

ESTUDOS DA SELETIVIDADE DE ADSORÇÃO DE ORTO- E PARA-XILENO EM PENEIRAS MOLECULARES SAPO-11 E ZEOLITOS BETA USANDO CROMATOGRAFIA EM HEADSPACE

J. W. V. Lima Jr.; F. M. T. Luna

Universidade Federal do Ceará – Depto. de Engenharia Química
Grupo de Pesquisa em Separações por Adsorção
Núcleo de Pesquisas em Lubrificantes
Campus do Pici, Bl. 1010 - CEP: 60.455-900 - Fortaleza, CE - Brasil
Telefone: (85) 3217-1662 – E-mail: murilo@gpsa.ufc.br

RESUMO: Os isômeros de xilenos são compostos aromáticos obtidos a partir do fracionamento do petróleo e têm grande importância industrial. A separação seletiva destes isômeros é um processo importante para a indústria petroquímica. Neste estudo, o método de cromatografia em headspace foi utilizado para avaliar a seletividade de adsorção de *o*-xileno e *p*-xileno em silicoaluminofosfato do tipo 11 (SAPO-11) e zeolitos Beta. Este método consiste em avaliar uma fase vapor, em equilíbrio com as fases líquida e adsorvida em uma célula selada. Os experimentos com os adsorventes foram realizados em temperaturas entre 40 e 80 °C, utilizando misturas equimolares binárias. Foi observada seletividade para a zeólito Beta na faixa avaliada. Para o SAPO-11 foram realizados também experimentos com diferentes razões molares. Entretanto, para as amostras de SAPO-11 foi observada seletividade ao orto-xileno.

PALAVRAS-CHAVE: *headspace*; seletividade; xilenos; zeólito Beta; SAPO-11.

ABSTRACT: Xylenes isomers are aromatic compounds obtained from the petroleum and have a large industrial importance. Separation of xylene isomers is an important issue in the petrochemical industry. In this study, the headspace chromatography method was used to evaluate the selectivity of adsorption of *o*-xylene and *p*-xylene on silicoaluminophosphate type 11 (SAPO-11) and Beta zeolite. This technique consists of evaluate the vapor phase in equilibrium with the liquid and adsorbed phases in a sealed cell. The experiments with the adsorbents were carried out at temperatures between 40 and 80 °C, using equimolar binary mixtures. Para-selectivity was noticed for Beta zeolite in the evaluated range. For the SAPO-11 samples, experiments with different molar ratios were also performed. However, in SAPO-11 was observed selectivity to ortho-xylene.

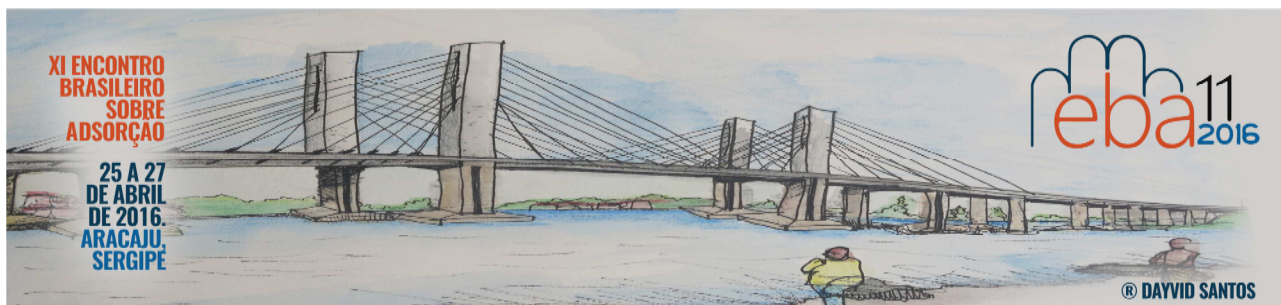
KEYWORDS: *headspace*; selectivity; xylenes; Beta zeolite; SAPO-11.

1. INTRODUÇÃO

Os C₈ aromáticos são constituídos de quatro isômeros: etil-benzeno (EB), orto-xileno (OX), meta-xileno (MX) e para-xileno (PX), sendo o PX e o OX os de maior importância industrial. A separação deles é um importante processo na indústria petroquímica. Devido à proximidade dos

seus pontos de ebulição, a separação desses compostos se tornou uma das mais importantes aplicações de processos de separação por adsorção em fase líquida (Kang *et al.*, 2013).

Os processos de cristalização, destilação extrativa e adsorção são os três mais aplicados para a separação de *p*-xileno dos seus outros isômeros. A adsorção utilizando zeólitos é conhecida por ser



o método mais econômico para a separação dos isômeros de xileno em escala industrial (Dehkordi e Khademi, 2013).

Uma técnica que tem sido mais recentemente aplicada para o estudo de seletividade de adsorção é a cromatografia em *headspace* (Torres *et al.*, 2001; Buarque *et al.*, 2005; Oliveira *et al.*, 2009; Luna *et al.*, 2010). Esta técnica consiste em avaliar a fase vapor em equilíbrio com as fases condensada e adsorvida de uma mistura em um frasco selado com amostra do adsorvente.

Zeólitos comerciais Y e mordenita foram investigadas para a separação dos isômeros de xileno em equilíbrio de adsorção em fase líquida (Luna *et al.*, 2010). Para-seletividade, em relação a todos os outros C_8 aromáticos, foi observada para BaY e orto-seletividade, em relação ao para-xileno, para a mordenita.

A seletividade de adsorção foi avaliada para zeólito Na-Beta em fase líquida para os isômeros de xileno. Os resultados mostraram que a seletividade, bem como a capacidade de adsorção na saturação, foi maior para o p-xileno em relação a OX, MX, e (Dehkordi and Khademi, 2013). A entalpia isostérica de adsorção seguiu a sequência $PX > EB > MX > OX$.

Estudos através de simulação molecular relataram a seletividade, no equilíbrio de adsorção, para o o-xileno nas peneiras moleculares AIPO4-5 e AIPO4-11 (Lucena *et al.*, 2008). Em AIPO4-5, a orto-seletividade foi observada, provavelmente, devido ao posicionamento face-a-face das moléculas de o-xileno, enquanto nos cristais AIPO4-11 a orto-seletividade se deve ao menor comprimento das moléculas de o-xileno em relação as de p-xileno. A capacidade de adsorção foi diminuída em função da distorção da estrutura de AIPO4-11. Essa diminuição pode ser resultado, principalmente, de fatores geométricos, uma vez que a entalpia isostérica de adsorção se mostrou próxima nas estruturas distorcida e não distorcida (Lucena *et al.*, 2010).

Poucos estudos estão disponíveis sobre a utilização das peneiras moleculares tipo SAPO-n na separação dos isômeros de xileno. A avaliação da adsorção das peneiras moleculares SAPO-5 em leito fixo indicou forte seletividade para o orto-xileno (Hu *et al.*, 2014).

Neste contexto, este trabalho teve como meta analisar a seletividade dos materiais silicoaluminofosfato (SAPO-11) e zeólito Beta (ZB) na separação dos isômeros de xileno pelo processo de adsorção seletiva. A influência da temperatura na seletividade foi investigada em misturas binárias equimolares nos dois sólidos. A faixa de temperatura avaliada foi de 40 a 80 °C. Experimentos com misturas binárias usando diferentes razões molares foram realizados com SAPO-11.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

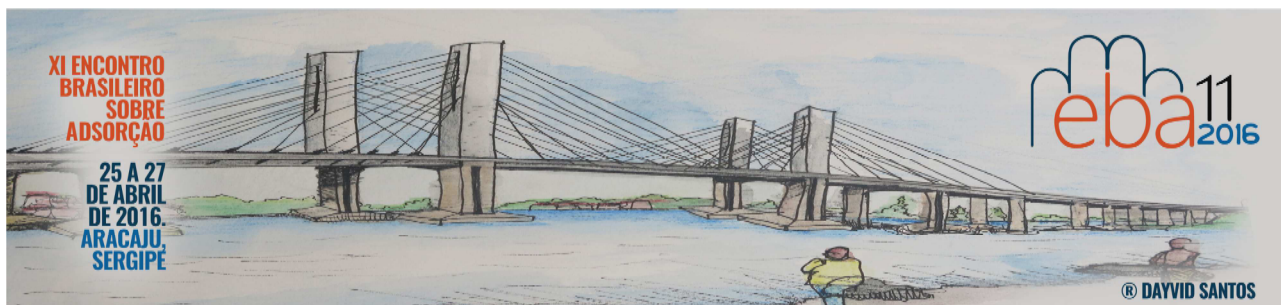
2.1. Materiais

Os adsorbatos utilizados foram os isômeros de xileno (OX e PX) com pureza superior a 99%. Os adsorventes foram zeólito Beta comercial e silicoaluminofosfato do tipo 11 (SAPO-11).

Antes dos experimentos, o zeólito Beta foi tratado termicamente em forno mufla. Primeiramente, ela foi aquecida até 80 °C, permanecendo nesta temperatura por 1 h, e depois, aumentou-se a temperatura a uma taxa de 40 °C/h até 320 °C, na qual a amostra permaneceu durante pelo menos 4 horas. Após este tratamento, a amostra foi colocada à temperatura ambiente e sob vácuo para arrefecer, sendo posteriormente utilizada nas células de equilíbrio. A etapa de preparação das células de equilíbrio foi realizada rapidamente com o cuidado de minimizar a adsorção de umidade do ambiente. A amostra de SAPO-11 foi tratada termicamente em forno mufla para secagem durante 1h na temperatura de 120 °C. O mesmo procedimento pós tratamento térmico da ZB foi utilizado com este material.

2.2. Cromatografia em *Headspace*

A técnica de cromatografia em *headspace* consiste em colocar em contato um dado volume de líquido com uma dada massa adsorvente em células de equilíbrio seladas (frascos). Depois de permitido um tempo suficiente, vão existir três fases equilibradas: vapor, líquida e adsorvida. A fase de vapor é amostrada (*headspace*) e, a partir da sua composição, através de uma relação de Equilíbrio Líquido-Vapor (Lei de Raoult), a



composição da fase líquida é calculada. A concentração da fase adsorvida pode ser calculada por um balanço de massa (Torres *et al.*, 2001). Devido as baixas concentrações utilizadas (sistema ideal), a Lei de Raoult pode ser utilizada sem a necessidade de coeficientes de correção, na forma a seguir:

$$\frac{x_A}{x_B} = \frac{p_B^o y_A}{p_A^o y_B} \quad (1)$$

Em que, P_A^o e P_B^o são as pressões de vapor dos componentes A e B, respectivamente, na temperatura do experimento e x_i e y_i são as composições do componente i na fase líquida e vapor, respectivamente.

Conhecida a relação entre as frações molares dos componentes na fase líquida, determina-se a seletividade de A em relação a B ($\alpha_{A/B}$) por:

$$\alpha_{A/B} = \frac{z_A/z_B}{x_A/x_B} \quad (2)$$

Em que z_i é composição do componente i na fase adsorvida.

As análises foram realizadas através de um sistema de amostragem automática CTC CombiPal acoplado a um cromatógrafo a gás Varian 450-GC, com um injetor frontal e um detector do tipo FID (detector de ionização de chama).

Uma série de frascos de headspace foram preparados, cada um contendo o mesmo peso do adsorvente regenerado com quantidades sucessivamente crescentes de sorbato líquido. As células com os adsorbatos e adsorvente foram colocadas no incubador/agitador do sistema do amostrador, ficando nestas condições por um determinado tempo para atingir o equilíbrio. Em seguida, a fase vapor foi amostrada pelo headspace e analisada no cromatógrafo.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Seletividade para uma mistura equimolar de PX e OX em zeólito Beta

Os resultados dos experimentos realizados com misturas binárias de o-xileno e p-xileno com ZB a diferentes temperaturas estão apresentados nas Figuras 1 a 3. De acordo com Torres *et al.* (2001), os máximos e mínimos nestes gráficos representam as concentrações em que os poros intracristalinos do zeólito tornam-se saturados com os sorbatos. Neste ponto, pode-se calcular a seletividade de adsorção em condições de saturação usando a Equação 02. Para este adsorvente, foi observado que a seletividade de adsorção de p-xileno com relação ao o-xileno foi sempre maior do que um, conforme apresentados na Tabela 1.

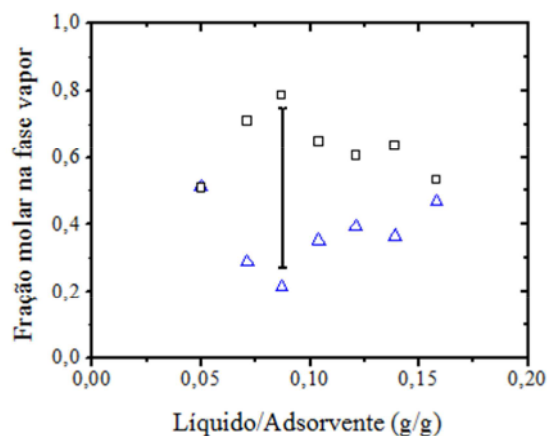


Figura 1. Experimentos binários: mistura equimolar de (Δ) p-xileno e (\square) o-xileno sobre ZB a 40 °C.

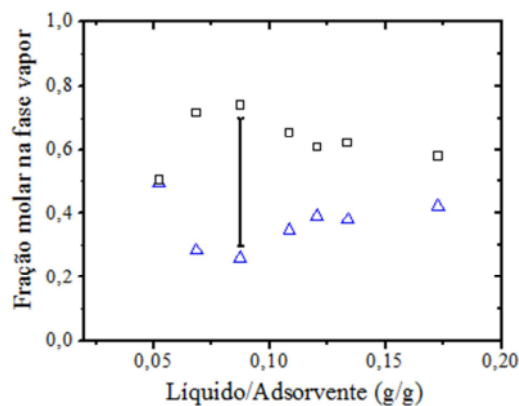


Figura 2. Experimentos binários: mistura equimolar de (Δ) p-xileno e (\square) o-xileno sobre ZB a 60 °C.

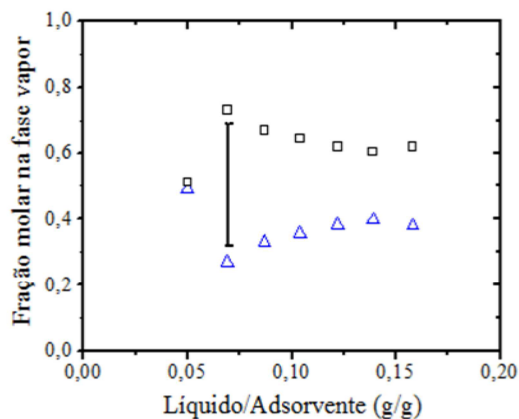
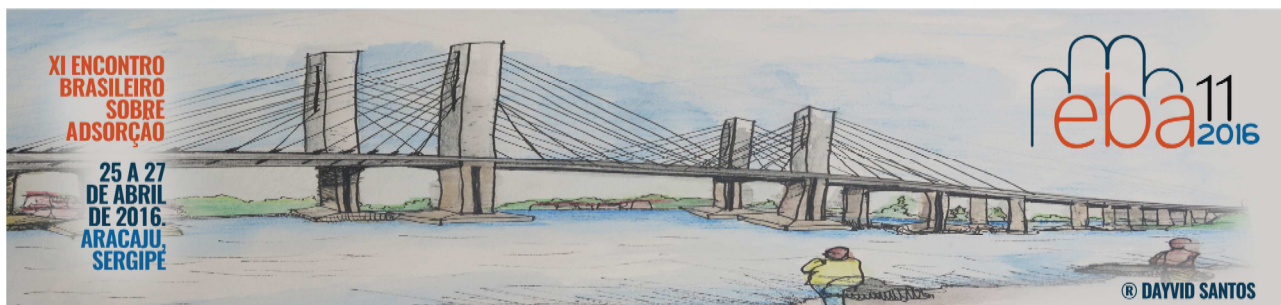


Figura 3. Experimentos binários: mistura equimolar de (Δ) p-xileno e (□) o-xileno sobre ZB a 80 °C.

As razões líquido/sólido apresentadas na Tabela 1 são os pontos experimentais médios em que foram registradas as máximas alterações na composição da fase vapor. Pode ser observado que com a elevação da temperatura, no intervalo avaliado, a capacidade de adsorção da ZB se reduziu. Como esperado, para um processo de fisissorção, que é exotérmico, a elevação da temperatura desfavorece a capacidade de adsorção. A seletividade de adsorção dos isômeros de xilenos, neste caso de p-xileno com relação à o-xileno, mostrou concordância ($\alpha_{PX/OX} > 2$) com os resultados reportados para outras peneiras moleculares (Tournier *et al.*, 2001; Buarque *et al.*, 2005).

Tabela 1. Seletividades de adsorção da mistura PX/OX sobre ZB.

Temperatura (°C)	$\alpha_{px/ox}$	Razão líquido/sólido (mg g ⁻¹)
40	2,9	88
60	2,4	86
80	2,3	69

3.2. Seletividade para misturas equimolar e com razão molar 0,5 e 0,8 de OX/PX (mol/mol) em SAPO-11

Os resultados da análise das frações molares da fase vapor para o sistema de mistura binária equimolar de o-xileno e p-xileno nas diferentes temperaturas estão mostrados nas Figuras 4 a 6.

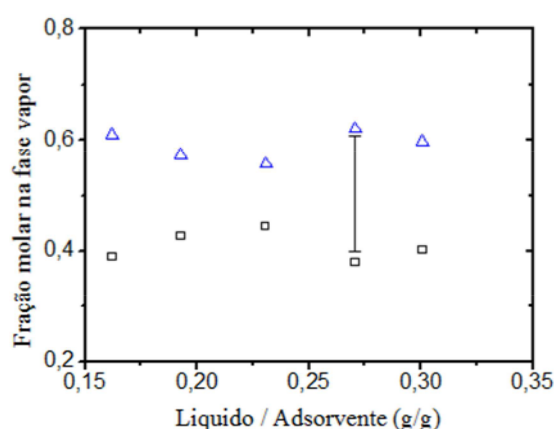


Figura 4. Fração molar da fase vapor. Mistura equimolar de o-xileno (□) e p-xileno (Δ) em SAPO-11 a 40 °C.

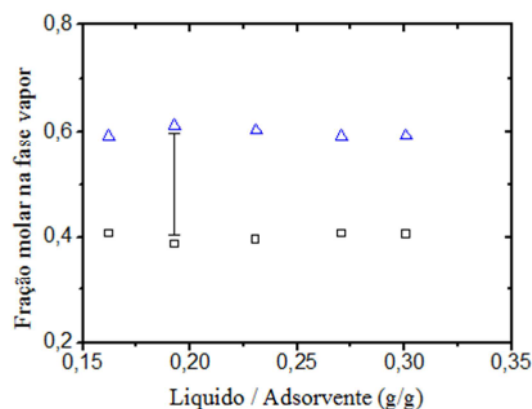


Figura 5. Fração molar da fase vapor. Mistura equimolar de o-xileno (□) e p-xileno (Δ) em SAPO-11 a 60 °C.

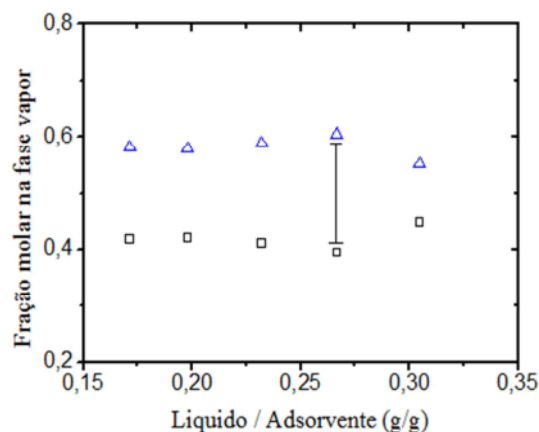
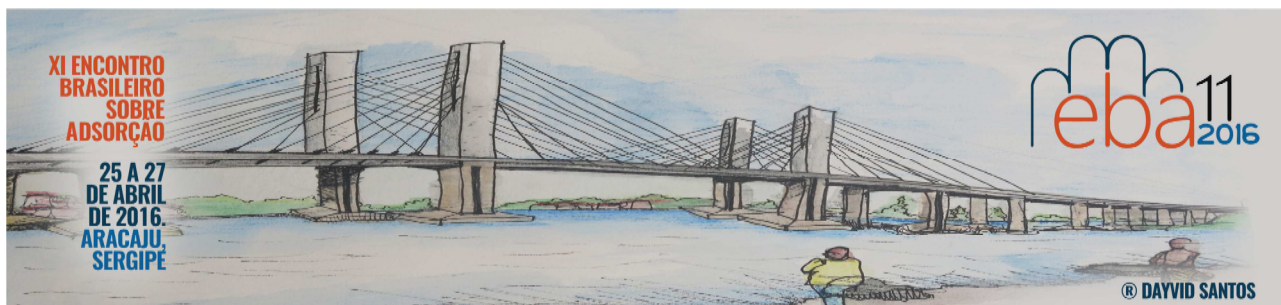


Figura 6. Fração molar da fase vapor. Mistura equimolar de o-xileno (□) e p-xileno (Δ) em SAPO-11 a 80 °C.

Em toda a faixa foi observado orto-seletividade, ou seja, seletividade “orto/para” maior do que um. A orto-seletividade também foi observada anteriormente para as peneiras moleculares do tipo aluminofosfato AlPO₄-5 e AlPO₄-11 (Chiang *et al.* 1991; Cavalcante Jr. *et al.*, 2000) e zeólitos mordenita, que apresenta estrutura similar aos AlPO's com canais de adsorção unidimensional (Luna *et al.*, 2010). Em AlPO₄-5 esse comportamento pode ser função dos canais unidimensionais dessas estruturas, podendo estar relacionado com orientação de adsorção face-a-face das moléculas de o-xileno dentro dos microporos. A estrutura do AlPO₄-11 também se mostrou seletiva ao orto-xileno, mas por um mecanismo diferente devido ao menor comprimento do eixo c na molécula de o-xileno em relação ao p-xileno (Lucena *et al.*, 2008).

No ponto de maior diferença entre as frações da fase vapor, na região de saturação, tem-se a maior seletividade calculada pela Equação 02. Na Tabela 2 estão apresentadas as seletividades nas diferentes temperaturas.

Apesar dos valores das seletividades terem sido próximos, estando na mesma faixa considerando-se a margem de erro, nota-se uma diminuição dos valores médios com o aumento da temperatura, o que seria esperado para um processo de adsorção física.

Tabela 2. Seletividades de adsorção da mistura OX/PX sobre SAPO-11.

Temperatura (°C)	$\alpha_{ox/px}$	Razão líquido/sólido (mg g ⁻¹)
40	1,4	271
60	1,4	198
80	1,3	267

Experimentos variando-se a composição molar, na mesma temperatura, dos isômeros OX e PX foram feitos para avaliar a seletividade. Os resultados confirmaram a orto-seletividade do material SAPO-11 (Tabela 3). Os valores da orto-seletividade aumentaram, provavelmente, em função da maior quantidade adsorvida de OX relativa a quantidade adsorvida na razão 1:1.

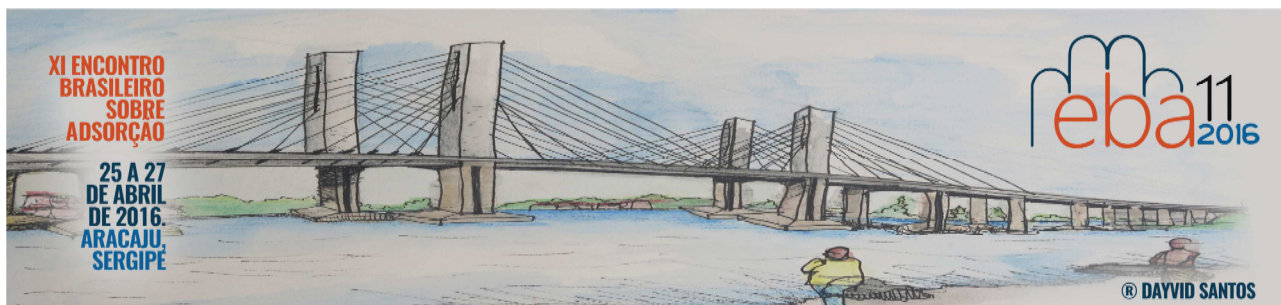
Tabela 3. Influência da razão molar OX/PX na seletividade de adsorção em SAPO-11 a 80 °C.

Razão molar OX/PX (mol/mol)	$\alpha_{ox/px}$
0,5	1,7
0,8	1,4

4. CONCLUSÃO

A avaliação da seletividade de adsorção dos isômeros orto- e para-xileno em adsorventes SAPO-11 e zeólitos Beta, em estado de equilíbrio termodinâmico, foi realizado através da técnica de cromatografia em *headspace*. Esta técnica se mostrou adequada e eficiente para a análise e obtenção de dados de equilíbrio em fase líquida e útil na avaliação da seletividade de adsorção nas diferentes temperaturas e composições estudadas.

O adsorvente SAPO-11 apresentou seletividade ao orto-xileno na faixa de temperatura



e razão molar estudada. A orto-seletividade para esse tipo de adsorvente também foi observada previamente para as peneiras moleculares do tipo aluminofosfato AIPO4-5 e AIPO4-11 e zeólitos mordenita, que apresentam estrutura similar com canais de adsorção unidimensional.

Apesar da semelhança de estrutura com outras peneiras moleculares, como a faujasita (X e Y), os zeólitos Beta se diferem ao apresentarem canais retos e tortuosos com diferentes dimensões. Para este material, os resultados de seletividade ao para-xileno foram superiores a 2 em todas as temperaturas estudadas.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BUARQUE, H.L.; CHIAVONE-FILHO, O.; CAVALCANTE JR., C.L.; *Separation Science and Technology* 40, 1817-1834 (2005).

CAVALCANTE JR., C.L.; AZEVEDO, D. C. S.; SOUZA, I. G.; SILVA, A.C.M.; *Adsorption* 6, 53-59 (2000).

CHIANG, A.S.T.; LEE, C.K.; CHANG, Z.H.; *Zeolites* 11, 380-386 (1991).

DEHKORDI, A. M.; KHADEMI, M.; *Microporous and Mesoporous Materials* 172, 136 (2013).

HU, E.; DEREBE, A. T.; ALMANSOORI, A.; WANG, K.; *International Journal of Materials Science and Engineering*, v. 2, n.º. 1, pp. 10-14, June (2014).

KANG, Z.; DING, J.; FAN, L.; XUE, M.; ZHANG, D.; GAO, L.; QIU, S.; *Inorganic Chemistry Communications* 30, 74 (2013).

LUCENA, S.M.P.; SNURR, R.Q.; CAVALCANTE JR., C.L.; *Microporous and Mesoporous Materials* 111, 89-96 (2008).

LUCENA, S.M.P.; SNURR, R.Q.; CAVALCANTE JR., C.L.; *Microporous and Mesoporous Materials* 127, 157-160 (2010).

LUNA, F.M.T.; COELHO, J.A.; OTONI, J.C.F.; GUIMARÃES, A.P.; AZEVEDO, D.C.S.; CAVALCANTE JR., C.L.; *Adsorption* 16, 525-530 (2010).

OLIVEIRA, M. L. M.; MIRANDA, A.A.L.; BARBOSA, C.M.B.M.; CAVALCANTE JR., C.L.; AZEVEDO, D.C.S.; RODRIGUEZ-CASTELLON, E.; *Fuel* 88, 10, 1885-1892 (2009).

TORRES, A.E.B.; NEVES, S.B.; ABREU, J.C.N.; CAVALCANTE JR., C.L.; RUTHVEN, D.M.; *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 18, 121-126 (2001).

TOURNIER, H.; BARREAU, A.; TAVITIAN, B.; LE ROUX, D.; SULZER, C.; BEAUMONT, V.; *Microporous and Mesoporous Materials*. 39, 537-547 (2001).