



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

ESTUDOS DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO EM MCM-41 USANDO A TÉCNICA *HEADSPACE*

N.A. Policarpo, N.M.S. Buarque, H.L.B. Buarque, D.C.S. Azevedo e C.L. Cavalcante Jr.

Universidade Federal do Ceará – UFC, Departamento de Engenharia Química - DEQ
Grupo de Pesquisas em Separações por Adsorção – GPSA
Campus do Pici, Bloco 709 – Fortaleza – CE 60455-760, Brasil, Fax: +55 (85) 288-9601
neuma@dqi.ufc.br, hbuarque@fisica.ufc.br, nara_ap@yahoo.com.br,
dianacsa@ufc.br, celio@ufc.br

Resumo – Além das peneiras moleculares zeolíticas, outros materiais também apresentam forma, estrutura e distribuição de poros que possibilitam muitas aplicações. Tais materiais possuem estruturas mesoporosas regulares apresentando grande importância tecnológica. Uma nova classe de sólidos mesoporosos chamada de família M41S, tem a MCM-41 como a espécie de maior importância. Esta apresenta um arranjo de canais cristalograficamente ordenados e arranjo atômico desordenado que se assemelha ao da sílica amorfa, apresentando valores de áreas superficiais da ordem de $1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ tendo atraído a atenção de muitos pesquisadores. Devido à essa grande área superficial e fácil acessibilidade de seus sistemas de poros, estes materiais estão sendo bastante promissores como adsorventes e catalisadores ácidos em processos petroquímicos. Tendo isso em vista, foram realizados estudos de seletividade e equilíbrio de adsorção mono e multicomponentes de p-xileno e o-xileno em amostras de MCM-41 usando a técnica experimental *headspace*. Tal método consiste na análise da composição do vapor da mistura de hidrocarbonetos em equilíbrio com a fase condensada dessa mistura em um frasco de amostra vedado. Em seguida, modelos matemáticos de equilíbrio de adsorção adequados foram empregados aos dados experimentais, objetivando estimar os melhores parâmetros para as isotermas de adsorção e compará-los com outros já mencionados na literatura. Os resultados obtidos mostram que a MCM-41 tem maior capacidade de adsorção que a zeólita Y comercial para os xilenos estudados, embora não forneça seletividade satisfatória para uma separação destes isômeros através de um processo adsortivo.

Palavras-Chave: adsorção; *headspace*; MCM-41

Abstract – Besides zeolite molecular sieves, many other materials exhibit form, structure and pore size distribution that suits them for many applications. Among these, materials with regular mesoporous structures have shown great technological importance. A new class of mesoporous solids from the M41S family, named as MCM-41, is one of the most outstanding examples. MCM-41 is an arrangement of crystallographically arranged channels composed of disordered atomic clusters which resembles amorphous silica, with superficial areas in the order of magnitude of $1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. These features have attracted the attention of many researchers. Due to their large superficial area and easy accessibility of its pores, these are promising materials to be used as adsorbents and acid catalysts in petrochemical processes. Bearing this in mind, studies of adsorption equilibrium and selectivity were carried out for mono and multicomponent mixtures of xylenes (p- and o-xylene) in samples of MCM-41 using gas chromatography with *headspace*. Such technique consists in analysing the composition of the vapor phase in equilibrium with the condensed phase of a mixture in a sealed vial containing the adsorbent sample. Adequate mathematical models of adsorption equilibrium have been used to correlate the experimental data, in order to obtain the most appropriate model parameters and to compare them with others published in the literature. The results show that MCM-41 has a higher capacity for xylene adsorption as compared to commercial zeolite Y. However, there is no appreciable selectivity for any of the studied isomers.

Keywords: adsorption, *headspace*, MCM-41

1. Introdução

Com a descoberta dos materiais inorgânicos mesoporosos, especialmente os da família M41S, surgem novas possibilidades de obtenção de suportes, adsorventes e catalisadores. A maioria das aplicações catalíticas de materiais mesoporosos está relacionada com materiais do tipo MCM-41. Diversos autores (Armengol et al., 1995; Kloetstra e van Bekkum, 1995; Girgis e Tsao, 1996; Kim e Inui, 1996; Mokaya et al., 1996) têm estudado a utilização deste tipo de sólido como catalisador ácido em processos petroquímicos, bem como em processos de refino de petróleo.

Contudo, conforme explica Buarque (1999), para aplicação de um novo sólido em sistemas adsorventes ou catalíticos, o conhecimento de dados fundamentais de adsorção (e.g. dados de equilíbrio) é de primária importância. Através das relações de equilíbrio de adsorção se pode quantificar a distribuição das espécies adsorvidas entre as fases do sistema, e assim obter informações de projeto com boa aproximação, tais como a quantidade de material adsorvente necessária a uma dada separação ou processo catalítico e a temperatura de operação mais adequada ao processo.

A determinação de modelos de equilíbrio que não somente descrevam a forma das isotermas de equilíbrio de um sistema, mas que também expliquem os mecanismos de adsorção envolvidos é indispensável no desenvolvimento de novas aplicações industriais. Para isso, faz-se necessário também a aquisição de dados experimentais confiáveis tanto para validação dos modelos propostos quanto para predição de parâmetros que possam ser aplicados como dados de projeto.

Para a adsorção em fase líquida com materiais porosos, existe uma razoável quantidade de técnicas para a determinação de dados experimentais de equilíbrio. No entanto, conforme discutem Buarque et al. (2000) e Torres et al. (2001), a técnica do banho finito com cromatografia *headspace* (BFCH) vem se mostrando bastante promissora pois é capaz de superar muitos inconvenientes das demais técnicas.

Neste estudo, procurou-se desenvolver uma metodologia experimental para a determinação de equilíbrio de adsorção de p-xileno (PX) e o-xileno (OX) em fase líquida sobre cristais de MCM-41. Os dados de equilíbrio obtidos foram usados no ajuste do modelo de Langmuir (1918). Os resultados experimentais e de ajuste obtidos neste trabalho são comparados aos resultados obtidos para a adsorção dos xilenos sobre uma zeólita Y comercial apresentados por Neves (1995) e Buarque (1999).

2. Metodologia Experimental

A técnica BFCH foi utilizada neste estudo para a determinação experimental dos dados de equilíbrio de adsorção. Para isto, foram usados reagentes com pureza superior a 99% na preparação das soluções adsorvivas e peneiras moleculares MCM-41 cedidas pelo Laboratório de Catálise da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN). Algumas propriedades dos adsorventes estudados neste trabalho (MCM-41 e zeólita Y) são apresentados na Tabela 1. O aparato experimental consistia de um Cromatógrafo HP 3380 com detetor de ionização de chama (FID) acoplado a um amostrador *headspace* TEKMAR 7000. No forno do cromatógrafo, instalou-se uma típica coluna cromatográfica CP SIL 5CB capilar com 60 metros de comprimento e 0,25 mm de diâmetro, visto que esta propicia boas separações para os sistemas estudados com um tempo de análise satisfatório.

Tabela 1. Propriedades da MCM-41 e Zeólita Y comercial estudadas

Propriedades	MCM-41	Zeólita Y
forma de apresentação	cristais	pellets
área superficial	864 m ² /g	500-600 m ² /g
diâmetro médio de poros	2,42 nm	0,74 nm
volume de poros	0,52 cm ³ /g	0,53 cm ³ /g
razão Si/Al	sem alumínio	1,5 – 3,0

Foram realizados 42 testes de equilíbrio de adsorção (PX/OX a 10, 30, 50 e 90%, PX/isooctano e OX/isooctano a 15%) nas temperaturas de 60 e 80°C com o intuito de obter novos dados de equilíbrio monocomponente, principalmente na região de baixas concentrações, como também, dados de equilíbrio multicomponente. Cada teste realizado constituiu-se de pelo menos 6 corridas experimentais, nas quais células de equilíbrio eram preparadas e analisadas por cromatografia com *headspace*.

As células de equilíbrio empregadas nos testes monocomponentes, seis pontos de isoterma, consistiam da mistura de xileno e isooctano (inerte) com um adsorvente previamente regenerado. A regeneração consistia de um aquecimento gradativo do sólido, em estufa, até a temperatura de 200°C, permanecendo nesta pelo período de 24 horas.

Nos testes multicomponentes ou de seletividade as células de equilíbrio consistiam de uma mistura de xilenos PX/OX e um adsorvente igualmente regenerado, produzindo nestes testes apenas um ponto de isoterma binária. Em ambos os tipos de teste, utilizaram-se seis células de equilíbrio e mais um ensaio em branco, este contendo apenas a solução adsorviva e cuja finalidade era validar a estimativa da relação ELV utilizando-se o modelo UNIFAC, proposto por Fredenslund et al. (1975), na determinação das composições da fase líquida em equilíbrio.

2.1. Preparação das Células de Equilíbrio

As células de equilíbrio consistiam de frascos de 20 mL, próprios ao uso no *headspace*, contendo uma massa aproximadamente constante do adsorvente condicionado e quantidades gradativas de líquido para as soluções analisadas, conforme sintetiza a Tabela 2. No ensaio em branco, adicionava-se uma quantidade, em geral, próxima de 2,5 µL dos adsorativos.

Nos experimentos de seletividade, procurou-se cobrir uma ampla faixa de razão de massas adsorativo/adsorvente, em busca de um valor correspondente à cobertura total de adsorvato sem excesso de líquido.

Deste modo, massas do adsorvente regenerado eram rapidamente pesadas em frascos, e estes, imediatamente vedados para evitar ganho de umidade, utilizando-se para isso, caps de alumínio e septos de borracha revestidos internamente com teflon (BRB). Em seguida, o líquido era adicionado através de uma seringa de cromatografia gasosa graduada para 10 µL, que previamente pesados (seringa com líquido), davam pela diferença de peso, antes e depois da adição do líquido ao frasco, a massa do líquido adicionado.

Tabela 2. Quantidades planejadas para as células de equilíbrio

Solução	Massa de Adsorvente	Massa de Solução Adicionada
PX/inerte	8,000 mg	1,000 a 2,000 mg
OX/inerte	8,000 mg	1,000 a 2,000 mg
PX/OX	8,000 mg	1,000 a 2,000 mg

2.2. Programação do Método Cromatográfico

Para uma adequada separação dos componentes do adsorativo e conseqüente determinação da composição da fase vapor equilibrada nas células, é imprescindível um método cromatográfico satisfatório. A programação do método cromatográfico utilizado neste estudo é apresentada na Tabela 3.

Tabela 3. Programação do método cromatográfico.

Coluna capilar:	CP SIL 5CB (60 m e 0,25 mm)
Gás de arraste:	N ₂ (nitrogênio)
Pressão na cabeça da coluna:	15 psi
Fluxo:	0,90 mL/min
Programação de temperatura do forno:	isotérmico a 100 °C
Temperatura do FID:	260 °C
Vazões do detetor:	H ₂ (30 mL/min); N ₂ (30 mL/min); Ar sintético (300 mL/min)
Tempo de análise:	13 minutos

2.2. Programação do amostrador *Headspace*

Seguindo as recomendações do fabricante do acessório *headspace*, utilizado para a amostragem da fase de vapor nas células de equilíbrio, e a partir da programação do cromatógrafo foram definidos os parâmetros de programação do amostrador *headspace*, conforme relacionados na Tabela 4.

Tabela 4. Programação do amostrador *headspace* TEKMAR 7000.

Tempo de equilíbrio no forno:	120 minutos
Temperatura do forno (equilíbrio):	60 e 80°C, respectivamente
Temperatura do loop de amostragem:	70 e 90°C, respectivamente
Temperatura da linha de transferência:	80 e 100°C, respectivamente
Pressão do gás de arraste:	9,3 a 10,0 psig
Pressão no frasco:	4,8 a 5,0 psig
Tempo de injeção:	0,50 min
Tempo de pressurização:	0,20 min
Tempo de amostragem:	0,16 min
Tempo de equilíbrio no loop:	0,01 min

2.3. Tratamento Matemático

A partir das concentrações da fase vapor em equilíbrio determinadas cromatograficamente e de uma rotina computacional implementada em planilha eletrônica, as frações mássicas da fase líquida equilibrada eram estimadas, utilizando-se do modelo UNIFAC (relações de ELV) e das massas molares das espécies envolvidas.

Realizando-se um balanço material para um componente i (não-inerte) entre a condição inicial e de equilíbrio na técnica BFCH, chega-se à Equação 1 para a concentração da fase adsorvida na adsorção monocomponente:

$$q = \frac{m_{i,o}}{m_s} \cdot \frac{(x_{i,o} - x_{i,eq})}{(1 - x_{i,eq}) \cdot \bar{m}_i} \quad (1)$$

onde q é a concentração total da fase adsorvida, $x_{i,o}$ é a fração mássica do componente i no adsorativo inicial, $m_{i,o}$ a massa inicial do adsorativo, m_s a massa do adsorvente, \bar{m}_i a massa molar do componente i , e $x_{i,eq}$ a fração mássica do componente i na condição de equilíbrio.

A concentração da fase adsorvido no equilíbrio (C_i) é dada pela Equação 2:

$$C_i = \frac{x_{i,eq} / \bar{m}_i}{x_{i,eq} \cdot V_i + x_{j,eq} \cdot V_j} \quad (2)$$

onde V_i e V_j são, respectivamente, os volumes específicos dos componentes i e j (constituente inerte da mistura líquida).

Analogamente para a adsorção multicomponente, balanços de massa fornecem, respectivamente, as concentrações totais das fases adsorvida e adsorativo em equilíbrio, expressas nas Equações 3 e 4. A Equação 5 apresenta a concentração de uma dada espécie na fase adsorvato.

$$q = \frac{m_{i,o}}{m_s} \cdot \sum_i \frac{x_{i,o}}{\bar{m}_i} \quad (3)$$

$$C = \frac{\sum_i x_{i,eq} / \bar{m}_i}{\sum_i x_{i,eq} \cdot V_i} \quad (4)$$

$$q_i = x_{i,o} \cdot q \quad (5)$$

onde q_i é a concentração do i -ésimo componente na fase adsorvida e o subscrito j representa todos os componentes adsorvidos exceto o componente i . Destaca-se que os erros associados às medidas de concentração da fase fluida e fase adsorvida são ambos inferiores à 6% para os experimentos realizados.

3. Resultados e Discussões

Com o objetivo de observar o efeito da temperatura sobre a capacidade de adsorção, bem como verificar se as isotermas monocomponentes seguem o modelo de Langmuir, foram realizados experimentos com PX e OX nas temperaturas de 60°C e 80°C. Os parâmetros da isoterma de Langmuir para os sistemas estudados foram obtidos a partir de um ajuste não-linear da Equação 6 aos dados experimentais utilizando o método dos mínimos quadrados.

$$q = \frac{q_m \cdot b \cdot C}{1 + b \cdot C} \quad (6)$$

onde q_m e b são, respectivamente, a capacidade máxima de adsorção e constante de equilíbrio do modelo de Langmuir.

Na Figura 1 são representados os dados experimentais e a curva dada pelo ajuste de Langmuir aos mesmos, conforme a Equação 6, da quantidade adsorvida de xileno sobre MCM-41 versus a concentração final de xileno. Os resultados experimentais obtidos para os dois sistemas (PX/MCM-41 e OX/MCM-41) são bastante próximos, indicando para a faixa de temperatura considerada uma pequena influência desta propriedade na capacidade de adsorção. Mesmo assim, pode ser verificado, como esperado, uma diminuição da capacidade de adsorção com o aumento da temperatura.

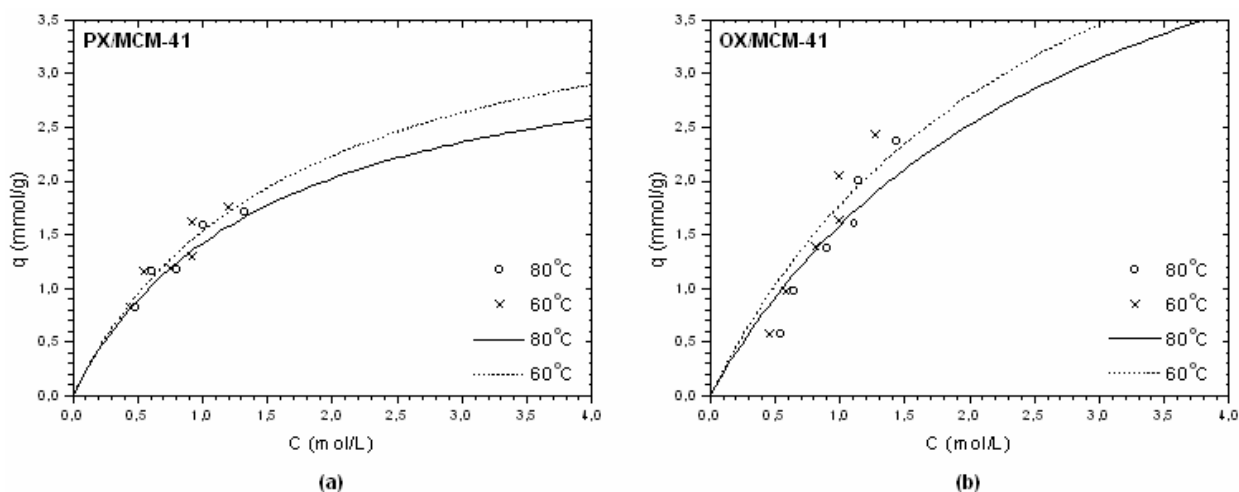


Figura 1. Xilenos sobre MCM-41 a 60 e 80°C: símbolos são dados experimentais e linhas são ajustes de modelo.

Na Tabela 5 são apresentados os parâmetros resultantes e médias dos desvios relativos (δ_r) associados ao ajuste de Langmuir para este estudo, juntamente com aqueles obtidos nos estudos de Neves (1995) e Buarque (1999) para a adsorção de xilenos sobre zeólita Y comercial. Os desvios determinados para os sistemas com p-xileno podem ser considerados satisfatórios, enquanto que os obtidos para os sistemas OX/MCM-41 indiquem um ajuste insatisfatório. Os desvios relativos dos sistemas OX/Zeólita Y não foram apresentados por Buarque(1999).

Tabela 5. Parâmetros do modelo de Langmuir para a adsorção de xilenos sobre MCM-41 e Zeólita Y.

	p-xileno						o-xileno					
	60°C			80°C			60°C			80°C		
	q_m (mmol/g)	B (L/mol)	δ_r (%)	q_m (mmol/g)	b (L/mol)	δ_r (%)	q_m (mmol/g)	b (L/mol)	δ_r (%)	q_m (mmol/g)	b (L/mol)	δ_r (%)
MCM-41	4,12	0,59	8,3	3,54	0,67	6,8	6,58	0,37	21	6,13	0,35	21
Zeólita Y	1,14*	1677,59*	7,9	1,12*	971,36*	7,3	1,19**	181,27**	-	1,19**	134,92**	-

*Neves (1995) **Buarque (1999)

É notório que os parâmetros para um dado sistema adsorvente/adsorvente são muito próximos para as temperaturas estudadas. Entretanto, observa-se a partir de uma comparação entre os parâmetros obtidos para os dois adsorventes considerados que a MCM-41 apresenta uma capacidade de adsorção bem superior à da zeólita Y comercial para a adsorção de xilenos, bem como calores de adsorção inferiores aos da zeólita Y, conforme indicam as constantes de Henry estimadas para o sistema. A maior capacidade da MCM-41 pode ser tanto atribuída à sua maior área superficial como aos maiores diâmetros de poros desta estrutura, o que confere uma maior acessibilidade das moléculas de xilenos ao adsorvente.

Na Figura 2 são plotados dados binários de equilíbrio de adsorção a 80°C obtidos neste estudo e aqueles apresentados em Neves (1995) para a adsorção de PX/OX sobre zeólita Y comercial e em Buarque (1999) para a adsorção de p-xileno/m-xileno sobre zeólita Y comercial.

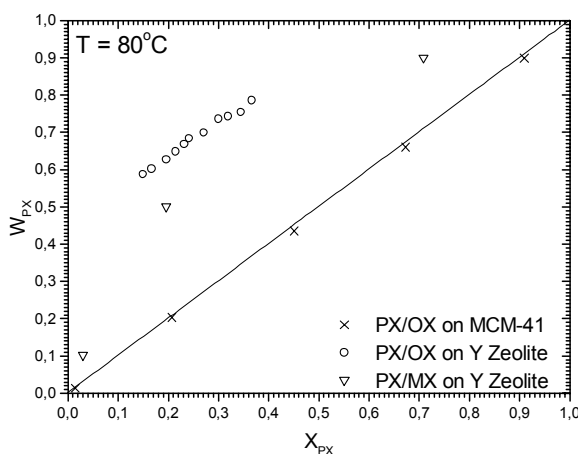


Figura 2. PX/OX sobre MCM-41 a 80°C

É fácil observar que ao contrário do que ocorre para a zeólita Y, a MCM-41 não apresenta nenhuma seletividade para a separação adsorptiva de xilenos. Os fatores de seletividade calculados para os sistemas PX/OX sobre MCM-41 a 60 e 80°C foram de 0,99.

4. Conclusões

A metodologia desenvolvida foi adequada para a determinação de dados de equilíbrio de adsorção para xilenos sobre cristais de MCM-41. Os dados experimentais e parâmetros de Langmuir obtidos indicam que a MCM-41 apresenta uma elevada capacidade de adsorção para os xilenos, mesmo quando comparada à apresentada pela zeólita Y, provavelmente devido à maior área superficial e aos maiores diâmetros de poros daquela peneira molecular. Porém, foi observado também que a MCM-41 não é adequada à separação adsorptiva dos xilenos estudados, apresentando um fator de seletividade próximo da unidade.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem à Agência Nacional de Petróleo (ANP), à Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) e ao Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento (CNPq) pelo apoio financeiro, como também ao Laboratório de Catálise da UFRN pela cessão das amostras de MCM-41.

6. Referências

- ARMENGOL, E., CANO, M.L., CORMA, A., GARCIA, H., NAVARRO, M.L. Mesoporous Aluminosilicate MCM-41 as a Convenient Acid Catalyst for Friedel-Crafts Alkylation of a Bulky Aromatic Compound with Cinnamyl Alcohol. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, v. 5, p. 519-520, 1995.
- BUARQUE, H.L.B. *Adsorção Multicomponente de Xilenos em Zeólita Y no Equilíbrio*, Dissertação de Mestrado, Natal: UFRN, 1999.
- BUARQUE, H.L.B., CAVALCANTE JR, C. L., CHIAVONE FILHO, O., TORRES, A. E. B., ABREU, J. C. N. Determination of the Adsorption Equilibria of Xylenes on Y Zeolites from Headspace Technique. In: *XIX Interamerican Congress of Chemical Engineering*, Águas de São Pedro, SP, Brasil, Proceedings of the XIX IACChE (Anais em CD-ROM), 2000.
- FREDENSLUND, Aa., JONES, R.L., PRAUSNITZ, J.M. Group-Contribution Estimation of Activity-Coefficients in Nonideal Liquid-Mixtures. *AIChE J.*, v. 21, p. 1086-1099, 1975.
- GIRGIS, M.J., TSAO, Y.P. Impact of Catalyst Metal Acid Balance in n-Hexadecane Hydroisomerization and Hydrocracking. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 35, p. 386-396, 1996.
- KIM, J.B., INUI, T. Synthesis of Metal-Incorporated Mesoporous Crystalline Silicates for Oligomerization of Propene. *Catal. Lett.*, v. 36, p. 255-261, 1996.
- KLOETSTRA, K.R., VAN BEKKUM, H. Catalysis of the Tetrahydropyranlation of Alcohols and Phenols by the H-MCM-41 Mesoporous Molecular-Sieve. *J. Chem. Res.*, v. S, p. 26-27, 1995.
- LANGMUIR, I. The adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 40, p. 1361, 1918.
- MOKAYA, R., JONES, W., LUAN, Z., ALBA, M.D., KLINOWSKI, J. Acidity and Catalytic Activity of the Mesoporous Aluminosilicate Molecular-Sieve MCM-41. *Catal. Lett.*, v. 37, p. 113-120, 1996.
- NEVES, S.B. *Modelagem de um Leito Fixo de Adsorção para Sistemas Líquido-Sólido*, Tese de Mestrado, Salvador: UFBA, 1995.
- TORRES, A.E.B., NEVES, S.B., ABREU, J.C.N., CAVALCANTE JR., C.L., RUTHVEN, D.M. Single- and Multi-component Liquid Phase Adsorption Measurements by Headspace Chromatography. *Braz. J. Chem. Eng.*, v. 18, p. 121-126, 2001.