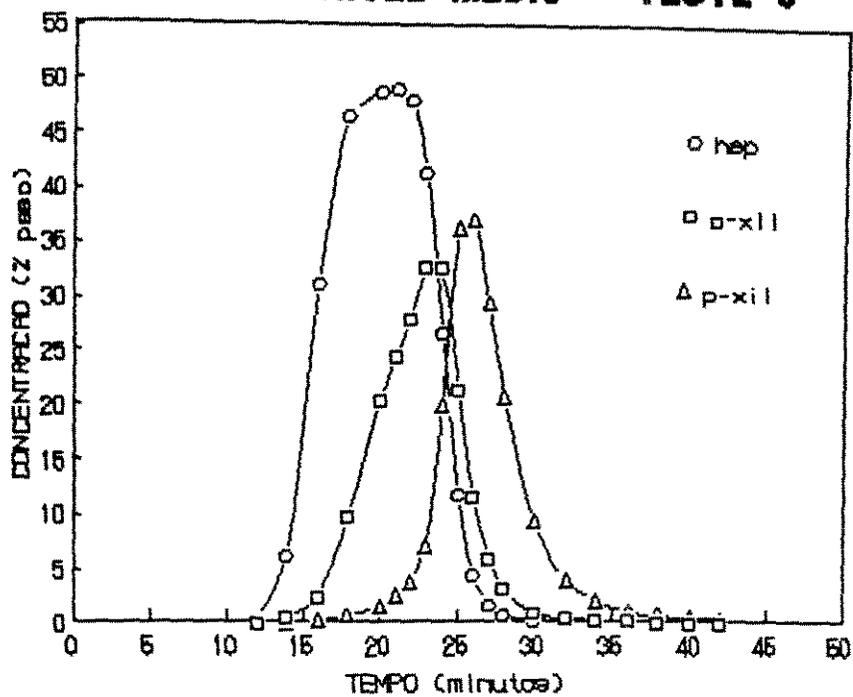


Fig. 5.17 - Corrida Nível Médio - Testes 1 e 2, onde
 $A = 3\%$, $Q = 3.6 \text{ ml/min}$, $C = 25\%$
 $L = 2 \text{ m}$, $P = 9 \text{ min}$, $T = 100^\circ\text{C}$.

CORRIDA NÍVEL MEDIO - TESTE 3



CORRIDA NÍVEL MEDIO - TESTE 4

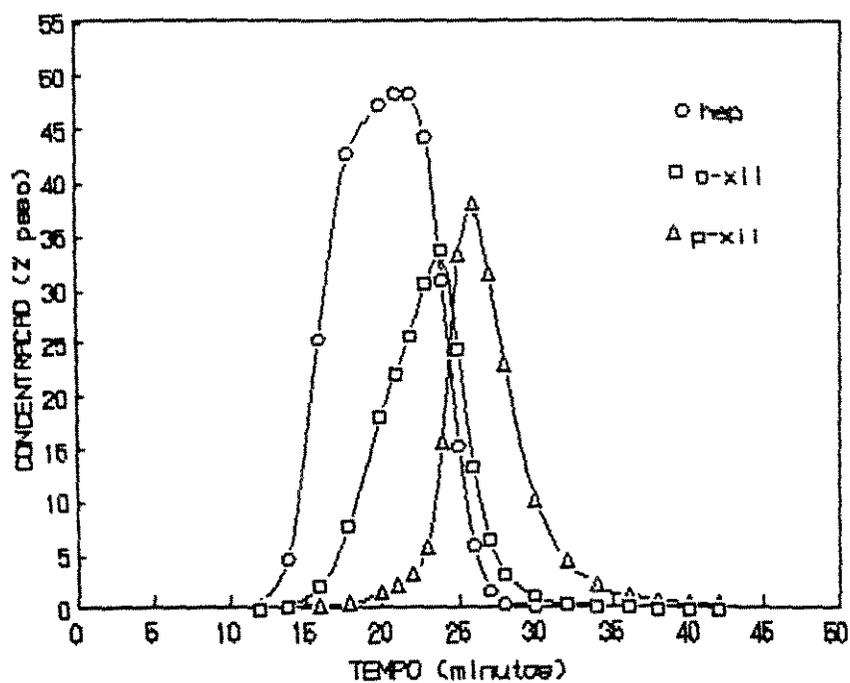


Fig. 5.18 - Corrida Nível Médio - Testes 3 e 4, onde
 $A = 3\%$, $Q = 3.6 \text{ ml/min}$, $C = 25\%$
 $L = 2 \text{ m}$, $P = 9 \text{ min}$, $T = 100^\circ\text{C}$.

5.2 - Critérios de Avaliação dos Resultados

Com o objetivo de analisar o desempenho do adsorvente utilizando os resultados experimentais obtidos, foram usados três critérios distintos: determinação da seletividade, da recuperação e produção.

A seletividade do adsorvente em separar o p-xileno em relação aos outros hidrocarbonetos é uma medida da possibilidade de separação por processo de adsorção, de modo similar à volatilidade relativa no processo de destilação. A seletividade pode ser expressa como:

$$\beta = \frac{R_p - R_d}{R_o - R_d} \quad (5.1)$$

onde R_i pode ser calculado, aproximadamente, como sendo o tempo correspondente à altura máxima do pico do componente i (fig. 5.19).

No outro critério utilizado, determina-se a recuperação de p-xileno obtida no teste. A partir das curvas $c(t)$ versus t para os componentes a serem separados, determina-se, por integração (ponto a ponto das curvas), o tempo a partir do qual se obtém p-xileno na pureza desejada. A recuperação é então medida pelo percentual da área da curva que se localiza após o tempo de corte (t_c) (fig. 5.20). A listagem do programa de computador, usada para determinar o tempo de corte que separa o extrato do refinado, encontra-se no apêndice VI. Usou-se o programa "pacote" CSMP-III - Continuous System Modeling Program III, da IBM, para determinar a recuperação a partir dos dados experimentais. O método de integração usado no CSMP-III é o Runge - Kutta de incremento variável.

De modo análogo, com o programa CSMP-III, pode-se determinar a pureza para uma dada recuperação de p-xileno.

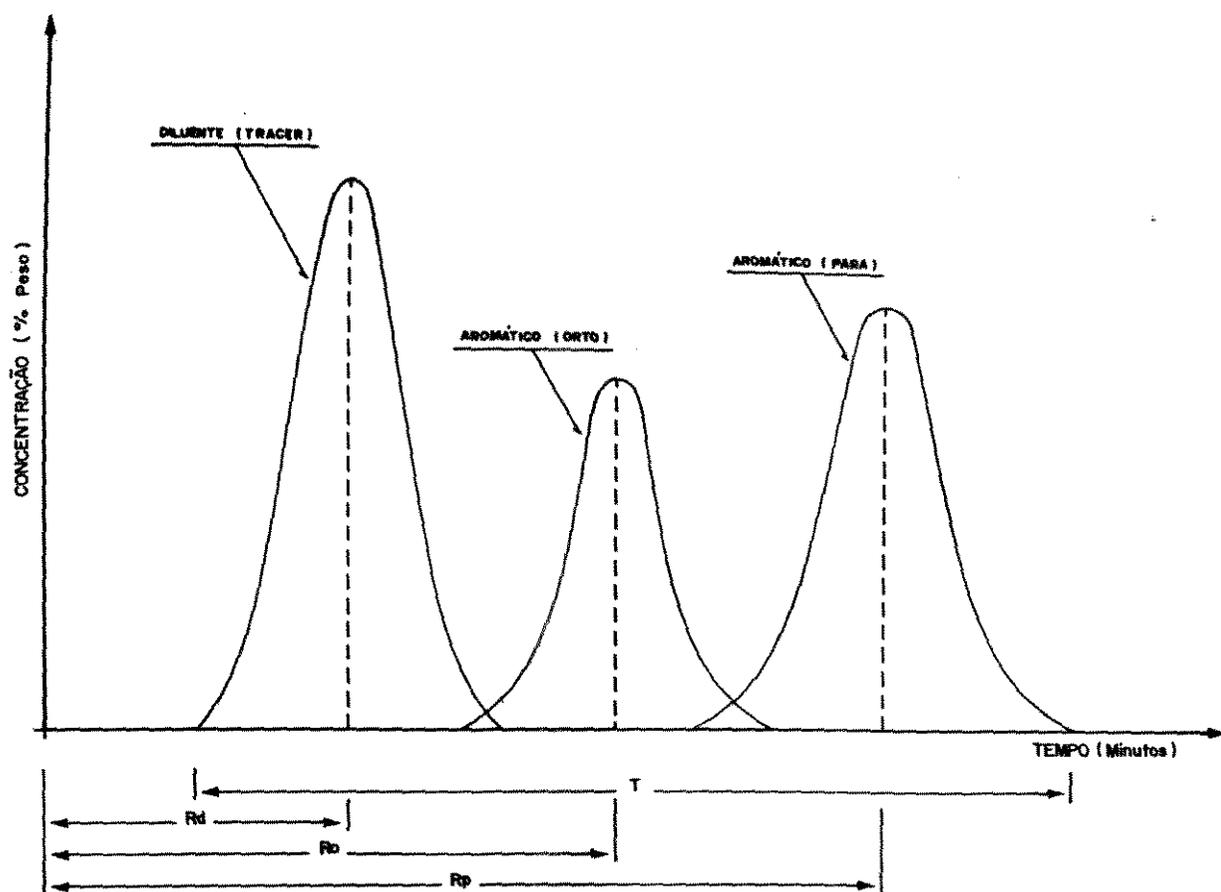


Fig. 5.19 - Eluição de Produtos em Unidade Experimental de Adsorção.

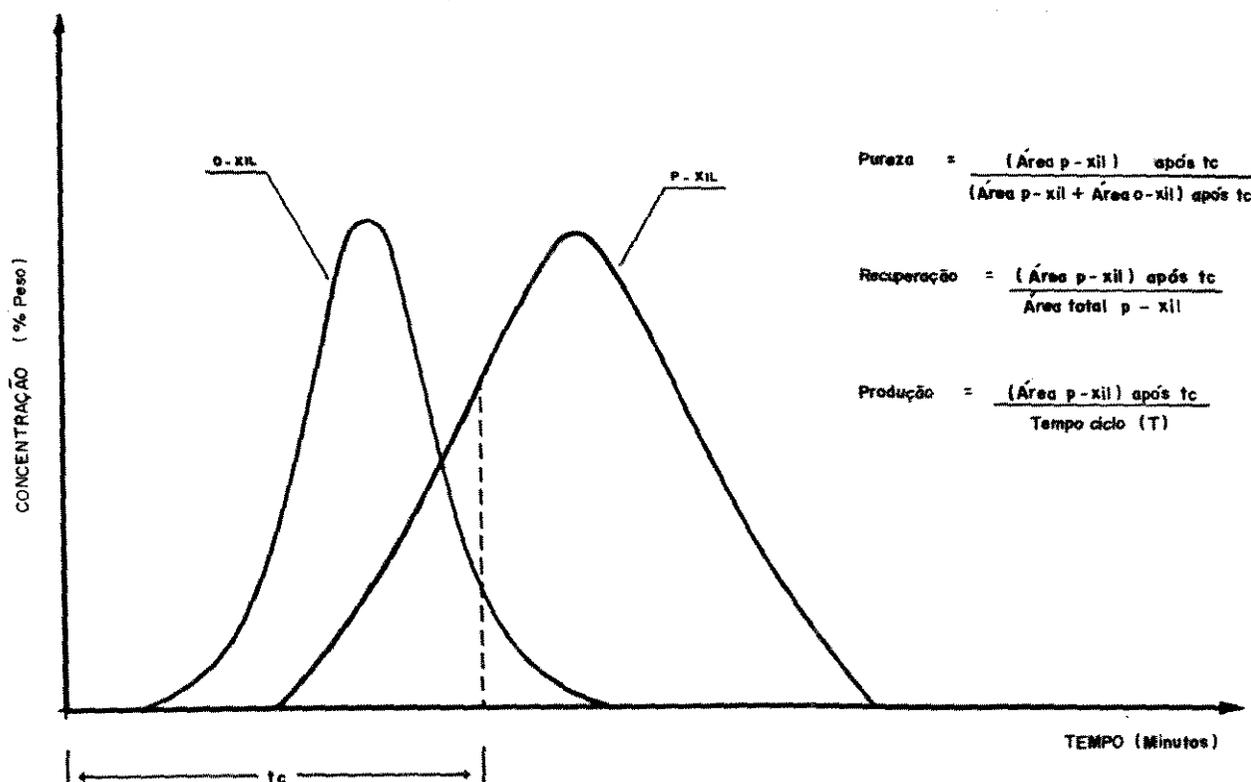


Fig. 5.20 - Ilustração dos Critérios de Avaliação dos Resultados.

Outro método usado para comparar desempenhos é o de determinar a produção de p-xileno em um ciclo de adsorção. A produção pode ser obtida dividindo-se a área da curva de p-xileno que se localiza após o tempo de corte pelo tempo de ciclo T mostrado na figura 5.19.

Na tabela 5.1 apresentamos os valores das respostas abaixo relacionadas, obtidas a partir das curvas experimentais $c(t)$ versus t apresentadas no item 5.1:

- a) a seletividade (SEL)
- b) a produção obtida (PRO) quando se recupera 50%, 70% e 80% do p-xileno em cada corrida.
- c) o aumento da pureza (AP), ou seja, a relação entre a concentração de p-xileno na recuperação estabelecida pela concentração de p-xileno da alimentação. Neste caso, o aumento da pureza está relacionado somente ao binário orto e para xilenos (base livre de solvente).

5.3 - Estimativas dos Efeitos das Variáveis Principais e suas Interações

5.3.1 - Método de Yates para a Seletividade

Aplicando o procedimento de Yates descrito no item 3.4.2.1 para o planejamento fatorial fracional, obtém-se o nível de significância das variáveis e suas interações para as diferentes respostas da unidade.

Como exemplo, verificamos quais, e de que forma, as variáveis influenciam a seletividade do processo e se há efeito sinérgico entre algumas destas variáveis.

Pelo método de Yates devemos construir uma tabela com $n'+2$ colunas, neste caso teremos 6 colunas. Na coluna 1, listaremos a combinação de testes na mesma ordem dada pelo planejamento 5 da tabela 3.2.

TABELA 5.1

RESPOSTAS OBTIDAS COM AS CORRIDAS EXPERIMENTAIS

		SEL	RECUPERAÇÃO 50%	RECUPERAÇÃO 70%	RECUPERAÇÃO 80%
CORRIDA 1	TESTE 1	1.50	PRO = 0.39 AP = 1.24	PRO = 0.54 AP = 1.12	PRO = 0.62 AP = 1.07
	TESTE 2	1.50	PRO = 0.37 AP = 1.23	PRO = 0.52 AP = 1.11	PRO = 0.60 AP = 1.06
CORRIDA 2	TESTE 1	1.83	PRO = 0.90 AP = 1.76	PRO = 1.26 AP = 1.36	PRO = 1.44 AP = 1.17
	TESTE 2	1.83	PRO = 0.89 AP = 2.15	PRO = 1.25 AP = 1.67	PRO = 1.43 AP = 1.35
CORRIDA 3	TESTE 1	1.17	PRO = 2.77 AP = 1.57	PRO = 3.87 AP = 1.33	PRO = 4.43 AP = 1.25
	TESTE 2	1.17	PRO = 2.49 AP = 1.60	PRO = 3.48 AP = 1.34	PRO = 3.98 AP = 1.26
CORRIDA 4	TESTE 1	2.00	PRO = 1.40 AP = 2.91	PRO = 1.96 AP = 2.37	PRO = 2.24 AP = 1.96
	TESTE 2	2.00	PRO = 1.18 AP = 3.03	PRO = 1.65 AP = 2.48	PRO = 1.88 AP = 2.05
CORRIDA 5	TESTE 1	1.25	PRO = 6.86 AP = 1.16	PRO = 9.60 AP = 1.12	PRO = 10.97 AP = 1.11
	TESTE 2	1.21	PRO = 6.90 AP = 1.16	PRO = 9.66 AP = 1.12	PRO = 11.04 AP = 1.11
CORRIDA 6	TESTE 1	2.36	PRO = 2.13 AP = 1.24	PRO = 2.99 AP = 1.22	PRO = 3.41 AP = 1.20
	TESTE 2	2.42	PRO = 2.10 AP = 1.24	PRO = 2.95 AP = 1.23	PRO = 3.37 AP = 1.21
CORRIDA 7	TESTE 1	1.00	PRO = 2.94 AP = 1.01	PRO = 4.11 AP = 1.00	PRO = 4.70 AP = 1.00
	TESTE 2	1.00	PRO = 2.99 AP = 1.01	PRO = 4.19 AP = 1.00	PRO = 4.79 AP = 1.00
CORRIDA 8	TESTE 1	1.00	PRO = 8.11 AP = 1.01	PRO = 11.36 AP = 1.01	PRO = 12.98 AP = 1.00
	TESTE 2	1.00	PRO = 8.15 AP = 1.01	PRO = 11.42 AP = 1.00	PRO = 13.04 AP = 1.00
CORRIDA 9	TESTE 1	2.09	PRO = 0.31 AP = 4.37	PRO = 0.43 AP = 4.04	PRO = 0.49 AP = 3.60
	TESTE 2	2.07	PRO = 0.32 AP = 4.24	PRO = 0.44 AP = 3.87	PRO = 0.51 AP = 3.40

CONTINUAÇÃO TABELA 5.1

RESPOSTAS OBTIDAS COM AS CORRIDAS EXPERIMENTAIS

		SEL	RECUPERAÇÃO 50%	RECUPERAÇÃO 70%	RECUPERAÇÃO 80%
CORRIDA 10	TESTE 1	1.66	PRO = 1.16 AP = 4.49	PRO = 1.62 AP = 4.07	PRO = 1.85 AP = 3.65
	TESTE 2	1.68	PRO = 1.18 AP = 4.18	PRO = 1.66 AP = 3.83	PRO = 1.90 AP = 3.50
CORRIDA 11	TESTE 1	1.20	PRO = 1.13 AP = 1.10	PRO = 1.59 AP = 1.05	PRO = 1.81 AP = 1.03
	TESTE 2	1.17	PRO = 1.12 AP = 1.08	PRO = 1.57 AP = 1.04	PRO = 1.79 AP = 1.03
CORRIDA 12	TESTE 1	2.14	PRO = 0.46 AP = 2.34	PRO = 0.64 AP = 1.79	PRO = 0.73 AP = 1.53
	TESTE 2	2.14	PRO = 0.46 AP = 2.30	PRO = 0.64 AP = 1.74	PRO = 0.73 AP = 1.48
CORRIDA 13	TESTE 1	1.00	PRO = 2.63 AP = 1.05	PRO = 3.68 AP = 1.03	PRO = 4.21 AP = 1.02
	TESTE 2	1.00	PRO = 2.61 AP = 1.05	PRO = 3.65 AP = 1.03	PRO = 4.17 AP = 1.02
CORRIDA 14	TESTE 1	1.90	PRO = 0.85 AP = 1.16	PRO = 1.19 AP = 1.13	PRO = 1.36 AP = 1.10
	TESTE 2	1.90	PRO = 0.83 AP = 1.17	PRO = 1.17 AP = 1.13	PRO = 1.34 AP = 1.11
CORRIDA 15	TESTE 1	1.85	PRO = 3.34 AP = 1.22	PRO = 4.67 AP = 1.19	PRO = 5.34 AP = 1.16
	TESTE 2	1.80	PRO = 3.35 AP = 1.22	PRO = 4.69 AP = 1.18	PRO = 5.36 AP = 1.16
CORRIDA 16	TESTE 1	1.20	PRO = 12.15 AP = 1.07	PRO = 17.01 AP = 1.05	PRO = 19.44 AP = 1.04
	TESTE 2	1.21	PRO = 12.57 AP = 1.07	PRO = 17.59 AP = 1.05	PRO = 20.11 AP = 1.04
CORRIDA NÍVEL MÉDIO	TESTE 1	1.69	PRO = 3.58 AP = 1.80	PRO = 5.01 AP = 1.70	PRO = 5.73 AP = 1.61
	TESTE 2	1.73	PRO = 3.40 AP = 1.77	PRO = 4.77 AP = 1.67	PRO = 5.45 AP = 1.59
	TESTE 3	1.69	PRO = 3.50 AP = 1.81	PRO = 4.90 AP = 1.71	PRO = 5.60 AP = 1.63
	TESTE 4	1.78	PRO = 3.57 AP = 1.77	PRO = 5.00 AP = 1.67	PRO = 5.72 AP = 1.60

Na coluna 2 entraremos com a soma dos valores das seletividades, relativas aos testes 1 e 2 de cada corrida.

As metades superiores das colunas 3,4,5 e 6 serão obtidas pelas somas dos pares consecutivos de valores da coluna imediatamente anterior e as metades inferiores destas colunas serão obtidas pelas diferenças entre estes mesmos pares consecutivos, ou seja, segunda linha menos a primeira linha, quarta linha menos a terceira linha e assim por diante.

Os valores obtidos na última coluna, coluna 6, são chamados de g's e correspondem aos efeitos ordenados (variáveis e suas interações) T,A,B,AB+CE, etc; conforme anteriormente apresentado.

Desta forma, compara-se cada valor de "g" da coluna 6 com o valor de "w", onde "w" é o efeito mínimo significativo, sendo obtido segundo o procedimento descrito no item 3.4.2.2.

Se o valor absoluto de " g_x " é maior do que "w" conclui-se que o efeito ou interação "X" influencia a seletividade do processo.

O resultado do método de Yates para a seletividade encontra-se na tabela 5.2.

Na tabela 5.3, apresentamos a análise de variância relativa às seletividades obtidas pelas 36 corridas experimentais, onde:

a) Soma quadrados total: relativo às 36 seletividades

$$\begin{aligned} \text{SQ(TOTAL)} &= (1,5^2 + 1,5^2 + \dots + 1,78^2) - (57,14^2/36) \\ &= 6.5535 \end{aligned}$$

TABELA 5.2

MÉTODO DE ANÁLISE DE YATES PARA A SELETIVIDADE

(1) "COMBINAÇÃO DOS TESTES"	(2) "SOMA DAS SELETIVIDADES"	(3)	(4)	(5)	(6) g's	EFETOS ESTIMADOS $\frac{g's}{16}$	SOMA QUADRADOS SQ $\frac{(g's)^2}{32}$	FONTE DE VARIAÇÃO
(1)	3.00	6.66	13.00	24.24	50.25			
ae	3.66	6.34	11.24	26.01	6.29	0.3931	1.2364	A
bef	2.34	7.24	14.15	4.64	-4.15	-0.2594	0.5382	B
abf	4.00	4.00	11.86	1.65	-1.63	-0.1019	0.0830	AB+CE
cef	2.46	7.50	2.32	-3.56	-4.05	-0.2531	0.5126	C
acf	4.78	6.65	2.32	-0.59	-0.53	-0.0331	0.0088	AC+BE
bc	2.00	5.80	1.09	-1.32	-1.81	-0.1131	0.1024	BC+AE+DF
abce	2.00	6.06	0.56	-0.31	-9.09	-0.5681	2.5821	E
df	4.16	0.66	-0.32	-1.76	1.77	0.1106	0.0979	D
adef	3.34	1.66	-3.24	-2.29	-2.99	-0.1869	0.2794	AD+EF
bde	2.37	2.32	-0.85	0	2.97	0.1856	0.2757	BD+CF
abd	4.28	0	0.26	-0.53	1.01	0.0631	0.0319	*
cde	2.00	-0.82	1.00	-2.92	-0.53	-0.0331	0.0088	CD+BF
acd	3.80	1.91	-2.32	1.11	-0.53	-0.0331	0.0088	*
bcdf	3.65	1.80	2.73	-3.32	4.03	0.2519	0.5075	F
abcdef	2.41	-1.24	-3.04	-5.77	-2.45	-0.1531	0.1876	AF+DE
TOTAL	50.25						6.4611	

b) Soma quadrados dos pontos extremos: relativo às 32 seletividades

$$SQ(\text{Pontos Extremos}) = (1,5^2 + 1,5^2 + \dots + 1,21^2) - (50,25^2/32) = 6.4657$$

c) Erro puro dos 4 pontos centrais: afastamento da média

$$E.P. = (1,69 - 1,7225)^2 + \dots + (1,78 - 1,7225)^2 = 0.005475$$

d) Erro puro dos 32 extremos: afastamento do ponto médio

$$E.P. = (1,25 - 1,23)^2 + (1,21 - 1,23)^2 + \dots + (1,20 - 1,205)^2 + (1,21 - 1,205)^2 = 0.004750$$

TABELA 5.3
ANÁLISE DE VARIÂNCIA DA RESPOSTA SELETIVIDADE

FONTE VARIAÇÃO	SOMA QUADRADOS (g's) ² SQ= $\frac{\quad}{32}$	GRAUS DE LIBERDADE GL	VARIÂNCIA MQ	F(calc.)
A	1.2364	1	1.2364	2.331,67
Q	0.5382	1	0.5382	1.014,97
AQ+CP	0.0830	1	0.0830	156,53
C	0.5126	1	0.5126	966,69
AC+QP	0.0088	1	0.0088	16,60
QC+AP+LT	0.1024	1	0.1024	193,11
P	2.5821	1	2.5821	4.869,47
L	0.0979	1	0.0979	184,63
AL+PT	0.2794	1	0.2794	526,91
QL+CT	0.2757	1	0.2757	519,93
*				
CL+QT	0.0088	1	0.0088	16,60
*				
T	0.5075	1	0.5075	957,07
AT+LP	0.1876	1	0.1876	353,79
ERRO PURO	0.010075	3 + 16	0.0005303	
AJUSTAMENTO	0.123025	3	0.04101	77,34
TOTAL	6.5535	35		
F _{Tab.} (99%) _{1,19} = 8.18		F _{Tab.} (99%) _{3,19} = 5.01		

Comparando os valores de F calculados com os valores de F tabelados, pode-se dizer com 99% de certeza que:

a) Se F (variáveis/interações) > 8.18, as variáveis e/ou interações afetam a seletividade do processo.

b) Se F (ajustamento) > 5.01, a resposta seletividade não é linear com relação às variáveis e interações apresentadas.

5.3.2 - Cálculo de "w"

De modo a determinar quais das variáveis e intera-

ções afetam a seletividade do processo, uma outra maneira é executar o procedimento descrito no ítem 3.4.2.2 do capítulo 3 para o cálculo de "w":

(a) Escolhemos um nível de significância " α ". Neste caso vamos escolher $\alpha = 0.01$. Isto significa dizer que teremos 99% de certeza ao afirmar quais as variáveis e interações estão afetando a seletividade do processo.

(b) Utilizaremos como erro experimental os afastamentos dos valores médios relativos aos 32 pontos extremos e aos 4 pontos centrais.

$$\text{Erro experimental} = 0.005475 + 0.00475 = 0.010075$$

(c) Calcular a variância, s^2 , onde:

$$s^2 = \frac{\text{erro experimental}}{\text{graus de liberdade}} = \frac{0.010075}{19} = 0.0005303$$

portanto, o desvio padrão = $(s^2)^{1/2}$;

$$s = 0.02303$$

(d) Verificar na tabela 3.3 o valor de $t_{1-\alpha/2}$ para 19 graus de liberdade; $t_{0,995} = 2.861$

(e) Calcular w, onde:

$$w = (2^{n'})^{1/2} t_{0,995} \cdot s = 4 \times 2,861 \times 0.02303$$

$$w = 0,264$$

Assim, os valores dos g's onde $|g_x| > 0.264$ representa as variáveis e interações "X" que afetam a seletividade do processo.

O sinal destes g's indica quando positivo, que a

variável ou interação aumenta a seletividade do processo quando a passamos do seu nível mais baixo para o mais alto e o sinal negativo indica o contrário.

5.4 - Análise dos Resultados

5.4.1 - Seletividade

Verificamos pela tabela 5.2 que as variáveis que afetam a seletividade do processo de adsorção são, em ordem decrescente:

a) Efeito E = Variável P - tamanho do pulso (de forma negativa):

Quanto maior o tamanho do pulso, isto é, quanto mais tempo deixa-se passar a carga, maior é a saturação do leito.

Para determinadas condições de processo, o adsorvente pode ser considerado saturado quando as concentrações da corrente que deixa o leito são iguais as da carga.

Deve-se trabalhar em condições abaixo da saturação, pois, para tempos de pulso acima do tempo de saturação, a carga entra e sai do leito sem sofrer separação. Também não se deve trabalhar muito abaixo da saturação pois estaríamos perdendo parte do volume útil do leito.

b) Efeito A = Variável A - teor de água no adsorvente (de forma positiva):

Quando aumentamos o teor de água de 1% para 5%, aumentamos a seletividade do processo. Isto não significa que este aumento é linearmente crescente, ou seja, podemos ter um valor máximo entre estes limites.

Efetuamos estudos experimentais que permitiram verificar qual o teor de água que proporciona a maior adsorção

do composto "para" em relação a seus isômeros aromáticos.

A influência do teor de água no desempenho do adsorvente foi medida usando-se como paradiálquilbenzeno o paraxileno, como isômero orto o ortoxileno e como monoálquilbenzeno, o etilbenzeno.

Foram realizados testes experimentais para quatro teores de água no adsorvente. Para cada teor de água foram feitas três corridas experimentais do tipo teste pulso com as condições da unidade em:

Temperatura = 177°C

Comprimento do leito = 200cm

Vazão = 3 ml/min

Concentração da Carga: Hep = 14,3%; EB = 13,5%;

p-Xil = 18,3%; o-Xil = 53,9%

Pulso = 7,5 min

Os adsorventes foram preparados na unidade de preparo de adsorvente, elevando-se a temperatura da unidade à necessária para obter o teor de água desejado no adsorvente.

A partir das curvas de resposta ao estímulo do tipo pulso, foram medidas as seletividades do adsorvente em separar o p-xileno do etilbenzeno (β p/e) e do o-xileno (β p/o). Os valores obtidos encontram-se na tabela 5.4.

É possível verificar que o teor de água tem pequena influência na separação do dialquilbenzeno em relação ao monoálquilbenzeno, mas influencia bastante na seletividade em relação ao isômero orto.

Por meio da figura 5.21, pode-se depreender que um teor de água em torno de 3,25% de peso é o que proporciona a melhor seletividade do p-xileno em relação aos outros compostos.

TABELA 5.4

INFLUÊNCIA DO TEOR DE ÁGUA NO DESEMPENHO DO ADSORVENTE

SELETIVIDADE	TEOR DE ÁGUA (% PESO)			
	2%	3%	4%	5,5%
$\beta_{p/e}$	1,56	1,57	1,57	1,48
	1,57	1,58	1,56	1,47
	1,55	1,59	1,56	1,49
$\beta_{p/o}$	3,02	3,65	3,45	2,63
	3,17	3,57	3,43	2,68
	3,07	3,61	3,49	2,68

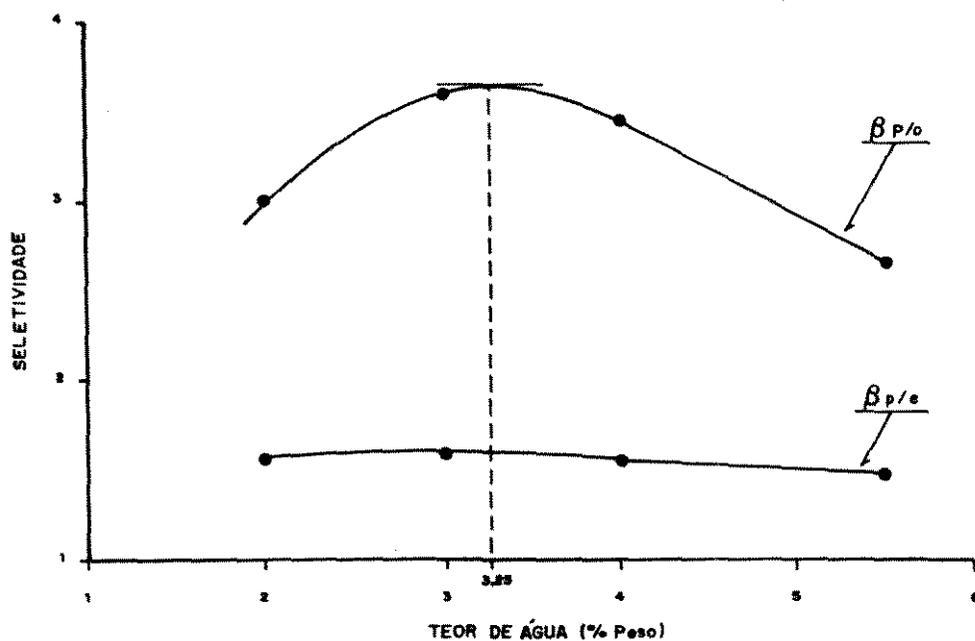


Fig. 5.21 - Influência do Teor de Água do Adsorvente na Seletividade.

Cabe ressaltar que não foram feitos testes com o isômero "meta", pois este é, sabidamente, aquele que menos compete com o isômero "para" no processo de adsorção.

c) Efeito B = Variável Q - vazão de alimentação (de forma negativa):

No aumento da vazão de alimentação de 1.2 para 6.0 ml/min temos uma diminuição na seletividade, pois, quanto menor o tempo de contato entre o adsorbato e o adsorvente, menor será a difusão do adsorbato nos microporos do adsorvente, reduzindo desta forma a quantidade adsorvida e consequentemente, o adsorbato entra e sai do leito quase sem sofrer adsorção.

d) Efeito C = Variável C - concentração de p-xileno na carga (de forma negativa):

A concentração de p-xileno na carga está associada com a saturação do leito e o efeito negativo pode ser considerado da mesma forma como o considerado para o tempo de pulso.

e) Efeito F = Variável T - temperatura do processo (de forma positiva):

A temperatura é uma variável importante nos processos de separação por adsorção em fase líquida. Vimos que o aumento da temperatura aumenta a seletividade pois, facilita a difusão das moléculas do adsorbato nos microporos do adsorvente, aumentando desta forma a quantidade adsorvida.

Entretanto, não é possível aumentar indefinidamente a temperatura pois, acarretará um aumento na pressão para manter o sistema em fase líquida e, consequentemente, no custo dos equipamentos.

Verificamos também pela tabela 5.2, que há sinergismo e que todas as variáveis e interações estão influenciando a seletividade, porém, as mais significativas foram aquelas apresentadas anteriormente.

5.4.2 - Produção

Aplicando-se o procedimento de Yates nas somas das respostas de produção quando se recupera 50%, 70% e 80% do p-xileno introduzido, e usando como erro experimental o afastamento dos valores médios relativos às 36 corridas experimentais, obtém-se:

TABELA 5.5

MÉTODO DE ANÁLISE DE YATES PARA A PRODUÇÃO

RECUPERAÇÃO 50%		RECUPERAÇÃO 70%		RECUPERAÇÃO 80%		FONTE VARIAÇÃO
PRODUÇÃO DOS TESTES 1 e 2	g's	PRODUÇÃO DOS TESTES 1 e 2	g's	PRODUÇÃO DOS TESTES 1 e 2	g's	
0.76	95.04	1.06	133.05	1.22	152.06	
1.79	14.00	2.51	19.67	2.87	22.44	A
5.26	34.18	7.35	47.83	8.41	54.64	Q
2.58	34.70	3.61	48.53	4.12	55.46	AQ+CP
13.76	61.98	19.26	86.81	22.01	99.20	C
4.23	16.54	5.94	23.19	6.78	26.50	AC+QP
5.93	23.20	8.30	32.47	9.49	37.14	QC+AP+LT
16.26	48.20	22.78	67.49	26.02	77.12	P
0.63	-6.10	0.87	-8.57	1.00	-9.78	L
2.34	15.70	3.28	21.93	3.75	25.12	AL+PT
2.25	15.20	3.16	21.29	3.60	24.32	QL+CT
0.92	2.40	1.28	3.31	1.46	3.82	*
5.24	2.40	7.33	3.31	8.38	3.84	CL+QT
1.68	11.64	2.36	16.29	2.70	18.62	*
6.69	25.38	9.36	35.49	10.70	40.58	T
24.72	1.06	34.60	1.51	39.55	1.72	AT+LP
Erro exp. = 0.1766 $s^2 = 0.009293$		Erro exp. = 0.3395 $s^2 = 0.017866$		Erro exp. = 0.9510 $s^2 = 0.050053$		
w = 1.10		w = 1.53		w = 2.56		

Notamos quando comparamos os g's com os valores de "w", que as variáveis que mais afetam a produção num processo de adsorção em fase líquida são a concentração do

p-xileno na alimentação e o tamanho de pulso, ambas de forma positiva.

Como a produção é a quantidade de p-xileno obtida por ciclo de adsorção, quanto maior a concentração de p-xileno na alimentação e maior o pulso, maior será a produção. Porém, como já dissemos, este aumento da concentração e do pulso não pode ser indiscriminado pois teríamos uma saturação do leito de adsorção e assim, a maior parte da carga passaria pelo leito sem sofrer separação.

A única variável que influencia negativamente a produção é o comprimento do leito, pois, quanto maior o comprimento do leito, maior será o tempo necessário para completar o ciclo de adsorção.

5.4.3 - Aumento da Pureza

Analogamente, apresentaremos na tabela 5.6 os resultados do procedimento de Yates para a soma dos valores dos testes 1 e 2 do aumento da pureza, quando recuperamos 50%, 70% e 80% do p-xileno introduzido.

Observando a tabela 5.6 verificamos que as variáveis simples que afetam a resposta "aumento da pureza" são, em ordem decrescente:

- 1) Concentração de p-xileno na carga, C , de forma negativa;
- 2) Temperatura, T , de forma positiva;
- 3) O comprimento do leito, L , de forma positiva;
- 4) A vazão, Q , de forma negativa;
- 5) O teor de água no adsorvente, A , de forma positiva e;

6) O tamanho do pulso, P, de forma negativa.

TABELA 5.6

MÉTODO DE ANÁLISE DE YATES PARA O AUMENTO DA PUREZA

RECUPERAÇÃO 50%		RECUPERAÇÃO 70%		RECUPERAÇÃO 80%		FONTE VARIAÇÃO
AP DOS TESTES 1 e 2	g's	AP DOS TESTES 1 e 2	g's	AP DOS TESTES 1 e 2	g's	
2.47	57.44	2.23	51.70	2.13	47.67	
3.91	6.82	3.03	4.56	2.52	3.11	A
3.17	-8.34	2.67	-8.46	2.51	-7.69	Q
5.94	3.04	4.85	2.16	4.01	1.31	AQ+CP
2.32	-21.74	2.24	-16.72	2.22	-13.11	C
2.48	-6.64	2.45	-4.26	2.41	-2.87	AC+QP
2.02	7.12	2.00	7.40	2.00	6.73	QC+AP+LT
2.02	-4.42	2.01	-3.50	2.00	-2.51	P
8.61	8.78	7.91	8.74	7.00	8.07	L
8.67	-1.92	7.90	-1.84	7.15	-1.05	AL+PT
2.18	-12.28	2.09	-11.62	2.06	-10.17	QL+CT
4.64	0.70	3.53	-0.20	3.01	-0.53	*
2.10	-8.44	2.06	-8.56	2.04	-8.03	CL+QT
2.33	1.46	2.26	1.26	2.21	0.53	*
2.44	14.10	2.37	13.28	2.32	11.73	T
2.14	-1.44	2.10	-0.34	2.08	0.09	AT+LP
Erro exp.=0.142575 $s^2 = 0.007504$		Erro exp.=0.100175 $s^2 = 0.005272$		Erro exp.=0.05383 $s^2 = 0.002833$		
w = 0.99		w = 0.83		w = 0.61		

Podemos notar ainda que existe sinergismo entre as variáveis e este sinergismo está influenciando o aumento da pureza. Dentre as combinações de variáveis que estão afetando o aumento de pureza temos em ordem decrescente:

7) QL + CT, de forma negativa;

8) CL + QT, de forma negativa;

- 9) QC + AP + LT, de forma positiva;
- 10) AC + QP, de forma negativa;
- 11) AQ + CP, de forma positiva e;
- 12) AL + PT, de forma negativa.

É importante frisar aqui que ao apresentarmos uma interação do tipo QL + CT, dada pela estimativa dos efeitos no planejamento 5 da tabela 3.2, queremos afirmar que o efeito sinérgico que está influenciando o aumento da pureza pode ser:

- a) o efeito QL individualmente ou;
- b) o efeito CT individualmente ou;
- c) a combinação QL + CT.

e não unicamente a combinação QL + CT.

Para exemplificar como um destes efeitos sinérgicos está influenciando o aumento da pureza apresentaremos duas equações adimensionais que são:

- Aumento da Pureza:

$$AP = C/Co$$

onde: Co = concentração do p-xileno na alimentação.

C = concentração do p-xileno após a recuperação.

- Equação do Balanço de Massa:

$$\frac{\partial C^*}{\partial t^*} + \frac{\partial C^*}{\partial x^*} = \frac{1}{Pe} \left(\frac{d_p}{L} \right) \frac{\partial^2 C^*}{\partial x^{*2}} + K$$

onde:

$$C^* = \frac{C}{C_0} ; t^* = \frac{v t}{L} ;$$

$$x^* = \frac{x}{L} \quad e \quad Pe = \frac{v L}{\epsilon D_l} = \frac{Q L}{A \epsilon D_l}$$

Assim, quando Q e L aumentam, o nº de Peclet aumenta e $C^* = C/C_0$ diminui.

Desta forma, ao longo deste trabalho, pudemos verificar através de um planejamento de experimentos como as seis variáveis e suas interações afetam o processo de separação dos isômeros xilenos por adsorção em fase líquida.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

A adsorção preferencial do p-xileno em relação a seus respectivos isômeros em zeolitos do tipo X ou Y, não é devida a um efeito do tipo peneira molecular. Todos estes compostos são capazes de penetrar nos poros do adsorvente, mas os compostos parassubstituídos são mais fortemente adsorvidos nos poros de alguns zeolitos. A maioria dos processos de separação baseia-se mais na adsorção física que na adsorção química. As forças envolvidas na adsorção física são do tipo Van der Waals (repulsão e dispersão) e de interação eletrostática (polarização e do tipo dipolo e quadripolo).

As contribuições de Van der Waals estão sempre presentes, enquanto as eletrostáticas são significativas somente no caso de zeolitos com estrutura iônica.

Dentre os fatores que contribuíram para modificar as forças de interação entre o composto e a superfície, proporcionando uma adsorção diferenciada do p-xileno em relação aos seus isômeros, encontram-se a substituição dos íons Na^+ do zeolito por Ba^{++} e K^+ e a variação do teor de água retido no adsorvente.

Este trabalho propiciou a capacitação da DIPOL, Divisão de Polímeros e Petroquímica do Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo A. Miguez de Mello-CENPES, em estudos de processos de separação por adsorção com respeito à metodologia experimental.

Conclui-se que é possível a obtenção de p-xileno a partir de uma corrente de isômeros, por meio de processo de adsorção em fase líquida em um adsorvente com as características expostas e usando tolueno como dessorvente.

Pode-se verificar através dos pequenos erros experimentais obtidos, que a unidade experimental utilizada neste trabalho fornece uma alta repetibilidade e precisão. Estes baixos erros experimentais torna a unidade sensível ao ponto de verificar pequenas variações nas respostas quando se faz pequenas perturbações nas variáveis.

Sugere-se a construção de uma unidade em escala piloto de concepção simples e contendo apenas um leito de adsorção, de modo que possam ser realizados testes do tipo pulso com amostragens periódicas das correntes de saída, a fim de determinar os tempos de corte do extrato/refinado de forma a obter o produto com a pureza desejada e com determinada recuperação.

Sugere-se ainda, talvez em tese de doutorado, que seja feita a simulação do processo de adsorção através de modelagem matemática apropriada, como aquela apresentada no capítulo 2.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - Othmer, K.; "Encyclopedia of Chemical Technology"; Wiley: New York; Vol. 22; p.467; 1965.
- 2 - Santacesaria, E.; "Metodi di Separazione degli Xileni Isomeri"; La Chimica e L' Industria; Vol. 62; N.4; p.p. 317 - 322; 1980.
- 3 - Milewski, M. and Berak, J.M.; Przemysl Chemiczny; Vol. 54; p.p. 698 - 699; 1975.
- 4 - Wolf, F.; Pilchowski, K.; Mohrmann, K. H. and Hause, E.; "Zur Adsorptiven Trennung von o-/p-Xylolgemischen mit Zeolithischen Molekularsieben der Typen X und Y". Chem. Techn.; Vol. 27; p.p. 739 - 743; 1975.
- 5 - Seko, M.; Oil Gas Journal; Vol. 7; p.81; 1979.
- 6 - Mcketta, J. J. and Cunningham, W. A.; "Encyclopedia of Chemical Processing and Design"; Marcel Dekker, Inc.: New York; Vol. 2; p.p. 174 - 213; 1977.
- 7 - Othmer, K.; "Encyclopedia of Chemical Technology"; Wiley: New York; Vol. 1; p.p. 531 - 581; 3ª edição; 1978.
- 8 - Michaels, A. S.; "Simplified Method of Interpreting Kinetic Data in Fixed-Bed Ion Exchange"; Industrial and Engineering Chemistry; Vol. 44; N. 8; p.p. 1922 - 1930; 1952.
- 9 - Mantell, V. R.; "Adsorption, 2 nd ed."; McGraw - Hill, New York; 1951.
- 10 - Deitz, V.R.; "Bibliography of Solid Adsorbents"; N.B.S. Circular 566; National Bureau of Standards; Washington D. C.; 1956.

- 11 - Vermeulen, T.; Hiester, N. K.; and Klein, G.; "Perry's Chemical Engineers' Handbook"; 4th ed.; McGraw - Hill, Inc.; New York; Sect. 16; 1963.
- 12 - Pittsburgh Chemical Co.; Activated Carbon Division, Adsorption Handbook; 1961.
- 13 - Hirschler, A. E. and Mertes, T. S.; "Liquid-Phase Adsorption Studies Related to the Arosorb Process"; Industrial and Engineering Chemistry; Vol. 47; N. 2; p.p. 193 - 202; 1955.
- 14 - Haresnape, D.; Fidler, F. A. and Lowry, R. A.; "Separation of Sulfur Compounds by Adsorption on Silica Gel"; Industrial and Engineering Chemistry; Vol. 41; N. 12; p.p. 2691 - 2697; 1949.
- 15 - Mair, B. J.; Gaboriault, A. L. and Rossini, F. D.; "Assembly and Testing of 52 - Foot Laboratory Adsorption Column"; Industrial and Engineering Chemistry; Vol. 39; N. 9; p.p. 1072 - 1081; 1947.
- 16 - Eagle, S. and Scott, J. W.; "Liquid Phase Adsorption Equilibria and Kinetics"; Industrial and Engineering Chemistry; Vol. 42; N. 7; p.p. 1287 - 1294; 1950.
- 17 - Hirschler, A. E. and Amon, S.; "Adsorption - A Tool in the Preparation of High-Purity Saturated Hydrocarbons"; Industrial and Engineering Chemistry; Vol. 39; N. 12; p.p. 1585 - 1596; 1947.
- 18 - Broughton, D. B.; Bieser, H. J. and Anderson, M. C.; Pet. Int. (Milan); Vol. 23; N. 3; p. 91; 1976.
- 19 - Broughton, D. B.; Bieser, H. J. and Persak, R. A.; Pet. Int. (Milan); Vol. 23; N. 5; p. 36; 1976.
- 20 - Broughton D. B.; "Molex: Case History of a Process";

- Chemical Engineering Progress; Vol. 64; N. 8; p.p. 60 - 65; 1968.
- 21 - Broughton, D. B. and Lickus, A. G.; "A Way to Get Heavy Normal Paraffins"; Petroleum Refiner; Vol. 40; N. 5; p.p. 173 - 174; 1961.
- 22 - Carson, D. B. and Broughton, D. B.; "The Molex Process"; Petroleum Refiner; Vol. 38; N. 4; p.p. 130 - 134; 1959.
- 23 - Broughton, D. B.; Neuzil, R. W.; Pharis, J. M. and Brearley, C. S.; "The Parex Process for Recovering Paraxylene"; Chemical Engineering Progress; Vol. 66; N.9; p.p. 70 - 75; 1970.
- 24 - Koenig, G.; "Erdoel Kohle"; Vol. 26; N. 6; p. 323; 1973.
- 25 - Thornton, D. P.; "Extract p-Xylene with Parex"; Hydrocarbon Processing; Vol. 49; N. 11; p.p. 151 - 155; 1970.
- 26 - Adams, F. H.; Eur. Chem. News; Vol. 62; p. 13; 1972.
- 27 - Broughton, D. B. and Berg, R. C.; "Olefins by Dehydrogenation - Extraction"; Hydrocarbon Processing; Vol. 48; N. 6; p.p. 115 - 117; 1969.
- 28 - Broughton, D. B. and Berg, R. C.; "National Petroleum Refiners Association", 1969 Annual Meeting, March 23, 1969, technical paper AM - 69 - 38.
- 29 - Othmer, K. - Molecular Sieves - "Encyclopedia of Chemical Technology"; Vol. 15; p.p. 638 - 669; 3ª edição; John Wiley e Sons, Inc; 1981.
- 30 - Cooper, D. E.; Griswold, H. E.; Lewis, R. M. and

- Stokeld, R. W.; "Improved Desorption Route to Normal Paraffins"; Chemical Engineering Progress; Vol. 62; N. 4; p.p. 69 - 74; 1966.
- 31 - Davis, W. H.; Harper, J. I. and Weatherly, E. R.; "The Arosorb Process in Refinery Operations"; Petroleum Refiner; Vol. 31; N. 5; p.p. 109 - 113; 1952.
- 32 - de Rosset, A. J.; Neuzil, R. W. and Korous, D. J.; "Liquid Column Chromatography as a Predictive Tool for Continuous Countercurrent Adsorptive Separations"; Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.; Vol. 15; N. 2; p.p. 261 - 266; 1976.
- 33 - King, C. J.; "Separation Processes" - McGraw - Hill Book Company; New York; 1971.
- 34 - Morbidelli, M.; Servida, A.; Storti, G. and Carrà. S.; "Simulation of Multicomponent Adsorption Beds. Model Analysis and Numerical Solution"; Ind. Eng. Chem. Fundam.; Vol. 21; N.2; p.p. 123 - 131; 1982.
- 35 - Thomas, H. C.; "Heterogeneous Ion Exchange in a Flowing System"; Vol. 66; p.p. 1664 - 1666; 1944.
- 36 - Cooney, D. O. and Lightfoot, E. N.; "Existence of Asymptotic Solutions to Fixed-Bed Separations and Exchange Equations"; Ind. Eng. Chem. Fundamentals; Vol. 4; N. 2; p.p. 233 - 236; 1965.
- 37 - Von Rosenberg, D. V.; Chambers, R. P. and Swan, G. A.; "Numerical Solution of Surface Controlled Fixed-Bed Adsorption"; Ind. Eng. Chem. Fundam.; Vol. 16; N. 1; p.p. 154 - 157; 1977.
- 38 - Hsieh, J. S. C.; Turiam, R. M. and Tien, C.; "Multicomponent Liquid Phase Adsorption in Fixed Bed"; Aiche Journal; Vol. 23; N. 3; p.p. 263 - 275; 1977.

- 39 - Fritz, W. and Schluender, E. U.; "Simultaneous Adsorption Equilibria of Organic Solutes in Dilute Aqueous Solutions on Activated Carbon"; Chemical Engineering Science; Vol. 29; N. 5; p.p. 1279 - 1282; 1974.
- 40 - Liapis, A. I. and Rippin. D. W. T.; "A General Model for the Simulation of Multi-Component Adsorption from a Finite Bath"; Chemical Engineering Science; Vol. 32; N. 6; p.p. 619 - 627; 1977.
- 41 - Amundson, N. R. and Aris, R.; "Mathematical Methods in Chemical Engineering: First-order. Partial Differential Equations with Applications"; Vol. 2; Prentice Hall: Englewood - Cliffs, N. J.; 1973.
- 42 - Montgomery, D. C. "Design and Analysis of Experiments"; John Wiley & Sons - New York - 2ª edição; 1983.
- 43 - Natrella, M. G. "Experimental Statistics" National Bureau of Standards-Handbook 91; 1963.
- 44 - Yates, F., "The Design and Analysis of Factorial Experiments"; Technical Communication nº 35; Imperial Bureau of Soil Science; Harpenden; England; 1937.
- 45 - Cochran, W. G. e Cox, G. M.; "Experimental Designs" (2d. edition); John Wiley and Sons; Inc.; New York; N. Y.; 1957.
- 46 - Davies, O. L. (Ed.); "The Design and Analysis of Industrial Experiments"; Hafner Publishing Co.; New York; N. Y.; 1954.
- 47 - Carrà, S.; Santacesaria, E.; Morbidelli, M.; Storti, G.; Servida, A.; Danise, P.; Mercenari, M. and Gelosa, D.; "Separation of Xylenes on Y Zeolites - Part 1, Part 2 and Part 3"; Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.; Vol. 21; N. 3; p.p. 440 - 457, 1982.

APÊNDICE I

PROCEDIMENTOS PRÉ-OPERACIONAL

DA UNIDADE DE ADSORÇÃO

E DO TESTE PULSO

I.1 - PRÉ-OPERAÇÃO DA UNIDADE DE ADSORÇÃO

I.1.1 - Teste de Vazamento na Coluna de Adsorção

O teste é realizado com nitrogênio superseco (N_2SS) à temperatura ambiente e à pressão manométrica de 9 bar, conforme descrito:

Bloquear as válvulas 2,3,10,24 e 25, alterar o sentido da válvula 21 para permitir a passagem de N_2SS , colocar a válvula 22 na posição horizontal (passagem para dentro da coluna), pressurizar a linha com N_2SS e abrir a válvula 10 de modo a pressurizar a coluna. Fechar a válvula 10 e testar vazamento na coluna, verificando se há queda de pressão no sistema. Ao término da operação, retornar as válvulas 21 e 22 às posições iniciais.

I.1.2 - Limpeza dos Tanques de Carga (A) e Dessorvente (B)

I.1.2.1 - Procedimento Geral

Bloquear as válvulas 2,3,10 e 25. Pressurizar a linha com N_2SS a 2 bar. Bloquear as válvulas 4 e 5. Ligar a bomba de vácuo no sistema de traps com gelo seco e álcool. Abrir a válvula 1.

I.1.2.2 - Tanque A - Capacidade 1 Galão - Aço Inox 316

Bloquear as válvulas 6,8,11,13 e 14. Abrir a válvula 2 e pressurizar o tanque A com N_2SS . Fechar a válvula 2. Aliviar a pressão de N_2SS com impurezas, abrindo a válvula 13 (dreno) e fechando-a em seguida. Fazer vácuo no tanque A abrindo a válvula 5 e fechando-a em seguida. Repetir esta operação enquanto for detectada a presença de impurezas na saída da válvula 13.

I.1.2.3 - Tanque B - Capacidade 1 Galão - Aço Inox 316

Bloquear as válvulas 7,9,15,17 e 18. Abrir a válvula 3 e pressurizar o tanque B com N_2SS . Fechar a válvula 3. Aliviar a pressão de N_2SS com impurezas, abrindo a válvula 17 (dreno) e fechando-a em seguida. Fazer vácuo no tanque B abrindo a válvula 4 e fechando-a em seguida. Repetir esta operação enquanto houver saída de impurezas pelo dreno (válvula 17).

Ao final das operações descritas nos itens I.1.2.2 e I.1.2.3, despressurizar a linha de N_2SS e manter a bomba de vácuo ligada.

I.1.3 - Adição de Carga e Dessorvente

I.1.3.1 - Procedimento Geral

Bloquear as válvulas 2,3,4,5 e 25, mantendo aberta a válvula 1 (vácuo). Neste momento, carga e dessorvente devem estar pesados e analisados de acordo com a especificação do teste a ser realizado.

I.1.3.2 - Carga - Tanque A

Bloquear as válvulas 6,8,11,12,13 e 14. Abrir a válvula 5 e fazer vácuo no tanque A. Após a retirada do ar contido no tanque, bloquear a válvula 5 (vácuo) e admitir a carga no tanque, abrindo a válvula 8. Terminada a operação de transferência, abrir as válvulas 6 (vent com atmosfera de N_2), 11 (visor de nível), 12 e 14. Fechar a válvula 8.

I.1.3.3 - Dessorvente - Tanque B

Bloquear as válvulas 7,9,15,16,17 e 18. Abrir a válvula 4 e fazer vácuo no tanque B. Após a retirada do ar contido no tanque, bloquear a válvula 4 (vácuo) e admitir o dessorvente no tanque, abrindo a válvula 9. Terminada esta

operação, abrir as válvulas 7 (vent com atmosfera de N_2), 15 (visor de nível), 16 e 18. Fechar a válvula 9. Desligar a bomba de vácuo e bloquear a válvula 1. Aliviar o vácuo da linha abrindo a válvula 25 (vent) e fechando-a em seguida.

I.1.4 - Ajuste das Condições Operacionais

I.1.4.1 - Curva de Calibração da Bomba (lado carga e dessorvente)

Sob condições de temperatura e pressão predeterminadas para operação da unidade, são levantadas curvas de calibração da bomba, lado da carga e lado do dessorvente (figs. 4.2 e 4.3).

- temperatura da coluna: 100°C (com 3 pontos de medição)
- temperatura do preaquecedor: 150°C
- pressão de trabalho: 9 bar (manométrica)

I.1.4.2 - Vazão da Bomba - Lado Carga (A)

I.1.4.2.1 - Posicionamento das Válvulas

As válvulas 14, 19, 21 e 22 deverão estar nas posições descritas a seguir, para que seja possível ligar a bomba - lado carga:

a) válvula 14 (3 vias) - deverá estar, inicialmente, na posição de reciclo da carga para o tanque;

b) válvula 19 (válvula de segurança) - ajustada para trabalhar com pressão de até 15 bar. Esta válvula é absolutamente necessária por questões de segurança, pois a bomba é de deslocamento positivo e qualquer entupimento existente a jusante da mesma irá causar um aumento substancial e contínuo da pressão do sistema, podendo resultar em um vazamento sob pressão;

c) válvula 21 (3 vias) - deverá ser mantida sempre no sentido de permitir a passagem da carga até a válvula 22;

d) válvula 22 (4 vias) - deverá estar na posição horizontal para permitir a chegada da carga ao preaquecedor.

I.1.4.2.2 - Procedimento Operacional

Ligar a bomba, inverter o sentido da válvula 14, permitindo, desta forma, a chegada da carga à coluna instalada no forno da unidade. O controle da pressão é feito com a abertura da válvula 24 (micrométrica), sendo a mesma indicada em um manômetro (faixa de 0 a 20 bar) instalado à saída da coluna de adsorção. A pressão foi mantida constante em todas as corridas em 9 bar.

A medição de vazão é feita posicionando-se a escala da bomba em valores preestabelecidos e medindo-se a vazão à saída da unidade com uma bureta graduada e um cronômetro.

I.1.4.3 - Vazão da Bomba - Lado Dessorvente (B)

I.1.4.3.1 - Posicionamento das Válvulas

As válvulas 18, 20 e 22 deverão estar nas posições descritas a seguir, para que seja possível ligar a bomba - lado dessorvente:

a) válvula 18 (3 vias) - deverá estar, inicialmente, na posição de reciclo do dessorvente para o tanque;

b) válvula 20 (válvula de segurança) - ajustada para trabalhar com pressão de até 15 bar, por motivos descritos no posicionamento da válvula 19;

c) válvula 22 (4 vias) - deverá estar na posição vertical para permitir a chegada do dessorvente ao preaquecedor.

I.1.4.3.2 - Procedimento Operacional

O procedimento é idêntico ao descrito no item I.1.4.2.2. excetuando-se que a válvula a ser invertida após ligar a bomba é a 18.

I.2 - TESTE PULSO

I.2.1 - Variáveis Operacionais

I.2.1.1 - Temperatura

A temperatura do forno da unidade é controlada por um programador de temperatura, e a temperatura no leito medida por meio de três termopares do tipo J instalados, respectivamente, no início, meio e final da coluna. A temperatura do injetor, que serve de preaquecedor, é controlada por um termostato, ligado a um termopar (tipo J) instalado no bloco do injetor do cromatógrafo.

I.2.1.2 - Vazão da Bomba

Uma vez prontas as curvas de calibração para cada lado da bomba, basta verificar a marcação a ser colocada em cada vernier da bomba que corresponde à vazão desejada.

I.2.1.3 - Pressão

A pressão de trabalho estabelecida para o sistema é de 9 bar, sendo controlada pela válvula 24 (válvula micrométrica), instalada na saída da coluna. As válvulas 12 e 16 deverão ser mantidas abertas.

I.2.2 - Procedimento Operacional

- Ligar a bomba, girar a válvula 18 no sentido de passagem do dessorvente pela coluna. Manter a válvula 24 aberta, e válvula 22 na posição vertical.

- No momento em que o dessorvente chegar à saída da coluna, iniciar o aquecimento do forno da unidade e injetor. Aguardar a estabilização destas temperaturas, que serão acompanhadas em um indicador digital de temperatura (multímetro).

- Após a estabilização das temperaturas, girar a válvula 14, para permitir a passagem da carga até a válvula 22, mantida na posição vertical, permitindo que esta seja controlada pela válvula 23 (válvula micrométrica) à pressão de 9 bar, com saída para descarte.

- Quando as pressões da bomba, lado carga e dessorvente, estiverem determinadas, iniciar a corrida, colocando a válvula 22 na posição horizontal e admitindo carga na coluna por um tempo predeterminado, durante o qual o dessorvente será desviado para o descarte através da válvula 23.

- Findo o tempo de pulso, retornar a válvula 22 à posição vertical, readmitindo dessorvente na coluna e colocando a válvula 14 na posição inicial de reciclo para o tanque.

- Este procedimento será acompanhado por um cronômetro acionado no momento da mudança da válvula 22 da posição vertical para a posição horizontal. As amostras serão coletadas na saída da coluna, com o auxílio de um coletor de amostras. Ao final da corrida, a bomba será desligada, colocando-se a válvula 18 na posição de reciclo para o tanque.

APÊNDICE II

MÉTODO CROMATOGRÁFICO

II.1 - MÉTODO CROMATOGRÁFICO

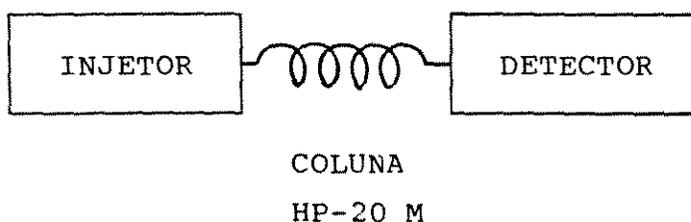
As cargas e efluentes da unidade de bancada foram analisados quantitativamente por cromatografia gasosa em coluna capilar.

Foi usado cromatógrafo HP - Hewlett Packard, modelo 5890, com detector de ionização de chama, acoplado a integrador modelo HP 3393 A e a unidade de disco modelo HP 9114 B.

A separação do p-xileno e demais compostos da carga e efluentes foi feita em uma coluna capilar, modelo HP - 20 M, conforme descrito a seguir:

fabricante:	Hewlett Packard
fase estacionária:	Carbowax 20 M
comprimento:	25 m
diâmetro:	0,32 mm
espessura do filme:	0,3 μ m
nº mínimo de pratos/metro:	2100

II.2 - ESQUEMA DE INSTALAÇÃO



II.3 - CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO DO CROMATÓGRAFO

gás de arraste:	hélio
vazão do gás de arraste:	0.58 ml/min
vazão de hidrogênio:	32.8 ml/min
vazão de ar:	400 ml/min
SPLIT:	1:100
injeção de amostra:	0.7 μ l

temperatura do forno: 100°C
 temperatura do injetor: 200°C
 temperatura do detector: 200°C
 tempo de análise: 7 min

II.4 - CONDIÇÕES DE INTEGRAÇÃO

* LIST: METH 2

RUN PARAMETERS

ZERO = 10
 ATT 2^ = 8
 CHT SP = 0.5
 AR REJ = 0
 THRSH = 2
 PK WD = 0.04

TIMETABLE EVENTS

0.100 INTG # = 8
 3.000 PK WD = 0.04
 3.000 INTG # = 3
 3.800 PK WD = 0.07
 3.800 INTG # = 3
 4.700 PK WD = 0.09
 4.700 INTG # = 3
 5.300 PK WD = 0.10
 5.300 INTG # = 3

CALIBRATION

NORM

REF % RTW: -0.300 NON-REF % RTW: 10.000

LEVEL: 1 RECALIBRATIONS: 1

CAL#	RT	LV	AMT	AMT/AREA
1	3.309	1	1.0000E+00	1.0684E+00
2R	4.300	1	1.0000E+00	1.0000E+00
3	4.860	1	1.0000E+00	9.7850E-01
4	5.447	1	1.0000E+00	9.9210E-01

CAL# NAME

1 HEPT
 2 TOL
 3 p.XIL
 4 o.XIL

INTEGRATION PLOT TYPE FILTERED

RUN DATA STORAGE

Store signal data YES
 Device M
 Bunched or raw data RAW
 Store processed peaks NO

CALIBRATION OPTIONS

RF of uncalibrated peaks 0.0000E+00
 Calibration fit P
 Disable post-run RT update .. NO
 MUL FACTOR 1.0000E+00

REPORT OPTIONS

Suppress local report NO
 Peak height mode NO
 Report uncalibrated peaks ... NO
 Extended report YES

POST-RUN LIST OPTIONS

Store post-run report NO
 External post-run report NO
 List run parameters NO
 List timetable NO
 List calibration table NO
 List remote method NO

HP 5890A GAS CHROMATOGRAPH
 LOOP ADDRESS: 8

OVEN TEMP = 100 SETPT = 100
 EQUIB TIME = 1.00 CRYO OFF
 OVEN MAXIMUM = 200
 INITIAL TEMP = 100
 INITIAL TIME = 7.00

RUN LENGTH = 7.00 MIN

INJ A TEMP = 75 SETPT = 200 (OFF)
 INJ B TEMP = 200 SETPT = 200
 DET A TEMP = 22 SETPT = 300 (OFF)
 DET B TEMP = 200 SETPT = 200

SIGNAL 1 = B
 INET FULL RANGE DATA ON
 RANGE = 4
 ZERO = 10.0
 ATTN = 0

SIGNAL 2 = B
 RANGE = 4
 ZERO = 10.0
 ATTN = 0

DETECTOR A = TCD (OFF) POLARITY = +
 DETECTOR B = FID (ON)

PURGE A = ON
 PURGE B = OFF

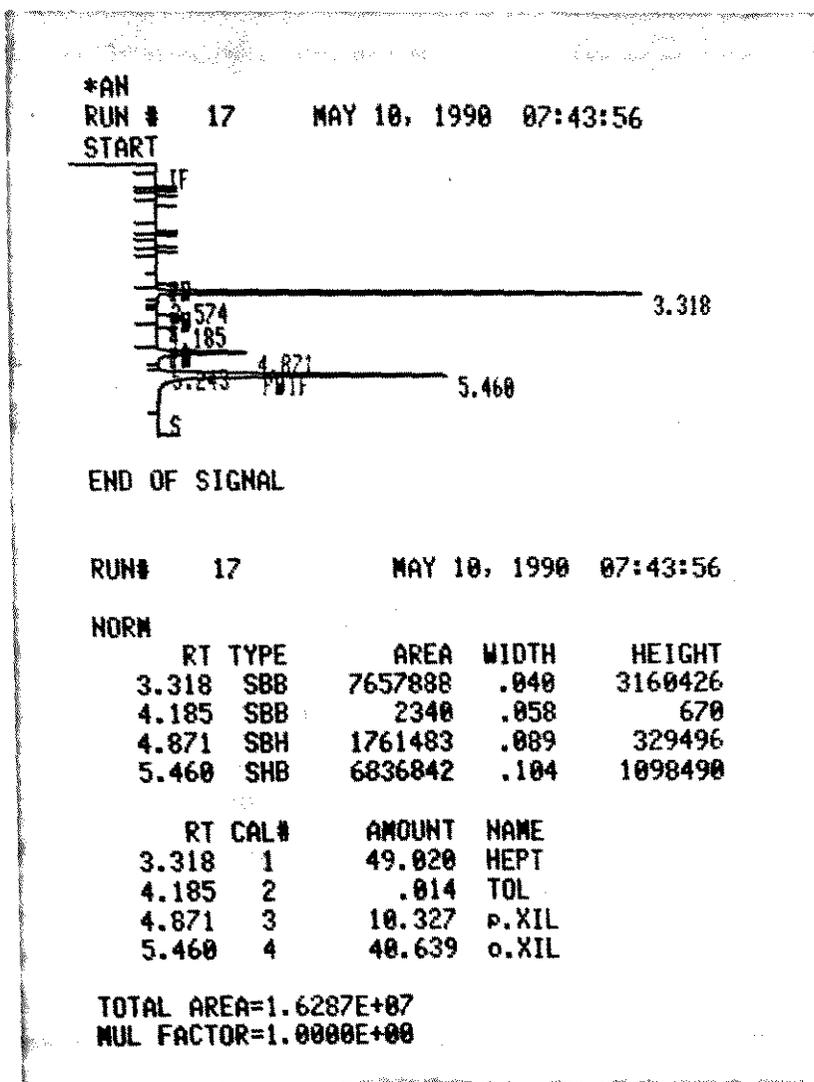
APÊNDICE III

ESPECIFICAÇÕES DAS CARGAS, DESSORVENTE E

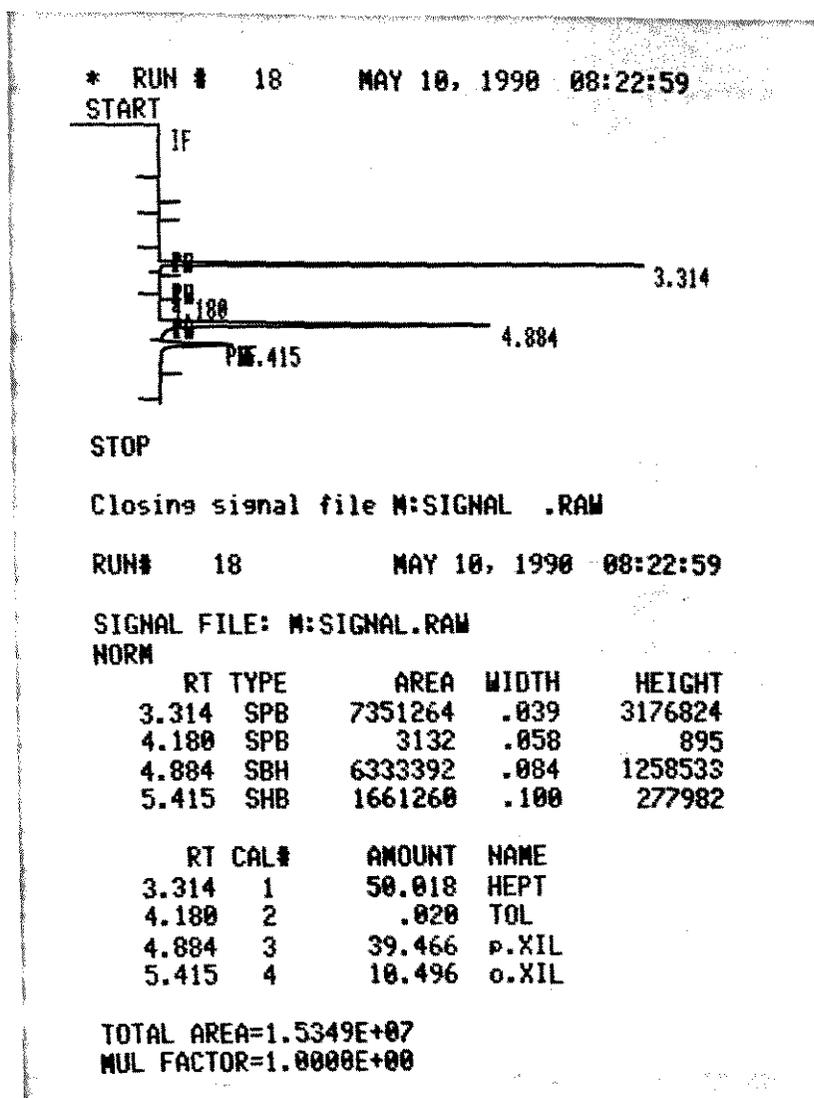
SUBSTÂNCIAS UTILIZADAS NESTA PESQUISA

III.1 - CARGAS UTILIZADAS:

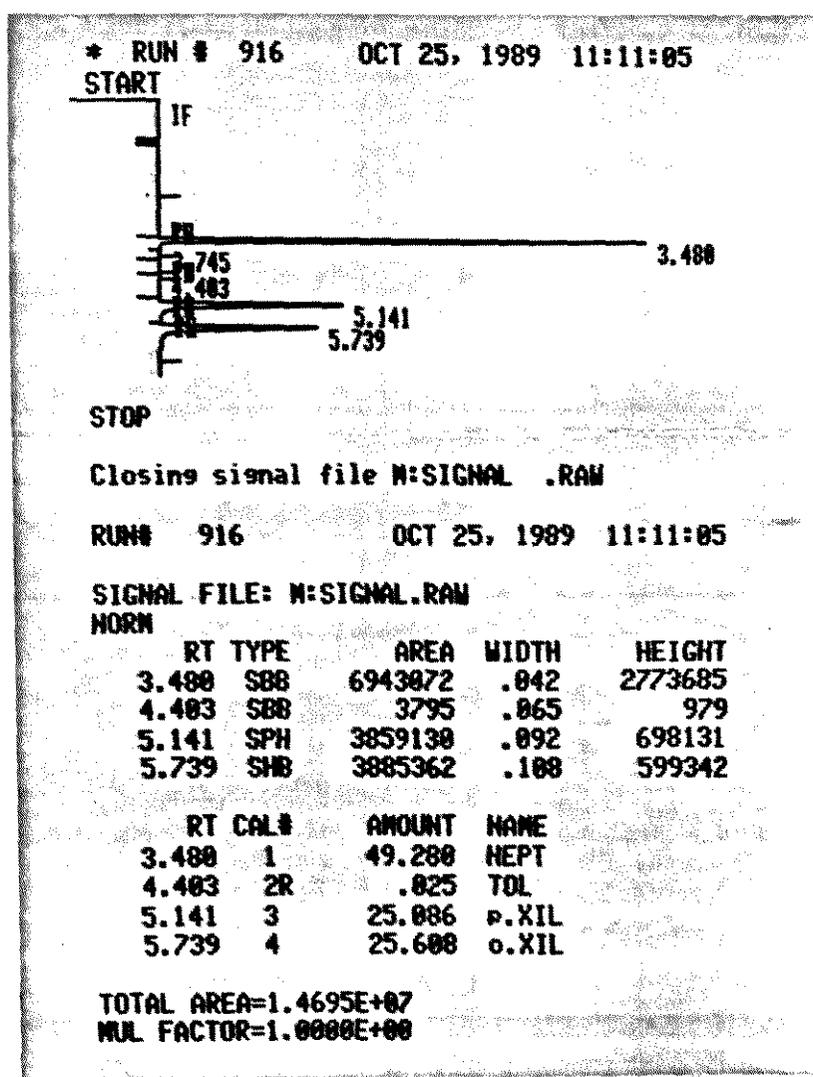
III.1.1 - Carga de 10% p-xileno:



III.1.2 - Carga de 40% p-xileno:

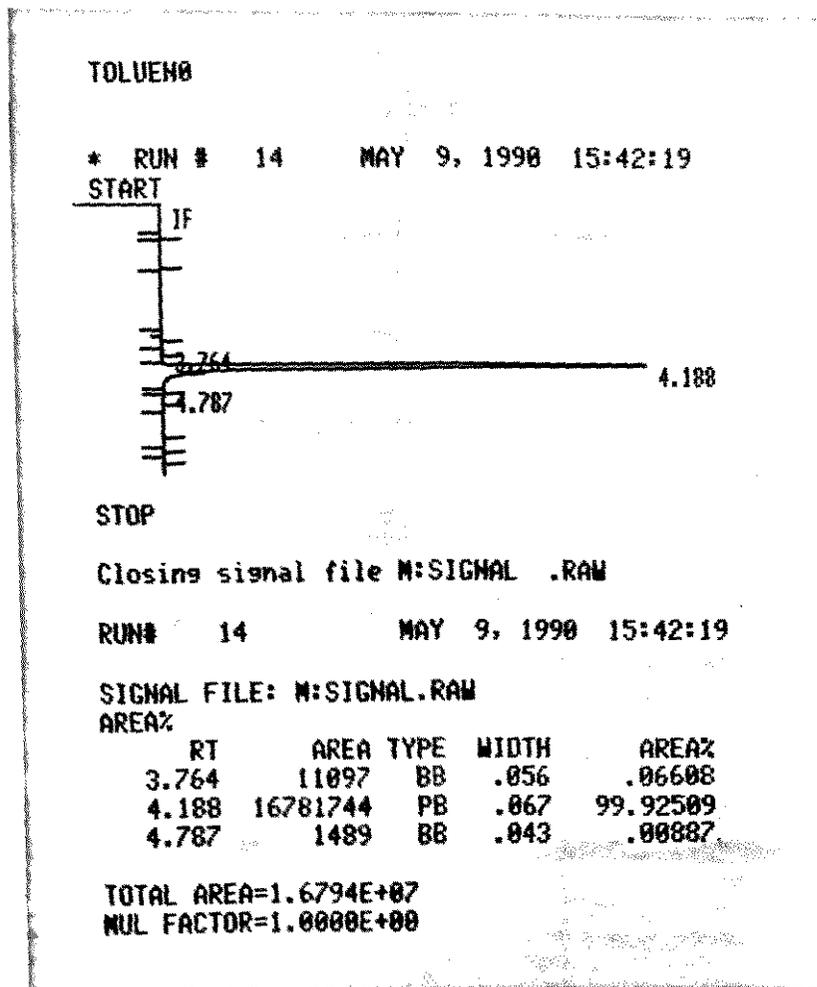


III.1.3 - Carga de 25% p-xileno (carga média):



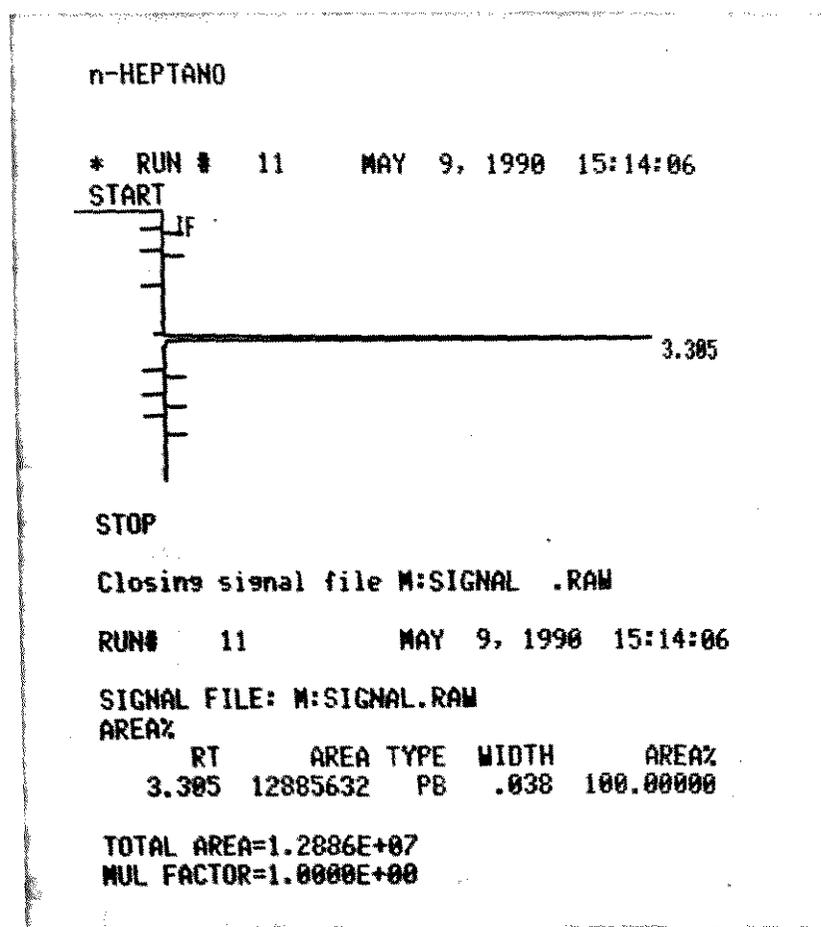
III.2 - ESPECIFICAÇÃO DO DESSORVENTE:

- a - Substância: tolueno
- b - Fabricante: VETEC - Química Fina Ltda
- c - Teor(CG): mínimo 99%
- d - Ponto de ebulição: 110,6°C
- e - Resíduo após evaporação: máximo 0,001%
- f - Água: máximo 0,03%
- g - Compostos sulfurosos (como S): máximo 0,003%



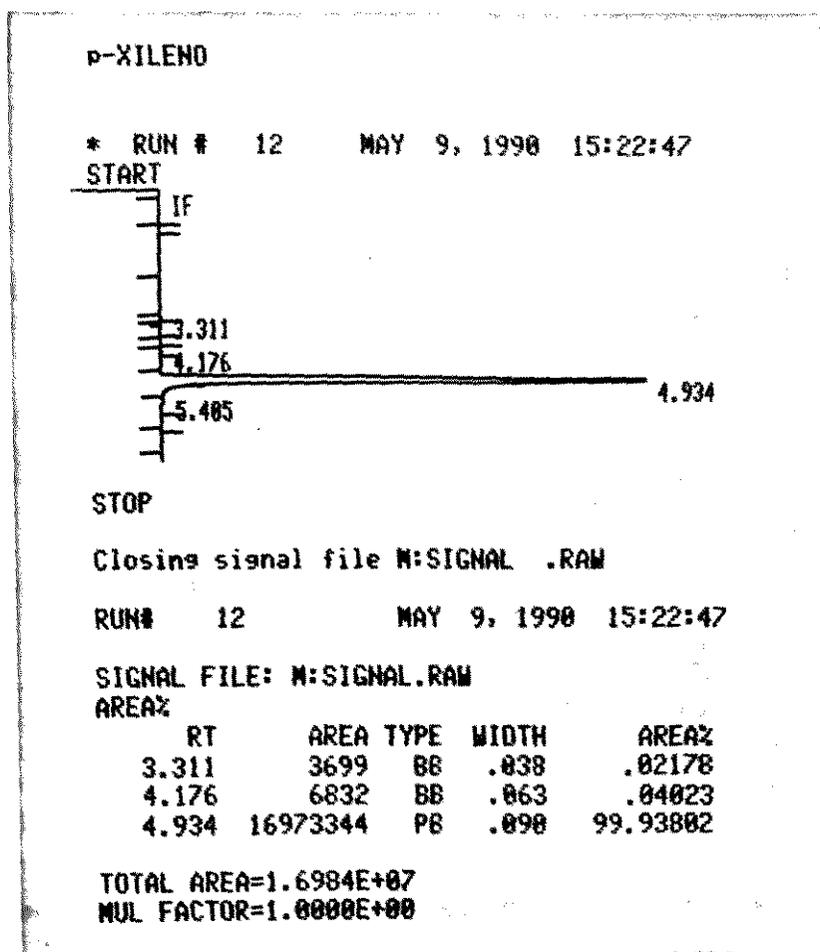
III.3 - ESPECIFICAÇÃO DAS SUBSTÂNCIAS:**III.3.1 - n-Heptano:**

- a - Fabricante: Phillips
- b - Teor (ASTM para teste de octanagem): mínimo 99,75%
- c - Isooctano: máximo 0,1%
- d - Ponto de ebulição: 98,4°C



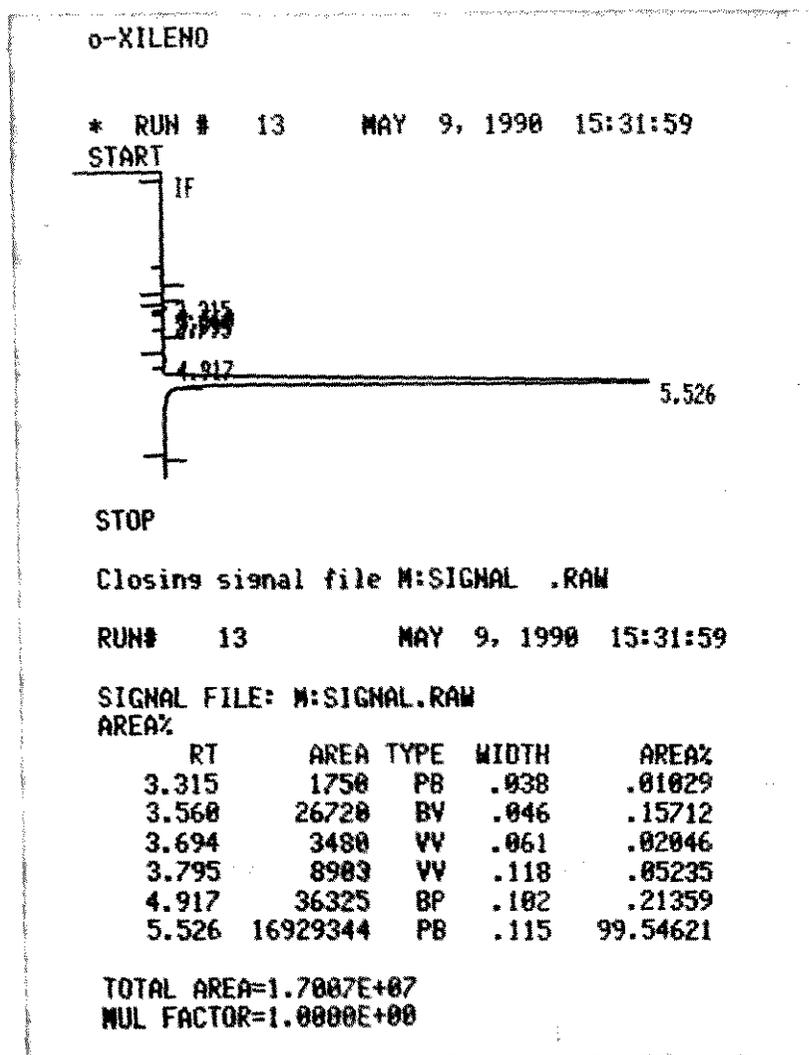
III.3.2 - p-Xileno:

- a - Fabricante: Aldrich Chemical Company
- b - Teor (CG): mínimo 99%
- c - Ponto de ebulição: 138,3°C



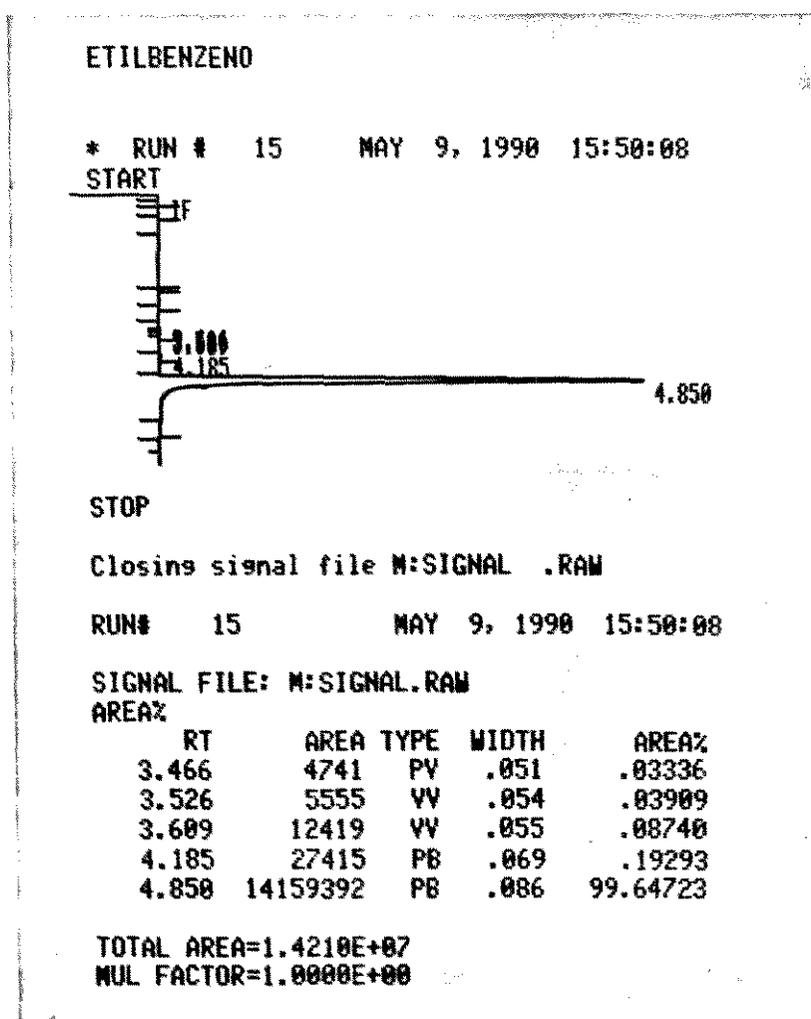
III.3.3 - o-Xileno:

- a - Fabricante: Carlo Erba
- b - Teor (GLC): mínimo 99%
- c - Ponto de ebulição: 144,4°C
- d - Água: máximo 0,02%
- e - Tolueno: máximo 0,15%
- f - Benzeno: máximo 0,15%
- g - Etilbenzeno: máximo 0,15%



III.3.4 - Etilbenzeno:

- a - Fabricante: Merck
- b - Teor (GC): mínimo 99%
- c - Ponto de ebulição: 136,2°C



APÊNDICE IV

CARACTERÍSTICAS DO ADSORVENTE

IV.1 - CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS:

A análise da composição química do adsorvente, mostrou os seguintes teores:

Ba - 18% de peso
K - 2,6% de peso
Na - 0,33% de peso
S - ausente
Fe - 0,06% de peso
Si/Al - 1,11

Foram ainda pesquisados os seguintes cátions: Ca, Sr, Mn, Cu, Co, Ni, Zn, Rb, Cs e Ag, não tendo sido detectada a presença de nenhum deles.

- Relação sílica/alumina (SAR):

SAR mássico: 1,31

SAR molar: 2,22

- Perda de H₂O à 350°C: 18,5% de peso

- Terras raras:

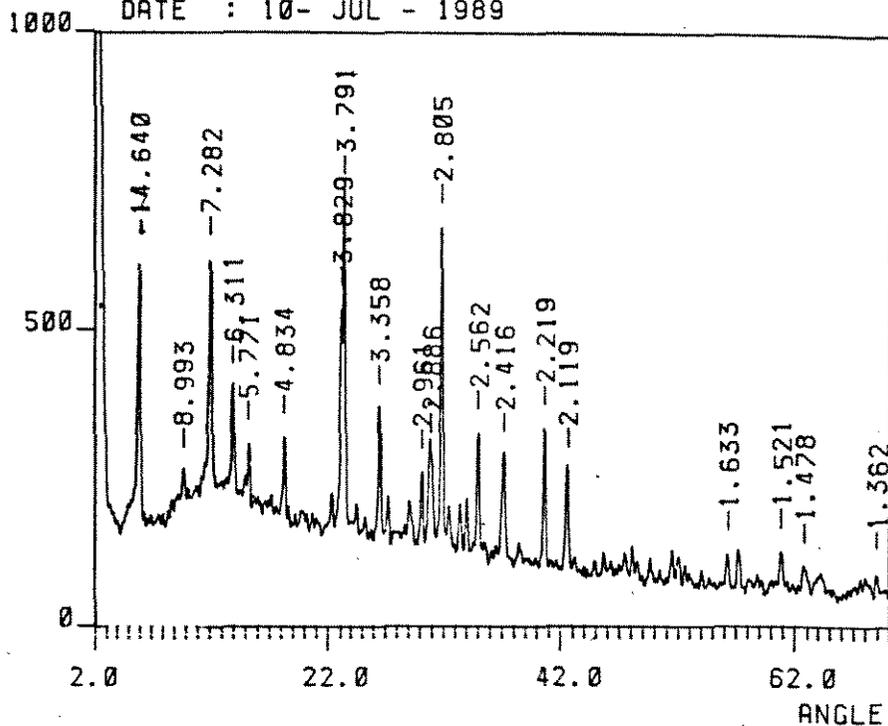
Re₂O₃ - 0,28% de peso

IV.2 - CARACTERÍSTICAS FÍSICAS:

- Diâmetro médio das partículas: 0,61 mm
- Área específica (método BET): 386 m²/g
- Densidade BULK: 3,1153 g/ml
- Densidade aparente: 23,1409 g/ml

IV.3 - DIFRATOMETRIA DE RAIOS X:

COUNTS

FILE : R1785B
DATE : 10- JUL - 1989

Measure condition
 Sample B
 Target Cu
 kV 40.0 kV
 mA 20.0 mA
 Start angle 2.00 deg.
 Stop angle 70.00 deg.
 Step angle 0.040 deg.
 M.time 0.60 sec.
 Operator
 Memo

2θ (°)	D (Å)	I (counts)	I/I_0
---------------	---------	--------------	---------

6.04	14.640	612	85	40.68	2.219	332	46
9.64	8.993	261	36	42.68	2.119	258	36
12.16	7.282	616	86	56.36	1.633	121	17
14.04	6.311	402	56	60.92	1.521	126	18
15.36	5.771	307	43	62.92	1.478	101	14
18.36	4.834	317	44	68.96	1.362	88	12
23.24	3.829	533	74				
23.48	3.791	718	100				
26.56	3.358	367	51				
30.20	2.961	256	36				
31.00	2.896	284	40				
31.92	2.805	668	93				
35.04	2.562	323	45				
37.24	2.416	285	40				

APÊNDICE V

PROCEDIMENTO OPERACIONAL DA UNIDADE

DE TRATAMENTO TÉRMICO

V.1 - PREPARO DA UNIDADE DE TRATAMENTO TÉRMICO

- Pesa-se o adsorvente virgem em quantidade suficiente para a realização dos experimentos (cerca de 100g para colunas de adsorção de 2m). O adsorvente é colocado em uma placa de Petri e esta colocada em um dessecador contendo uma solução saturada de CaCl_2 . Reserva-se até que não haja mais aumento de peso, o que acontece em um prazo máximo de cinco dias. Ao final do quinto dia, pesa-se o adsorvente completamente saturado com água.

- O adsorvente saturado é colocado na célula de vidro, respeitando-se a seguinte ordem de colocação: anéis de vidro, lã de vidro, adsorvente saturado, lã de vidro e anéis de vidro. Ele deve ocupar a região da coluna de vidro, de modo que esteja na zona de aquecimento mais uniforme da fornalha, uma vez que não deve haver variação maior que 5°C entre um ponto e outro do leito de adsorvente.

- Uma rolha de borracha é colocada na parte superior da célula de vidro. Esta possui quatro orifícios, pelos quais passam os três termopares do tipo J (TP1, TP2 e TP3) e o tubo para entrada do N_2SS .

- Coloca-se a célula na fornalha e isolam-se, com fitas de amianto, as suas partes externas à fornalha. O termopar de controle da fornalha também é colocado ao lado da célula.

- Liga-se a água de refrigeração da fornalha e ajusta-se a vazão. Colocam-se água e gelo nas cubas para resfriamento dos traps.

- Pressuriza-se o sistema com N_2SS à pressão de 1,2 kgf/cm^2 e testam-se vazamentos.

- Liga-se o indicador digital de temperatura e, com a fornalha desligada, verifica-se se os termopares TP1, TP2 e TP3 apresentam temperaturas em torno da ambiente.

- As condições de operação da unidade são:

gás:	nitrogênio superseco
pressão:	1,2 kgf/cm ²
vazão:	0,42 l/min
vazão de água de refrigeração:	0,23 ml/min
temperatura da fornalha:	até 300°C

V.2 - DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ÁGUA DO ADSORVENTE X TEMPERATURA

Foram realizadas dez corridas experimentais, usando-se para cada corrida uma nova amostra de adsorvente preparado conforme descrito no item anterior. Em cada corrida, foram determinados os teores de água para dez temperaturas na faixa de 80°C a 300°C (80°C e de 100 a 300°C, de 25 em 25°C), conforme descrição a seguir:

- após ajustadas as condições de operação, inicia-se o procedimento ligando o aquecimento da fornalha e acertando o TIC para o primeiro ponto de temperatura, fazendo-se a leitura para os três termopares no indicador de temperatura. Após ser atingida, na fornalha, a temperatura estabelecida, aguarda-se a estabilização da temperatura no interior da célula de vidro. Com o aumento de temperatura e o arraste pelo N₂SS, a água adsorvida nos poros é dessorvida e condensada no traps. Estes são, então, retirados e pesados de modo a se determinar a massa de água dessorvida. O TIC é, então, ajustado para o segundo ponto de temperatura, seguindo-se o mesmo procedimento usado para o primeiro ponto. O procedimento foi repetido para os dez pontos preestabelecidos;

- o tempo total gasto para cada corrida foi de 16h, tendo as primeiras oito horas sido gastas para elevar a temperatura do leito até 100°C. Este cuidado advém da instabilidade cristalina do adsorvente quando submetido a temperaturas elevadas contendo alto teor de água;

- após a temperatura de 300°C, a quantidade de água dessorvida é desprezível. Assim, considera-se que a massa dessorvida até esta temperatura seja a massa total de água existente no início das experiências;

Deste modo, é possível saber o teor da água retida no adsorvente em cada temperatura, traçando-se a curva mostrada na figura V.1, cuja equação ajustada é uma cúbica do tipo:

$$\text{teor de água} = A+B(T - NO)+C(T-NO)^2+D(T-NO)^3 \quad \text{V.1}$$

onde:

$$\begin{aligned} NO &= 94,9 \\ A &= 0,1197 * E02 \\ B &= -0,3878 * E-01 \\ C &= -0,3377 * E-03 \\ D &= 0,1209 * E-05 \end{aligned}$$

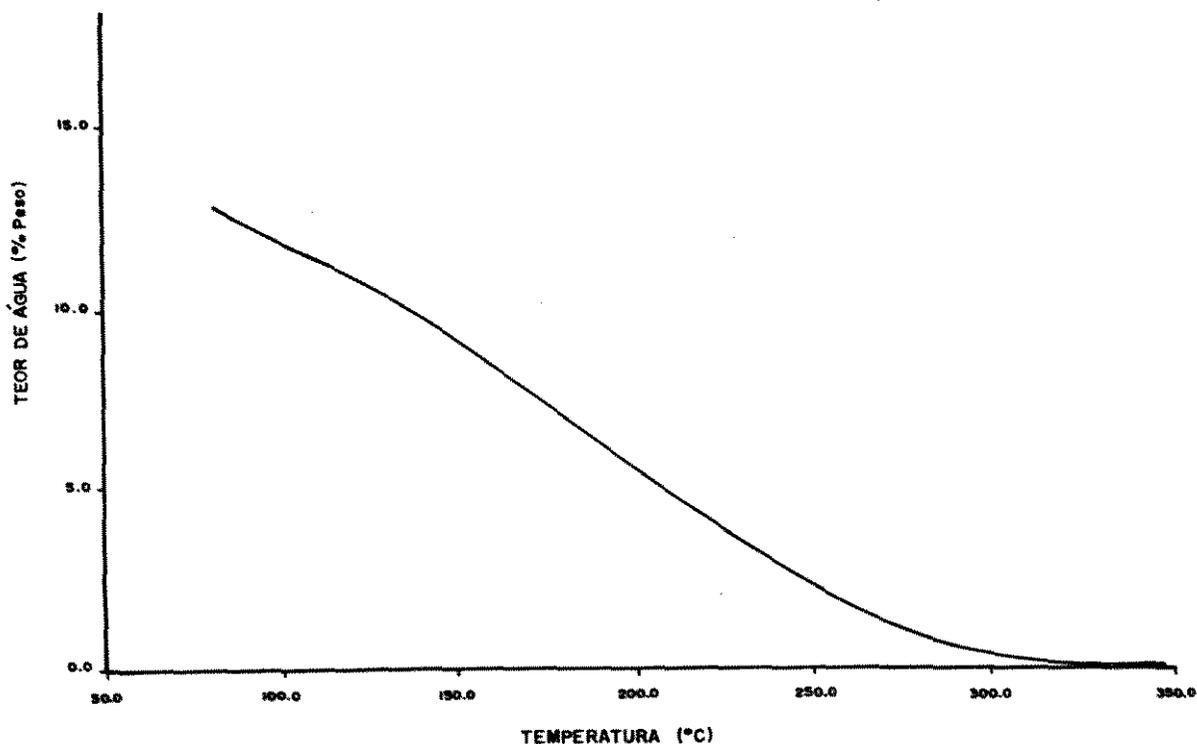


Fig. V.1 - Teor de água no adsorvente em função do tratamento térmico.

V.3 - PREPARO DO ADSORVENTE

Após a fixação do teor de água requerido para o teste experimental a ser realizado, usa-se a equação (V.1) para determinar a temperatura de tratamento térmico.

Depois de efetuar a operação de preparo da unidade de tratamento térmico, inicia-se o aquecimento da fornalha ajustando-se o TIC na temperatura desejada e efetuando a leitura no indicador digital de temperatura.

Aguarda-se a estabilização da temperatura até que não haja mais dessorção de água.

Ajusta-se um novo ponto no TIC e aguarda-se a estabilização e dessorção. Este procedimento é feito para cada ponto até se atingir a temperatura calculada para o desejado teor de água.

Uma vez atingida a temperatura final, esta é mantida por mais de uma hora. Desliga-se, então, o aquecimento da fornalha, mantendo-se ainda o nitrogênio superseco passando pelo leito até o resfriamento do sistema.

Retira-se a célula de vidro, e o adsorvente tratado é colocado em um recipiente onde é mantido em atmosfera de N_2 SS até sua transferência para a coluna da unidade de teste de adsorção.

V.4 - TRATAMENTO TÉRMICO NA UNIDADE DE TESTES DE ADSORÇÃO

Uma forma alternativa para realizar ou complementar o tratamento térmico é efetuá-lo no forno da unidade de testes de adsorção.

O adsorvente é tratado como descrito anteriormente e colocado no leito de adsorção. A coluna é instalada no forno da unidade e o tratamento é iniciado passando-se N_2 SS com a pressão de 1.2 kgf/cm².

Pressuriza-se a linha com N_2SS , abre-se a válvula 10, altera-se o sentido da válvula 21 (três vias) para permitir a passagem do gás. Coloca-se a válvula 22 na posição horizontal, admitindo-se N_2SS na coluna, e abre-se a válvula 24, mantendo-se a pressão na saída em 0.9 kgf/cm^2 manométrica.

Inicia-se o aquecimento do forno com uma programação de temperatura de $2 \text{ }^\circ\text{C/min}$, até atingir a temperatura de tratamento desejada. Mantém-se essa temperatura por cerca de uma hora, coletando-se a água retirada.

Ao final desse procedimento, resfria-se a coluna e, então, fecha-se a válvula 24 para manter o adsorvente em atmosfera de N_2 isenta de umidade.

Finalmente, coloca-se a válvula 22 na posição vertical, despressuriza-se a linha de N_2SS , coloca-se a válvula 21 na posição de bloqueio de passagem do gás e fecha-se a válvula 10.

APÊNDICE VI

LISTAGEM DO PROGRAMA DE COMPUTADOR

PARA CÁLCULO DE SEPARAÇÃO