

MEDIDAS DE DIFUSÃO DE PARAFINAS LINEARES E RAMIFICADAS EM CRISTAIS DE ZEOLITO BETA PELO MÉTODO CROMATOGRÁFICO DA COLUNA DE COMPRIMENTO ZERO (ZLC).

Antonio José N. da Silva¹ (Bolsista ANP/PRH-31/UFC), Débora Aline S. Maia² (Bolsista ANP/PRH-31/UFC), Artemis Pessoa Guimarães³ (DQOI/UFC), Caroline Vieira Gonçalves⁴ (DEQ/UFC), Diana Cristina S. de Azevedo⁵ (DEQ/UFC), Célio L. Cavalcante Jr⁶ (DEQ/UFC).

Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici S/N, Bloco 709, Fortaleza-Ce, Brasil, CEP: 60455-760,
antoniojose@gpsa.ufc.br, celio@gpsa.ufc.br

A zeólita BETA é classificado como um aluminossilicato de microporos grandes, polimorfo e tridimensional, com anéis de 12 membros na sua estrutura. Devido à estabilidade térmica e química, este material tem sido amplamente utilizado como adsorvente e catalisador em processos de refino de petróleo e petroquímicos. Embora sua estrutura seja semelhante à da mordenita e à da faujasita (X e Y), a arquitetura do poro é diferente. Esta zeólita apresenta canais retos com abertura de 6,7 x 6,7 Å e canais tortuosos de 5,6 x 5,6 Å. Apesar da sua importância, há poucos dados experimentais publicados referentes à adsorção e difusão de alcanos neste tipo de zeólita, especialmente na forma de cristais. O método da Coluna de Comprimento Zero (ZLC) consiste em acompanhar a curva de dessorção para uma pequena amostra de cristais zeolíticos, previamente equilibrada com o adsorbato, sob condições controladas. O presente trabalho teve como objetivo estudar a difusão dos hidrocarbonetos n-hexano, n-heptano, 2,2-dimetilbutano, 2,3-dimetilbutano e 3 – metilpentano em cristais de zeólita BETA, utilizando-se o método ZLC. As corridas experimentais foram realizadas utilizando-se hélio como gás de arraste em diferentes vazões de purga (20 e 40 mL/min) a temperaturas de 100, 150° e 200°C. Os valores para a difusividade intracristalina foram calculados usando-se um modelo de difusão Fickiano que descreve a dinâmica de adsorção no interior do leito adsorvente. Os resultados obtidos mostraram que o calor de dessorção em cristais de zeólita BETA, segue a seguinte tendência: 2,3-DMB < 2,2-DMB < 3-MP < n-hexano < n-heptano.

ZLC-1, zeólita BETA-2, difusão-3.

1. INTRODUÇÃO

Os processos de separação por adsorção têm sido utilizados nas indústrias químicas e petroquímicas em situações nas quais as técnicas convencionais – destilação, extração com solvente, absorção gasosa – se mostram ineficientes e/ou muito onerosas (Ruthven, 1984). Um processo de grande relevância no cenário mundial é a separação de hidrocarbonetos para melhorar a octanagem da gasolina. Sendo composta por um mistura complexa de hidrocarbonetos (parafínicos, olefínicos, naftênicos e aromáticos), a composição da gasolina depende do tipo de petróleo e dos vários processos de produção utilizados.

O processo catalítico de hidroisomerização, que converte n-parafinas em isoparafinas, tem como objetivo remover as parafinas que apresentam baixo valor de octanagem. Como a qualidade da gasolina está intrinsecamente ligada a sua maior resistência à compressão, alguns componentes da fração da gasolina se mostram mais resistentes e, portanto, desejáveis na constituição da mesma. A literatura aponta como o mais resistente o isoctano (2,2,4-trimetilbutano), ao passo que ao composto n-heptano é atribuído valor zero de octanagem. Dentre os métodos utilizados para avaliar o índice de octano, destaca-se o *Research Octane Number (RON)* que avalia a resistência do combustível à detonação quando o motor está operando em condições de baixa rotação. No âmbito do estudo dos processos de refino para a obtenção de gasolina de alta octanagem, faz-se necessário separar os compostos do tipo n-hexano, 3-metilpentano, 2,3-dimetilbutano e 2,2-dimetilbutano os quais apresentam os respectivos valores RON de 24,8; 74,5; 103,4 e 94,0. No entanto, como estes compostos são isômeros e apresentam diâmetros cinéticos semelhantes sua completa separação se constitui em um importante desafio na indústria petroquímica. Desta forma, a procura por materiais alternativos como adsorventes potenciais para a separação dos isômeros do hexano; bem como o desenvolvimento de um processo adsorvente para produzir gasolina automotiva com elevada octanagem, é atualmente de grande interesse industrial.

Nos últimos vinte anos, o método cromatográfico da coluna de comprimento zero (ZLC) para medidas de difusão intraparticular em sólidos porosos conquistou um lugar de destaque tanto no estudo de materiais adsorventes, utilizados em processos de separação de adsorção, quanto em estudos de sólidos porosos que atuam como catalisadores. O método ZLC retém as vantagens básicas do método cromatográfico, ou seja, o uso elevadas vazões de gás de arraste e pequenas quantidades de adsorvente; minimizando os efeitos da dispersão axial e podendo ser utilizado para medidas de difusão de espécies fortemente adsorvidas. De fato, boa parte da

ênfase dada aos estudos de difusão em sólidos porosos vem da necessidade de determinar importantes informações de natureza cinética sobre difusividades (velocidades) e acessibilidade das moléculas ao interior dos poros, de maneira a verificar a viabilidade de uso de um material a um dado processo. Tradicionalmente, os estudos fundamentais de adsorção visam determinar tanto os parâmetros de equilíbrio, descritos na forma de isotermas, quanto os parâmetros cinéticos para um eficiente projeto e otimização dos processos de separação ou catalíticos nas mais diversas áreas da ciência e engenharia: petroquímica, meio-ambiente, biotecnologia, etc.

Vários trabalhos têm relatado a determinação da medida de difusão intraparticular em sólidos micro e macroporosos, em fase líquida ou gasosa, particularmente em estudos voltados para a separação de hidrocarbonetos utilizando-se método ZLC (Cavalcante *et al.* 2003; Bhatia e Qiao, 2005a,b; Gunadi e Brandani, 2006). Recentemente, o método ZLC tem sido utilizado para medidas de equilíbrio em fase gasosa (Brandani e Ruthven, 1996; Brandani e Ruthven, 2003).

Tendo em vista a grande importância dos estudos cinéticos no desenvolvimento e aplicação de novos adsorventes, objetivou-se estudar a cinética de dessorção de hidrocarbonetos parafínicos e ramificados em adsorvente zeolítico. Desta forma, pretende-se contribuir com um melhor entendimento da dinâmica de adsorção dos isômeros do hexano utilizando-se compostos químicos com considerável potencial de aplicação na indústria de petróleo (sobretudo em processos de refino), para a obtenção de combustível com melhores qualidades em termos de octanagem.

A realização deste trabalho consistiu das seguintes etapas: (a) determinação das difusividades das parafinas lineares e ramificadas em cristais de zeólita BETA pelo método cromatográfico da coluna de comprimento zero (ZLC), (b) Análise da influência da vazão de purga e da temperatura na cinética de dessorção e (c) determinação da energia de ativação.

2. REVISÃO DA LITERATURA

O desenvolvimento de um processo de separação por adsorção eficiente requer o conhecimento e a modelagem do equilíbrio existente entre os componentes da mistura a ser separada, bem como o conhecimento das propriedades de transporte das espécies adsorvidas (adsorbato) no sólido poroso. Com o avanço das técnicas de síntese de novos materiais porosos (Ocelli e Biz, 1998; Sing, 1998; Oye *et al.* 2001) há a necessidade não só da sua caracterização físico-química, mas também de estudos de natureza cinética para cada novo material obtido, de maneira a verificar a viabilidade do seu uso em um determinado processo.

Vários métodos experimentais têm sido propostos para medidas de difusividades em sólidos porosos, dentre os quais destacam-se: ressonância magnética nuclear (PMR) (Liapis *et al.* 1999), método gravimétrico (Guo *et al.* 2007), método piezométrico (Cortis e Knudby, 2006), método do banho finito (Grimes e Liapis, 2002), técnica da membrana (Tang *et al.* 2007) e o método cromatográfico (Langford *et al.* 2006).

O método ZLC foi desenvolvido por Eic e Ruthven (1988) e se constitui em uma variação do método cromatográfico para medidas de difusividades intracristalinas. Os autores avaliaram o método experimental recém criado aplicando-o na determinação da difusividade intracristalina do *o*-xileno em cristais zeolíticos de NaX de 50 μm e 100 μm de diâmetro, em diferentes temperaturas (150° e 200°C) e vazões de purga (20, 100 e 180 mL/min). Os valores de difusividade obtidos confirmaram a validação do modelo simplificado utilizado para representar a cinética de dessorção, assim como a eficiência do novo método desenvolvido.

Uma vez que, Eic e Ruthven (1988), ao proporem este método, assumiram que a transferência de massa ao filme externo é rápida o suficiente para garantir que a concentração do adsorbato é baixa na superfície do cristal; alguns aspectos devem ser observados para que os dados obtidos pelo método ZLC sejam confiáveis e forneçam valores reais de difusividade. Dentre estes, destaca-se a comprovação de que a transferência de massa é controlada apenas pela difusividade intracristalina; desprezando-se, pois, a contribuição das demais resistências envolvidas, notadamente a existência de filme externo à partícula. Uma maneira de se verificar este fato é através da realização de experimentos com diferentes gases de arraste, por exemplo, He e Ar, os quais possuem difusividades moleculares diferenciadas. Desta forma, as curvas de dessorção, obtidas sob as mesmas condições, devem ser iguais, garantindo assim que a transferência de massa é controlada apenas pelo fenômeno intracristalino. Outra maneira apontada por estes autores para confirmar a dominância da difusão intracristalina é a realização de experimentos com cristais de tamanhos diferentes, os quais devem apresentar a mesma difusividade.

Desde que o método ZLC foi introduzido na literatura para a medida de difusão intracristalina, diversos trabalhos foram publicados utilizando-se este método, bem como fazendo comparações com os valores de difusividades obtidos por outras técnicas clássicas. Estudos de difusão de hidrocarbonetos em materiais zeolíticos do tipo NaX (Eic e Ruthven, 1988), 5A (Brandani *et al.* 1995) e silicalita (Cavalcante e Ruthven, 1995) mostraram que estes adsorventes constituem fontes promissoras para aplicação em processos industriais de separação por adsorção.

Destaca-se, também, o empenho de alguns pesquisadores no aprimoramento do aparato experimental e da modelagem matemática. Neste contexto, aponta-se o trabalho de Brandani e Ruthven (1996), o qual apresenta

um método alternativo para verificar a natureza da resistência associada à transferência de massa; e uma nova abordagem para a análise dos tempos curtos da curva de dessorção proposto por Cavalcante *et al.* (1997). De acordo com os autores, variando-se o tempo necessário a completa saturação do leito adsorvente é possível determinar a etapa controladora do processo de transferência de massa. Assim, caso a taxa de dessorção seja controlada pelo filme externo a partícula, e não pela difusividade intracristalina, a concentração na fase adsorvida é uniforme, mesmo sob a condição de saturação parcial. Em outras palavras, se o sistema for controlado pelo filme externo a partícula, as duas curvas devem coincidir. Estes autores demonstraram este fato comparando as curvas de dessorção para o propano em amostras de cristais de zeólita NaX completa e parcialmente saturadas, as quais confirmaram a dominância da difusão intracristalina e a ausência de filme externo a partícula, comprovando a eficiência do método.

Outros trabalhos com o mesmo grau de importância também foram publicados, tais como: Brandani *et al.* (1998) que verificaram a influência do calor nos experimentos em ZLC; Brandani (1998) que publicou sobre os efeitos do equilíbrio não-linear; Moller e Duncan (2002) que, por sua vez, investigaram o efeito do tamanho dos cristais e, por último, destaca-se o trabalho de Brandani e Ruthven (2003) no qual os autores propõem um novo método para a medida do equilíbrio de adsorção utilizando ZLC.

A zeólita BETA foi primeiramente sintetizada pela Mobil em 1967, mas sua estrutura só foi determinada em 1988 em virtude da sua complexidade. Este material possui uma estrutura de canais tridimensionais limitados por 12 membros. Os canais retos apresentam abertura de $6,7 \times 6,7 \text{ \AA}$ e os tortuosos de $5,6 \times 5,6 \text{ \AA}$, como mostrado na Figura 1.

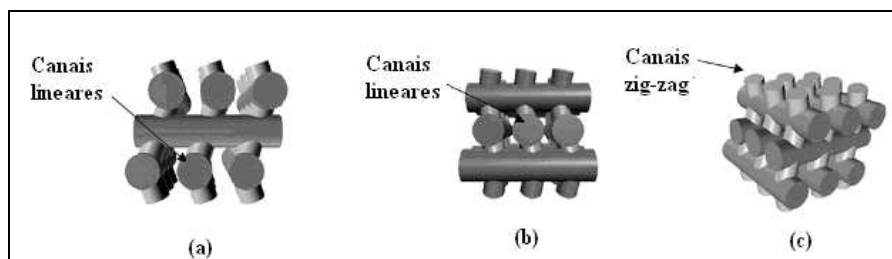


Figura 1: Perspectivas da estrutura da zeólita BETA sob diferentes planos. (a) [010], (b) [100] e (c) [001] (Bárcia *et al.* 2005).

Apesar da grande importância da zeólita BETA em processos catalíticos de indústrias petroquímicas, há poucos dados experimentais publicados referentes à adsorção e difusão de alcanos neste tipo de zeólita, especialmente na forma de cristais. Alguns estudos de equilíbrio e cinética de adsorção em zeólita BETA sugerem que este material pode ser utilizado para separar os isômeros do hexano. Bárcia *et al.* (2005) utilizaram o método ZLC para determinar os parâmetros fundamentais de adsorção, equilíbrio e cinética, dos isômeros n-hexano, 3-metilpentano, 2,3-dimetilbutano e 2,2-dimetilbutano em pellets de zeólita BETA. O adsorvente utilizado encontrava-se na forma ácida (HBEA) com razão Si/Al=150. Tendo realizado experimentos em diferentes temperaturas (423, 473 e 523K), os dados mostraram claramente que a afinidade da zeólita BETA pelos isômeros do hexano segue a seqüência: nHEX >3MP>23DMB>22DMB, observando assim que a quantidade adsorvida do nHEX e 3MP é maior em relação à massa adsorvida dos outros dois ramificados. Na ocasião de outro estudo, os autores Bárcia *et al.* (2006) estudaram a separação dos isômeros do hexano, em pellets de zeólita BETA, tendo utilizado como método experimental adsorção em leito fixo. Os resultados obtidos confirmaram a afinidade dos adsorbatos pelo adsorvente, conforme descrito acima, e apresentam boas perspectivas de aplicação da zeólita BETA para a separação de isômeros do hexano. A aplicação mais recente sobre zeólita BETA (Peiyuan e Tezel, 2007) mostra que este material também pode ser aplicado para separar os gases: N₂, O₂, CO₂ e CH₄.

3. METODOLOGIA

Para a realização dos experimentos foi utilizado como adsorvente cristais de zeólita BETA adquirido da *ZEOLYST Company* (EUA). Esta zeólita, que possui uma razão Si/Al global de 9,5, está na forma amoniacal (NH₄⁺BEA) e não foi submetido a nenhum tratamento térmico.

A zeólita BETA foi caracterizado por Lima *et al.* (2006), que realizaram experimentos para determinação da área superficial e do tamanho de poros do adsorvente por BET, a composição química por análise EDX e o raio médio dos cristais por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

As corridas experimentais foram realizadas utilizando-se He como gás inerte em diferentes vazões de purga (20 e 40mL/min) a temperaturas de 100, 150, 200°C e a uma pressão parcial de 0,02bar. Os adsorbatos utilizados constituíram-se das parafinas lineares, n-hexano (MERCK) e n-heptano (VETEC), e parafinas ramificadas 3-metilpentano (FLUKA), 2,3-dimetilbutano (FLUKA) e 2,2-dimetilbutano (FLUKA).

Nos experimentos, uma pequena amostra de adsorvente (1-2mg) é equilibrada com o adsorbato presente em uma corrente de gás inerte (gás de arraste) a uma pressão parcial conhecida. Após a saturação, a corrente de alimentação é trocada pela corrente contendo apenas o gás inerte (a vazão constante), e a composição da corrente de saída é monitorada por um detector sensível (detector por ionização de chama - *FID*). A coluna consiste de uma pequena camada de cristais zeolíticos de espessura mínima (comprimento zero) e pode ser considerada como uma célula perfeitamente agitada (Brandani e Ruthven, 1996).

3.1 Aparato Experimental

Os estudos difusivos foram realizados no aparato experimental ZLC, conforme mostrado na Figura 2. Este sistema consiste de uma pequena camada de cristais zeolíticos (coluna de comprimento zero) empacotados entre dois discos sinterizados presentes no interior de uma união 1/8", que por sua vez encontra-se no interior do forno de um cromatógrafo a gás (VARIAN CG 3800). Antes da realização dos experimentos, a zeólita foi regenerada através da passagem de uma corrente de gás inerte (He) a 200°C sob um período de 24 horas. Em seguida, uma corrente de gás inerte, contendo uma concentração mínima de adsorbato, foi equilibrada com o adsorvente. Com essa finalidade, o adsorbato, que estava na fase líquida, foi posto em um frasco borbulhador, dentro do qual o gás inerte carrega o adsorbato que deve saturar a coluna. Após a saturação, a corrente de alimentação foi trocada rapidamente, por meio de uma válvula de 4 vias, pela corrente contendo apenas o gás inerte. O adsorbato é dessorvido da amostra zeolítica e sua concentração, na corrente efluente, foi monitorada pelo detector de ionização de chama (*FID*). Todo o sistema é controlado por um microcomputador que, por sua vez, também realiza a aquisição dos dados experimentais.

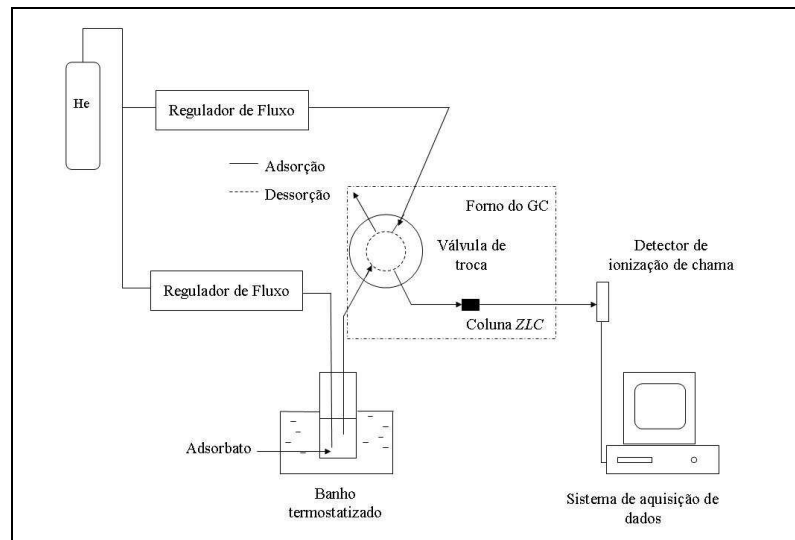


Figura 2: Aparato experimental do sistema ZLC

3.2 O Modelo Matemático do ZLC

O modelo matemático do ZLC em fase gasosa proposto por Eic e Ruthven (1988) assume equilíbrio linear na superfície do cristal, concentração uniforme de adsorbato no leito e desconsidera o tempo morto da fase fluida. A expressão resultante para a curva de dessorção é dada pela Equação 1:

$$\frac{c}{c_0} = 2L \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp\left(-\frac{\beta_n^2 Dt}{R^2}\right)}{[\beta_n^2 + L(L-1)]} \quad (1)$$

$$\beta_n \text{ é dado pelas raízes da Equação : } \beta_n \cot \beta_n + L - 1 = 0 \quad (2)$$

$$\text{e } L \text{ é definido de acordo com a Equação 3: } L = \frac{1}{3} \frac{FR^2}{KV_s D} \quad (3)$$

Para tempos longos a Equação 4 reduz-se a uma curva de decaimento exponencial na qual apenas o primeiro termo do somatório é significativo, conforme é mostrado na Equação 4:

$$\frac{c}{c_0} = \frac{2L}{[\beta_1^2 + L(L-1)]} \exp\left(-\frac{\beta_1^2 Dt}{R^2}\right) \quad (4)$$

Nos casos em que é utilizada uma elevada vazão de purga, $L \rightarrow \infty$, $\beta_1 \rightarrow \pi$, e a Equação 4 reduz-se a Equação 5:

$$\frac{c}{c_0} = \frac{2}{L} \exp\left(-\frac{\pi^2 Dt}{R^2}\right) \quad (5)$$

O procedimento para o cálculo da difusividade expressa em D/R^2 foi realizado através da análise da região para tempos longos (*LTA*). A análise *LTA* consistiu no ajuste linear da curva $\ln(c/c_0)$ x t . O parâmetro D/R^2 foi fornecido pela inclinação da reta obtida de acordo com a Equação 5.

O efeito da temperatura sobre as propriedades difusivas foi estimado pela equação de Arrhenius (Equação 6). O ajuste linear da curva D/R^2 versus $1000/T$, em escala semi-logarítmica, fornece a energia de ativação para a difusão entre sítios adjacentes.

$$D = D_o \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) \quad (6)$$

O calor de adsorção foi estimado de acordo com a relação de van`Hoff (Equação 7). Assim, um gráfico de KVs versus $1000/T$ apresenta uma reta com inclinação proporcional ao calor de adsorção.

$$K = K_o \exp\left(\frac{-\Delta H^o}{RT}\right) \quad (7)$$

4. RESULTADOS

4.1 Caracterização do adsorvente

Conforme caracterização realizada por Lima *et al.*(2006) a Figura 3 mostra que a zeólita BETA estudada consistiu de pequenos cristais de raio médio 0,2 μm , com uma tendência a formar aglomerados cujo raio médio é de 2,5 μm . A amostra apresentou isoterma BET tipo I, área específica total de 248 m^2/g e volume de poro de aproximadamente 0,60 cm^3/g . A análise *EDX* revelou Si e Al. Estes resultados indicam um cristal zeolítico microporoso e de elevada capacidade de adsorção.

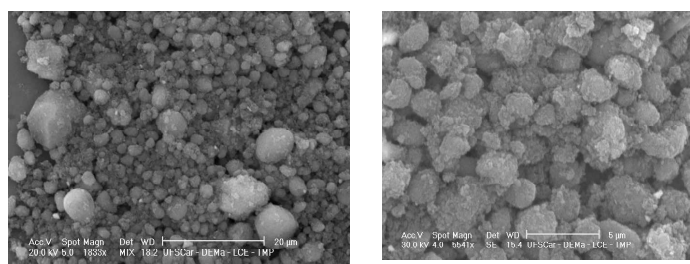


Figura 3: Micrografia da zeólita BETA - Si/Al = 9,5. Aumento de 1833x – aglomerados. Aumento de 5541x – cristais (Lima *et al.* 2006).

4.2 A influência da vazão de purga

A influência da vazão de purga na cinética de dessorção de parafinas lineares e ramificadas em zeólita BETA foi avaliada através de experimentos com n-heptano ($T=100^\circ\text{C}$) e 3-metilpentano ($T=100^\circ\text{C}$). As curvas obtidas são mostradas na Figuras 4 e 5, e conforme esperado, revelam que quão maiores as vazões, mais rápidas as taxas de dessorção das parafinas e que a constante de tempo difusional (D/R^2) é independente da vazão do gás de arraste. Segundo Bhatia e Qiao (2005) a consistência da difusividade para diferentes vazões de purga evidencia o controle do processo de transporte devido ao fenômeno de difusão intraparticular.

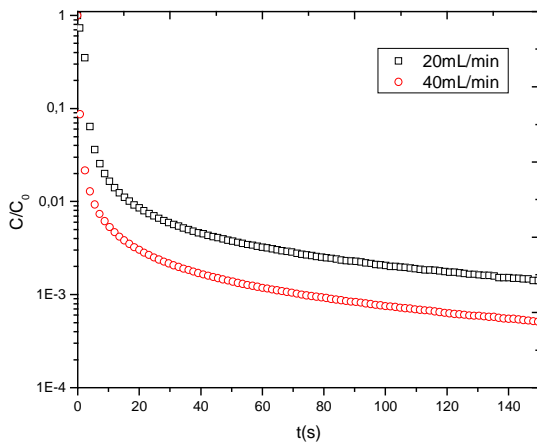


Figura 4 - Curvas de desorção de n-heptano em zeólita BETA a 100°C para diferentes vazões de purga

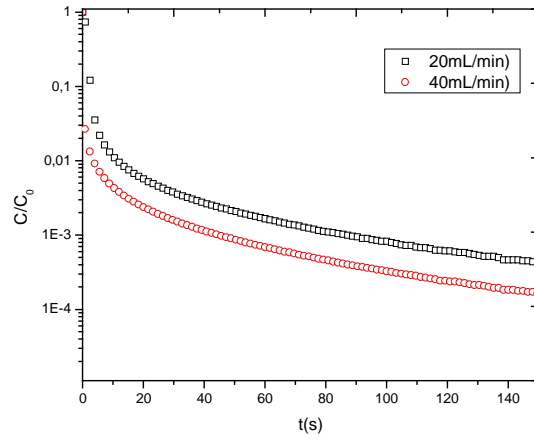
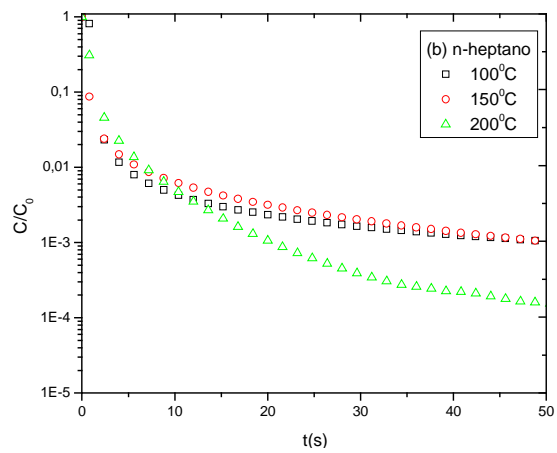
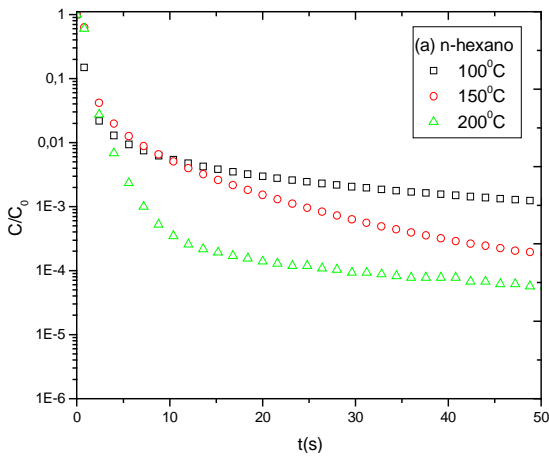


Figura 5 - Curvas de desorção de 3-metilpentano em zeólita BETA a 100°C para diferentes vazões de purga

4.3 A influência da temperatura

Procurou-se avaliar a influência da temperatura realizando-se corridas experimentais com diferentes adsorbatos (n-hexano, n-heptano, 3-metilpentano, 2,2-dimetilbutano e 2-3-dimetilbutano). A Figura 6 confirma o aumento da taxa de desorção com a temperatura. No entanto, para os sorbatos 2,2DMB e 2,3DMB observa-se que a taxa de desorção apresentou pouca variação na faixa de temperaturas investigadas. Este fato pode ser atribuído à baixa dissipação de calor decorrente do uso de baixa vazão de purga. Segundo Brandani *et al.* (1998) este efeito é mais pronunciado quando se tem pequenos aglomerados de cristais zeolíticos com recheio da coluna de comprimento zero.



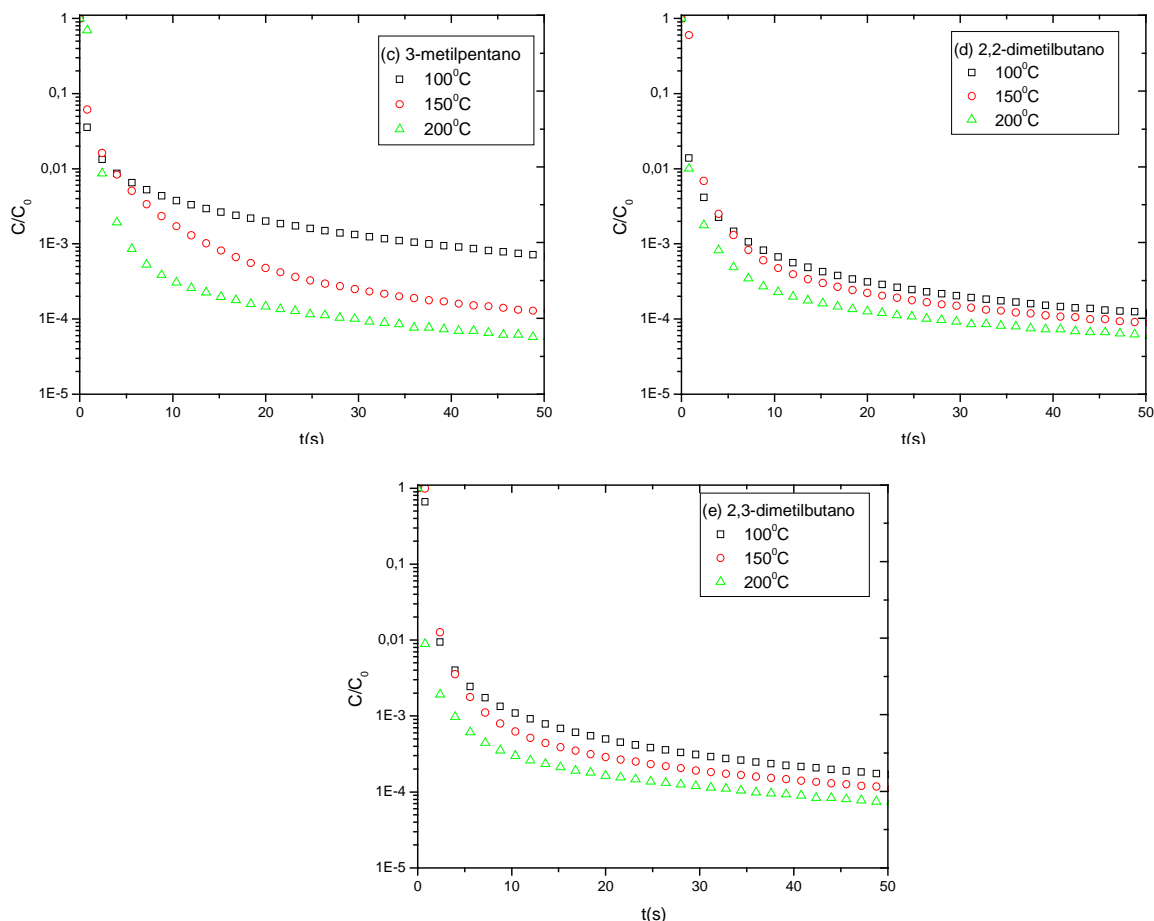


Figura 6 – Influência da temperatura na taxa de dessorção de parafinas em zeólita BETA: (a) n-hexano; (b) n-heptano; (c) 3-metilpentano; (d) 2,2-dimetilbutano e (e) 2,3-dimetilbutano

A Tabela 1 sumariza os valores experimentais obtidos por *LTA* das difusividades (expresso em D/R^2), da energia de ativação (E_a) e o calor de dessorção (ΔH), para diferentes temperaturas na zeólita BETA.

Os resultados obtidos para D/R^2 confirmam as observações qualitativas feitas anteriormente nas curvas de dessorção, ou seja, os valores das difusividades aumentam com a temperatura. Isto pode ser visto mais claramente no gráfico de Arrhenius (Figura 7) que mostra a dependência da difusividade com a temperatura.

Os valores de energia de ativação (Tabela 1) foram obtidos a partir do gráfico de Arrhenius. De acordo com Bácia *et al.* 2005 o valor da energia de ativação, para sistemas controlados pela difusão nos microporos, geralmente se encontra em torno de 20KJ/mol. Os resultados obtidos mostram que a energia de ativação para os sorbatos estudados encontra-se entre 12 e 28KJ/mol, confirmando a dominância da difusividade nos microporos do cristal da zeólita BETA.

Tabela 1 – Valores de difusividades (D/R^2), energias de ativação (E_a) e calores de adsorção (ΔH) de uma série de parafinas em cristais de zeólita BETA a diferentes temperaturas.

Sorbato	T(°C)	$D/R^2(s^{-1})$	$E_a(KJ/mol)$	$\Delta H(KJ/mol)$
n-hexano	200	$2,24 \times 10^{-3}$	18,2	28,8
	150	$1,19 \times 10^{-3}$		
	100	$6,34 \times 10^{-4}$		
n-heptano	200	$2,07 \times 10^{-3}$	28,9	29,8
	150	$1,06 \times 10^{-3}$		
	100	$2,92 \times 10^{-4}$		
3-metilpentano	200	$1,82 \times 10^{-3}$	12,4	17,7
	150	$1,34 \times 10^{-3}$		
	100	$7,83 \times 10^{-3}$		
2,2-dimetilbutano	200	$2,48 \times 10^{-3}$	21,4	9,2
	150	$1,53 \times 10^{-3}$		
	100	$5,8 \times 10^{-4}$		
2,3-dimetilbutano	200	$2,04 \times 10^{-3}$	17,4	8,1
	150	$1,01 \times 10^{-3}$		
	100	$6,17 \times 10^{-4}$		

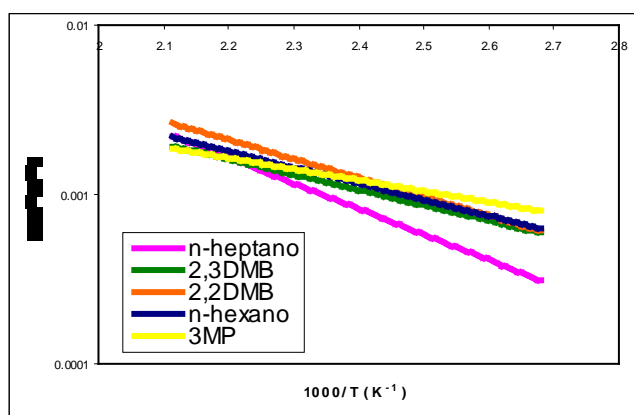


Figura 7 – Gráfico de Arrhenius para o n-hexano, n-heptano, 3MP, 2,2-DMB, 2,3-DMB em cristais de zeólita BETA

A partir da relação de van't Hoff estimou-se o calor de dessorção a partir de ajustes lineares dos dados da Figura 7 com a referida relação (Equação 7). A Tabela 1 reúne os calores de dessorção estimados para a zeólita BETA. Os resultados obtidos indicam a diminuição do calor de dessorção (ΔH) com o grau de ramificação das parafinas.

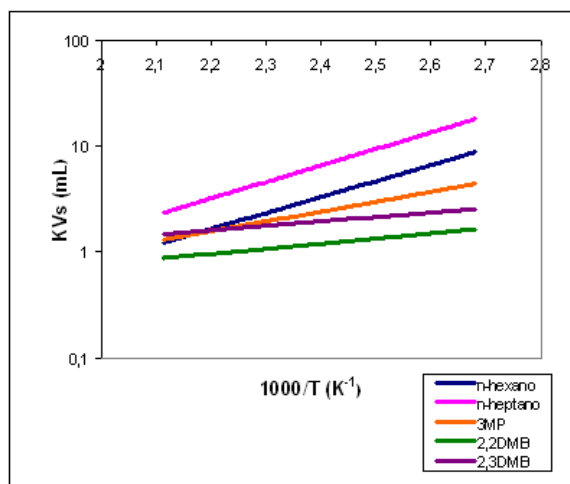


Figura 8 – Gráfico de van't Hoff para o n-hexano, n-heptano, 3MP, 2,2-DMB, 2,3-DMB em cristais de zeólita BETA.

5. CONCLUSÃO

A amostra zeolítica utilizada neste trabalho apresentou elevada capacidade de adsorção e consistiu de cristais de 1,25µm com tendência a formar aglomerados de 4,10 µm.

Medidas de difusividades do n-hexano, n-heptano, 3-metilpentano, 2,2-dimetilbutano, 2,3-dimetilbutano foram obtidas pelo método ZLC.

Os valores experimentais mostram que o calor de desorção diminuiu com o grau de ramificação das moléculas de hidrocarbonetos e que os valores de energia de ativação, em torno de 20KJ/mol, indicam o domínio da resistência à difusão nos microporos.

6. AGRADECIMENTOS

Ao Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo (ANP/PRH-31) pelos recursos financeiros empregados em forma de bolsa de iniciação científica.

À Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico (FUNCAP), CAPES e CNPq pelos recursos financeiros empregados neste projeto.

Ao Dr. Federico Brandani, pela sua contribuição científica na realização deste trabalho.

7. REFERÊNCIAS

- BÁRCIA, P. S.; SILVA, J. A. C.; RODRIGUES, A. E. Adsorption equilibrium and kinetics of branched hexane isomers in pellets of BETA zeolite. **Microporous and Mesoporous Materials**. v.79, p.145-163, 2005.
- BÁRCIA, P. S.; SILVA, J. A. C.; RODRIGUES, A. E. Separation by Fixed-Bed Adsorption of Hexane Isomers in Zeolite BETA Pellets. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v.45, p.4316-4328, 2006.
- BHATIA, S.K.; QIAO, S.Z. Diffusion of Linear Paraffins in Nanoporous Silica. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 44, p.6477-6484, 2005.
- BHATIA, S.K.; QIAO, S.Z. Diffusion of n-decane in mesoporous MCM-41 silicas. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.86, p.112-123, 2005.
- BRANDANI, F.; RUTHVEN, D. Measurement of Adsorption Equilibrium by the Zero Length Column (ZLC) Technique Part 1: Single-Component Systems. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.42, p.1451-1461, 2003.
- BRANDANI, S. Effects of nonlinear equilibrium on zero length column experiments. **Chemical Engineering Science**, v.53, p.2791-2798, 1998.
- BRANDANI, S.; CAVALCANTE JR., C. L.; GUIMARÃES, A. e RUTHVEN, D.M. Heat effects in ZLC experiments. **Adsorption**, v.4, p.275-285, 1998.
- BRANDANI, S.; HUFTON, J.; RUTHVEN, D. Self-diffusion of propane and propylene in 5A and 13X zeolite crystals studied by the tracer ZLC method. **Zeolites**. v.15, p.624-631, 1995.
- BRANDANI, S.; RUTHVEN, D. M. Analysis of ZLC desorption curves for gaseous systems. **Adsorption**, v.2, p.113-143, 1996.

- CAVALCANTE JR., C.L.; SILVA, N.M.; AGUIAR, E.F.S.; SOBRINHO, E.V. Diffusion of Paraffins in Dealuminated Y mesoporous molecular sieve. **Adsorption**, v.9, p.205-212, 2003.
- CAVALCANTE JR., C.L.; BRANDANI, S.; RUTHVEN, D.M. Evaluation of the main diffusion path in zeolites from ZLC desorption curves. **Zeolites**, v.18, p.282-285, 1997.
- CAVALCANTE JR., C.L.; RUTHVEN, D.M. Adsorption of branched and cyclic paraffins in silicalite. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.34, p.185-191, 1995.
- CORTIS, A.; KNUDBY, C. A continuous time random walk approach to transient flow in heterogeneous porous media. **Water resources research**, v.42, 2006.
- EIC, M.; Ruthven, D. M. A new experimental technique for measurement of intracrystalline diffusivity. **Zeolites**, v.8, p.41-45, 1988.
- GRIMES, B.A.; LIAPIS, A.I. The interplay of diffusional and electrophoretic transport mechanisms of charged solutes in the liquid film surrounding charged nonporous adsorbent particles employed in finite bath adsorption systems. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 248(2), p.504-250, 2002.
- GUNADI, A.; BRANDANI, S. Diffusion of linear paraffins in NaCaA studied by the ZLC method. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.90, p.278-283, 2006.
- GUO, J.H.; SHAH, D.B.; TALU, O. Determination of effective diffusivities in commercial single pellets: Effect of water loading. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.46, p.600-607, 2007.
- JAMA, M.A.; DELMAS, M.P.F.; RUTHVEN, D.M. Diffusion of linear and branched C₆ hydrocarbons in silicalite studied by the chromatographic method. **Zeolites**, v.18, p.200-204, 1997.
- LANGFORD, J.F.; SCHURE, M.R.; YAO, Y.; MOLONEY, S.F.; LENHOFF, A.M. Effects of pore structure and molecular size on diffusion in chromatographic adsorbents. **Journal of chromatography**, v.1126, p.95-106, 2006.
- LIAPIS, A.I.; MEYERS, J.J.; CROSSER, O.K. Modeling and simulation of the dynamic behavior of monoliths. Effects of pore structure from pore network model analysis and comparison with columns packed with porous spherical particles. **Journal of Chromatography**, v.865, p.13-25, 1999.
- LIMA, P.M.; GONÇALVES, V.C.; TORRES, A.E.B.; AZEVEDO, D.C.S.; CAVALCANTE JR., C.L.; CARDOSO, D. Medidas de difusão em hidrocarbonetos lineares em cristais de zeólita BETA pelo método cromatográfico da coluna de comprimento zero (ZLC). In: 6^o ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO, 2006, Maringá.
- MÖLLER, K.P.; DUNCAN, W.L. The effect of a crystal size distribution on ZLC experiments. **Chemical Engineering Science**, v.57, p.2641-2652, 2002.
- OCCELI, M.L.; BIZ, S. Synthesis and characterization of mesostructured materials. **Catal. Rev. Sci. Eng.**, v.40, p.329-407, 1998
- OYE, G.; SJÖBLOM, J.; STÖCKER, M. Synthesis, characterization and potential applications of new materials in the mesoporous range. **Advances in Colloid and Interface Science**, v.89, p.439-466, 2001.
- PEIYUAN LI, F.; TEZEL, H. Adsorption separation of N₂, O₂, CO₂ and CH₄ gases by BETA zeolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.98, p.94-101, 2007.
- RUTHVEN, D.M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. New York: Wiley, 1984.
- SING, K.S.W. Adsorption methods for the characterization of porous materials. **Advances in Colloid and Interface Science**, v.76, p.3-11, 1998.
- TANG, H.L.; WANG, S.L.; PAN, M. Porosity-graded micro-porous layers for polymer electrolyte membrane fuel cells. **Journal of Power Sources**, v.166, p.41-46, 2007.

DIFFUSION MEASUREMENTS OF LINEAR AND BRANCHED PARAFFINS IN BETA ZEOLITE CRYSTALS BY THE ZERO LENGTH COLUMN CHROMATOGRAPHIC METHOD

BETA zeolite is classified as an aluminosilicate of large micropores, polymorphous and three-dimensional, with rings of 12 members in its framework. It has been used as adsorbent, catalyst and support for catalysts by the petroleum and petrochemical industry. Studies published in literature show this zeolite as a catalyst, presents high activity and selectivity in n-alkanes isomerization reactions. Although its framework is similar to mordenite and faujasite (X and Y), the pore architecture pore is quite different. Zeolite Beta presents straight channels with opening of 6,7 x 6,7 Å and tortuous channels of 5,6 x 5,6 Å. Despite its importance, there are few published experimental data about adsorption and diffusion of alkanes in this type of zeolite, especially in the crystal form. We used the Zero Length Column - ZLC to measure diffusion of linear and branched alkanes in zeolite BETA crystals in gas phase. Experimental runs were carried out using He as carrier at several purge flow rates (20, 40, 60 mL/min) and temperatures (100, 150, 200°C). Diffusivities in zeolite BETA crystals increase in the sequence: 2,3-DMB < 2,2-DMB < 3-MP < n-hexane < n-heptane.

ZLC-1, BETA zeolite -2, paraffins diffusion -3

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo deste artigo.