

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**ESTUDOS DE EQUILÍBRIO E CINÉTICA DE ADSORÇÃO
DE n-BUTILAMINA EM CATALISADOR FCC BASEADO
EM ZEÓLITA USY**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós Graduação em
Engenharia Química da Universidade Federal de Santa
Catarina como parte dos requisitos à obtenção do grau de
Mestre em Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Leonel Teixeira Pinto

Co-orientador: Prof. Ph.D. Luismar Marques Porto

VIVIAN ALEXANDRA KRAUSS

FLORIANÓPOLIS

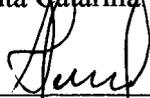
2000

Estudos de Equilíbrio e Cinética de Adsorção de n-Butilamina em Catalisador FCC Baseado em Zeólita USY

Por

Vivian Alexandra Krauss

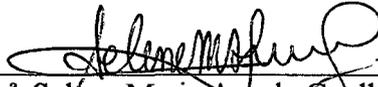
Dissertação julgada para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**, área de concentração **Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos** e aprovada em sua forma final pelo Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina



Prof. Dr. Leonel Teixeira Pinto
Orientador



Prof. Ph.D. Luísmar Marques Porto
Co-orientador



Prof.ª Dr.ª Selene Maria Arruda Guelli Ulson de Souza
Coordenadora do CPGENQ

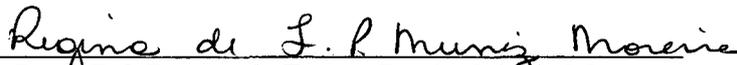
Banca Examinadora:



Prof. Dr. Leonel Teixeira Pinto



Prof. Ph.D. Luísmar Marques Porto



Prof.ª Dr.ª Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira



Prof. Dr. Nito Angelo Debacher

Florianópolis, 04 de Dezembro de 2000

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Dr. Leonel Teixeira Pinto pela orientação e ao Prof. Ph. D. Luismar Marques Porto pela co-orientação deste trabalho.

Agradeço a Profa. Dra. Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira e ao Prof. Dr. Nito Debacher por contribuírem com o trabalho participando da banca examinadora.

Agradeço aos colegas dos laboratórios SIMPRO e LABORE II dispostos a discussão dos problemas, aos professores e servidores do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos e a Edivilson Silva pelos serviços prestados.

Agradecimentos às amigas Cintia Marangoni e Cristiana Gomes de Oliveira pelo apoio, incentivo e compreensão durante esses anos de mestrado.

Agradecimentos especiais a meu pai e minha mãe, por toda ajuda e amor dispensados e sempre companheiros em todas as ocasiões, e mais uma vez nesta fase de minha vida.

Gostaria de agradecer o auxílio financeiro da Capes que permitiu o desenvolvimento deste trabalho.

E finalmente a Deus por Sua presença constante nos caminhos percorridos.

*It isn't that they can't see the solution.
It is that they can't see the problem.*

G. K. Chesterton

SUMÁRIO

Índice de Figuras	ix
Índice de Tabelas	xii
Nomenclatura	xiv
Resumo	xviii
Summary	xix
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	5
2.1 Adsorção em catalisadores	5
2.1.1 Adsorção física e química	7
2.1.2 Isotermas de adsorção.....	9
2.1.3 Modelos cinéticos encontrados na literatura.....	14
2.2 Métodos experimentais	15
2.2.1 Determinação de isotermas de adsorção.....	15
2.3 O catalisador	17
2.3.1 Características das zeólitas	18
2.3.2 Natureza dos sítios ácidos em zeólitas.....	19
2.4 Considerações finais	22

3	Materiais e métodos	24
3.1	O sistema microgravimétrico	24
3.2	Reagentes e catalisadores	28
3.3	Procedimento experimental.....	28
3.4	Procedimentos de cálculos.....	29
3.4.1	Cálculo da viscosidade	29
3.4.2	Cálculo do coeficiente binário de difusão D_{AB}	31
3.4.3	Cálculo da velocidade da corrente.....	33
3.4.4	Cálculo do coeficiente de transferência de massa no filme	34
3.4.5	Concentrações na mistura	35
3.4.5.1	Pressão de vapor	35
3.4.5.2	Concentração da base no leito de adsorção	36
3.5	Análises térmicas	37
3.5.1	Preparo da amostra saturada com n-butilamina	37
3.5.2	Termogravimetria.....	37
3.5.3	Calorimetria diferencial de varredura.....	39
4	Modelagem Matemática	40
4.1	Introdução	40
4.2	Isoterma	41
4.3	Modelos cinéticos.....	42
4.3.1	Modelo para adsorção em uma distribuição de sítios.....	42
4.3.2	Modelo de dois sítios com interação.....	46
4.4	Modelos de adsorção com etapas de transferência de massa.....	49
4.4.1	Difusão nos poros com filme estagnado	49
4.4.2	Modelo <i>linear driving force</i> (LDF) – Força motriz linear	51
4.4.3	Modelo LDF com cinética de adsorção – dois sítios sem interação	53
4.4.4	Modelo LDF com cinética de adsorção – dois sítios com interação	54
4.4.5	Modelo de difusão no poro com equilíbrio de adsorção.....	56

4.5 Solução dos modelos propostos que envolvem etapas de transferência de massa intraparticular.....	57
4.5.1 Modelo LDF com cinética de adsorção.....	58
4.5.2 Difusão com equilíbrio de adsorção.....	58
4.5.3 Balanço total.....	60
5 Resultados e Discussões.....	62
5.1 Análises gravimétricas do equilíbrio e cinética.....	62
5.1.1 Curvas de adsorção e dessorção.....	62
5.2 Valores calculados.....	65
5.2.1 Cálculo da viscosidade.....	65
5.2.2 Cálculo do coeficiente binário de difusão D_{AB}	65
5.2.3 Cálculo do coeficiente de transferência de massa no filme.....	65
5.2.4 Concentrações de saturação e equilíbrio.....	65
5.3 Análises térmicas.....	67
5.4 Modelos matemáticos.....	71
5.4.1 Isoterma de equilíbrio de Langmuir.....	71
5.4.2 Modelos de adsorção.....	74
5.4.2.1 Modelos cinéticos.....	74
5.4.2.1.1 Modelo cinético para superfície homogênea.....	74
5.4.2.1.2 Modelo cinético para superfície com 2 sítios.....	76
5.4.2.2 Modelos considerando a transferência de massa.....	79
5.4.2.2.1 Modelo LDF com cinética de adsorção.....	79
5.4.2.2.2 Modelo LDF com cinética de adsorção e interação entre os sítios.....	84
5.4.2.2.3 Modelo de difusão no poro com equilíbrio de adsorção.....	86
6 Conclusões e Sugestões.....	89
Referências Bibliográficas.....	92
Apêndices.....	99
Apêndice I - Sistema microgravimétrico.....	99

Apêndice II - Fotografia do sistema.....	100
Apêndice III - Interface gráfica do <i>software</i> para coleta e armazenamento dos pontos experimentais.....	101
Apêndice IV - Procedimento detalhado do experimento	103
Apêndice V – Algoritmo simplificado em Fortran utilizado na simulação das curvas experimentais.....	105

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1	Mecanismo de adsorção de uma base nitrogenada sobre um catalisador ácido (Corma, 1987).	6
Figura 2.2	Isotermas características de Brunauer.....	11
Figura 2.3	Representação esquemática da estrutura das zeólitas X e Y.	19
Figura 3.1	Esquema do leito de adsorção.....	25
Figura 3.2	Esquema da eletrobalança.....	25
Figura 3.3	O sistema microgravimétrico.....	26
Figura 3.4	Esquema de uma balança termogravimétrica.....	38
Figura 4.1	Adsorção da molécula A em dois tipos de sítios.	42
Figura 4.2	Mecanismo de adsorção com interação da molécula adsorvida com o sítio S_2 livre.....	46
Figura 4.3	Etapas envolvidas no processo de adsorção.....	49
Figura 5.1	Adsorção e dessorção de n-butilamina em FCC-R, a 200°C. Pontos: dados experimentais na concentração da base na fase fluida indicada.....	63

Figura 5.2	Etapa inicial da adsorção de n-butilamina em FCC-R, a 200°C. Pontos: dados experimentais na concentração da base na fase fluida indicada.....	63
Figura 5.3	Isoterma de adsorção de n-butilamina em FCC-R . Pontos: dados experimentais a 200°C	66
Figura 5.4	Termograma DSC da amostra FCC-V.....	67
Figura 5.5	Termograma DSC da amostra FCC-R	68
Figura 5.6	Termograma TGA e DrTGA da amostra de FCC-V.....	69
Figura 5.7	Termograma TGA da amostra de FCC-R.....	70
Figura 5.8	Isoterma de adsorção de propilamina em γ -alumina. Pontos: dados experimentais de Galík <i>et al.</i> (1999).....	72
Figura 5.9	Isoterma de adsorção de n-butilamina em FCC-R . Pontos: dados experimentais.	73
Figura 5.10	Adsorção e dessorção de n-butilamina em FCC-R a 200°C. Pontos: dados experimentais na concentração da base na fase fluida indicada. Linhas: ajuste com o modelo cinético para um tipo de sítio , equações (4.10) e (4.11).....	75
Figura 5.11	Adsorção e dessorção de n-butilamina em FCC-R a 200°C. Pontos: dados experimentais na concentração da base na fase fluida indicada. Linhas: ajuste com o modelo cinético para dois tipos de sítios , Equações (4.13) e (4.14)	77
Figura 5.12	Etapa inicial da adsorção de n-butilamina em FCC-R a 200°C. Pontos: dados experimentais na concentração da base na fase fluida indicada. Linhas: ajuste com o modelo cinético para dois tipos de sítios , Equação (4.13)	77
Figura 5.13	Adsorção e dessorção de n-butilamina em FCC-R a 200°C. Pontos: dados experimentais na concentração da base na fase fluida indicada. Linhas: ajuste com o modelo LDF com cinética de adsorção para dois tipos de sítios sem interação, Equações (4.37) e (4.32).....	79

Figura 5.14	Fase inicial da adsorção de n-butilamina em FCC-R a 200°C. Pontos: dados experimentais na concentração da base na fase fluida indicada. Linhas: ajuste com o modelo LDF com cinética de adsorção para dois tipos de sítios sem interação, Equações (4.37) e (4.32)	80
Figura 5.15	Adsorção e dessorção de n-butilamina em FCC-R a 200°C. Pontos: dados experimentais na concentração da base na fase fluida indicada. Linhas: ajuste com a média obtida dos parâmetros do modelo LDF com cinética de adsorção para dois tipos de sítios sem interação, Equações (4.37) e (4.32)..	81
Figura 5.16	Concentrações de sítios fracos e fortes obtidas nos experimentos de adsorção e dessorção de n-butilamina em FCC-R a 200°C.	82
Figura 5.17	Constantes cinéticas de adsorção e dessorção obtidas nos experimentos de adsorção e dessorção de n-butilamina em FCC-R a 200°C.	83
Figura 5.18	Difusividades obtidas nos experimentos de adsorção e dessorção de n-butilamina em FCC-R a 200°C.	84
Figura 5.19	- Ajuste dos pontos experimentais através do modelo LDF com interação.....	85
Figura 5.20	- Adsorção de n-butilamina em FCC-R a 200°C. Pontos: dados experimentais na concentração da base na fase fluida indicada. Linhas: ajuste com o modelo de difusão no poro com equilíbrio de adsorção , Equação (4.51).....	87
Figura I.1	Esquema detalhado do sistema microgravimétrico	99
Figura II.1	Fotografia do sistema	100
Figura III.1	Janela inicial do <i>software</i> Superfícies Heterogêneas	101
Figura III.2	Interface gráfica do <i>software</i> Superfícies Heterogêneas	102

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1	Teor de compostos de nitrogênio	3
Tabela 2.1	Características gerais da adsorção física e química	8
Tabela 2.2	Trabalhos aplicando a isoterma de Langmuir e suas modificações	12
Tabela 2.3	Principais Métodos para Determinação da Natureza dos Diferentes Tipos de Sítios Ácidos em Zeólitas (Karge,1991) ..	21
Tabela 2.4	Principais Métodos para Determinação da Distribuição de Força Ácida de Catalisadores Através de Adsorção/Dessorção de Bases Nitrogenadas	22
Tabela 3.1	Especificações da Cahn 2000	27
Tabela 3.2	Especificações do catalisador	28
Tabela 3.3	Parâmetros para o cálculo da integral de colisão.....	31
Tabela 3.4	Parâmetros para o cálculo da integral de colisão.....	32
Tabela 3.5	Constantes de Wagner para a n-butilamina	36
Tabela 4.1	Modelo cinético sem interação	46

Tabela 4.2	Modelo cinético com interação	48
Tabela 4.3	Equações do modelo LDF com cinética de adsorção sem interação.....	54
Tabela 4.4	Equações do modelo LDF com cinética de adsorção	56
Tabela 4.5	Equações do modelo de difusão com cinética de adsorção....	57
Tabela 4.6	Equações discretizadas de difusão com equilíbrio de adsorção.....	60
Tabela 5.1	Condições utilizadas em cada experimento	64
Tabela 5.2	Pressões de vapor na mistura e concentração da base no leito de adsorção.....	66
Tabela 5.3	Parâmetros obtidos da isoterma de Langmuir.....	74
Tabela 5.4	Parâmetros obtidos do ajuste do modelo cinético para superfície homogênea.....	75
Tabela 5.5	Parâmetros obtidos do ajuste do modelo cinético para superfície com dois sítios	78
Tabela 5.6	Parâmetros obtidos do ajuste do modelo LDF com cinética de adsorção.....	81
Tabela 5.7	Parâmetros obtidos do modelo LDF com cinética de adsorção e interação.....	86
Tabela 5.8	Difusividade efetiva obtida para as curvas	88

NOMENCLATURA

A	superfície específica do catalisador (m^2/g)
a_0	constante da equação (4.29)
a_2	constante da equação (4.29)
C_1	concentração total de sítios tipo 1 (mol/g)
C_2	concentração total de sítios tipo 2 (mol/g)
C_A	concentração de adsorbato na fase fluida (mol/L)
C_{Ap}	concentração de adsorbato na fase fluida do poro (mol/L)
C_{Aps}	concentração de adsorbato na fase fluida na superfície da partícula (mol/L)
C_{AS}	concentração total de adsorbato na fase sólida (mol/g)
C_{ASs}	concentração total de adsorbato na fase sólida na superfície da partícula (mol/g)
C_{AS1}	concentração de adsorbato nos sítios tipo 1 ocupados (mol/g)
C_{AS2}	concentração de adsorbato nos sítios tipo 2 ocupados (mol/g)
\bar{C}_{S1AS2}	concentração média de adsorbato nos sítios 1 e 2 (mol/g)
\bar{C}_{Ap}	concentração média de adsorbato na fase fluida do poro (mol/L)
\bar{C}_{AS1}	concentração média de adsorbato nos sítios tipo 1 (mol/g)
\bar{C}_{AS2}	concentração média de adsorbato nos sítios tipo 2 (mol/g)

\bar{C}_{AS}	concentração média total de adsorbato na fase sólida (mol/g)
C_{ASi0}	concentração inicial do adsorvente na fase sólida no sítio tipo i (mol/g)
C_{S1}	concentração de sítios tipo 1 livres (mol/g)
C_{S1AS2}	concentração de adsorbato nos sítios 1 e 2 (mol/g)
C_{S2}	concentração de sítios tipo 2 livres (mol/g)
C_0	concentração inicial de adsorbato na fase fluida (mol/L)
d	diâmetro do reator (m)
D_{AB}	coeficiente de difusão molecular binário (cm^2/s)
D_{ef}	difusividade efetiva (m^2/s)
D_h	coeficiente de difusividade intraparticular homogêneo (m^2/s)
H_V	entalpia de vaporização (cal/mol)
i	número de tipos de sítios de diferente força ácida
j	posição da discretização no raio
k_f	coeficiente de difusão no filme estagnado (m/s)
k_1	constante de velocidade de adsorção (L/(mol.s))
k_2	constante da velocidade de adsorção (L/(mol.s))
k_3	constante de velocidade de adsorção (L/(mol.s))
k_B	constante de Boltzmann (8,32 J/(mol.K))
k_{b1}	constante de velocidade de dessorção (1/s)
k_{b2}	constante de velocidade de dessorção (1/s)
k_{b3}	constante de velocidade de dessorção (1/s)
K_{L1}	constante da isoterma de Langmuir (L/mol)
K_{L2}	constante da isoterma de Langmuir (L/mol)
k_m	coeficiente de difusão no filme estagnado (m/s)
K_p	constante da equação (4.45)
L	altura da "cestinha" (m)
m	massa adsorvida de n-butilamina por superfície de catalisador (g/m^2)
m_T	massa total de base na partícula (g)
$M_1 M_2$	massa molecular do componente 1 e 2 (g/mol)
$M_A M_B$	massa molecular do componente A e B (g/mol)
M_{nb}	massa molecular da n-butilamina (g/mol)

n	posição da discretização no tempo
P	pressão (bar)
P_v	pressão de vapor (bar)
P_c	pressão crítica (bar)
$Q_{1atm,200^\circ C}$	vazão volumétrica da mistura nas condições do reator (m^3/s)
Q_{atm}	vazão volumétrica da mistura nas condições ambientais (m^3/s)
q_{eq}	capacidade de adsorção do catalisador (mol/g)
q	quantidade de base adsorvida por massa de catalisador (mol/g)
R	constante dos gases (cal/mol K)
r	coordenada radial da partícula (m)
R_p	raio da partícula (m)
Re	número adimensional de Reynolds
Sc	numero adimensional de Schmidt
Sh	número adimensional de Sherwood
T	temperatura (K)
t	tempo (s)
T^*	grupo adimensional ($T^* = \frac{k}{\epsilon} T$)
T_c	temperatura crítica (K)
t_o	tempo inicial de adsorção (s)
t_s	instante final de adsorção (s)
v	velocidade superficial da mistura (m/s)
V_c	volume crítico (cm^3)
x	grupo adimensional ($x = 1 - \frac{T}{T_c}$)
y	concentração adimensional do adsorbato na fase fluida do poro
$y_1 y_2$	fração molar dos componentes 1 e 2

Letras Gregas

$\rho_{Mist,atm}$	massa específica da mistura nas condições ambientes (kg/m^3)
$\rho_{Mist,1atm,200^\circ C}$	massa específica da mistura nas condições do reator (kg/m^3)

η	coordenada radial adimensional na partícula
σ	diâmetro da esfera rígida (Å)
γ	grupo da equação (4.53)
$\Delta\eta$	intervalo de discretização no raio
ϵ/k_B	potencial de Lennard Jones (1/K)
$\eta_1 \eta_2$	viscosidade do componente puro (μP)
ϕ_{12}	grupo adimensional ($\phi_{12} = \frac{[1 + (\eta_1/\eta_2)^{1/2} (M_1/M_2)^{1/4}]^2}{\{8[1 + (M_1/M_2)]\}^{1/2}}$)
ϕ_{21}	grupo adimensional ($\phi_{21} = \phi_{12} \frac{\eta_2 M_1}{\eta_1 M_2}$)
$\epsilon_A \epsilon_{AB} \epsilon_B$	parâmetros de Lennard Jones
σ_{AB}	comprimento característico (Å)
Ω_D	integral adimensional da colisão de difusão
η_M	viscosidade da mistura (μP)
ρ_{MIST}	massa específica da mistura (kg/m^3)
ϵ_p	porosidade adimensional da partícula
ρ_s	massa específica do catalisador (kg/m^3)
Δt	intervalo de discretização no tempo (s)
ΔV	contribuição por grupos do volume (cm^3)
Ω_v	integral adimensional de colisão

RESUMO

A elevada concentração de compostos nitrogenados básicos como impurezas em alguns petróleos nacionais interfere no desempenho do catalisador na unidade de craqueamento catalítico fluido (FCC). A cinética e o equilíbrio de adsorção de n-butilamina em catalisador baseado em zeólita USY foram estudados utilizando uma microbalança Cahn 2000. As medidas foram realizadas a 200°C e pressão atmosférica. A isoterma de equilíbrio foi ajustada por modelos de Langmuir considerando superfície homogênea e heterogênea. As constantes obtidas para a isoterma composta de dois termos de Langmuir foram usadas no cálculo das constantes cinéticas do modelo de adsorção-dessorção. A aquisição *on line* da massa de base nitrogenada indicou que para a relação entre o valor calculado e o observado no sistema o efeito de envenenamento da n-butilamina, ou seja de compostos nitrogenados, deve ser incluído no modelo do processo de adsorção em FCC. As análises gravimétricas foram complementadas com análises calorimétricas de termogravimetria e calorimetria por varredura de temperatura de amostras do catalisador virgem e regenerado.

SUMMARY

The important presence of basic nitrogenated compounds as impurities in some Brazilian oils leads to a minor utilization of the catalyst in the fluid catalytic cracking (FCC) units. The kinetic and equilibrium of adsorption of n-butylamine on zeolite USY based catalysts were studied using a microbalance Cahn 2000. Measurements were performed at 200°C under atmospheric pressure. The adsorption isotherm was modeled by Langmuir models considering homogeneous and heterogeneous surface. The constants of the isotherm with two Langmuir terms were used to determine the adsorption-desorption kinetic model constants. On line acquisitions of weight of nitrogenated basis adsorbed indicated that for agreement of calculated and observed system behaviour the poisoning effect of n-butylamine i. e. nitrogenated compounds should be included into the model of adsorption process for FCC. The gravimetric analysis were complemented with calorimetric analysis as thermogravimetry and differential scanning calorimetry of samples for the fresh and regenerated catalysts.

1 INTRODUÇÃO

A aplicação dos adsorventes e zeólitas dependem de um desenvolvimento apropriado da adsorção-dessorção como uma unidade do processo. Isto requer estudos da sorção e leva a questões de interpretação do equilíbrio (Barrer, 1981).

A necessidade de processar grandes quantidades de petróleo, devido a grande demanda energética, torna cada vez mais importante os estudos que envolvem os pontos críticos do processo, dentro do contexto do mundo globalizado, no qual só os competitivos sobrevivem.

Para atender à demanda de derivados de petróleo, em quantidade e qualidade, são utilizados muitos processos de refino. Entre eles, está o de Craqueamento Catalítico em Leito Fluidizado (FCC), o mais importante processo de conversão de hidrocarbonetos pesados em diversas correntes de maior valor agregado, que compõem o conjunto de combustíveis das refinarias.

O processo FCC requer catalisadores como insumo básico, os quais devem ser feitos sob medida, levando em consideração as características da carga, as limitações das instalações industriais, o perfil de produtos e a demanda do mercado. Este catalisador é um produto caro, de alta tecnologia e é essencial à atividade de refinação.

O processo catalítico a leito fluidizado emprega um catalisador sólido finamente dividido, que se obtém pela aeração de um gel de sílica-alumina em

pó. Durante a parte de regeneração do ciclo, queima-se o coque depositado com a injeção de ar. Os dois ciclos, de craqueamento e de regeneração são contínuos (Shreve e Brink, 1980).

A maioria dos catalisadores comerciais de craqueamento catalítico fluidizado são materiais complexos compostos de zeólita cristalina Y em uma matriz amorfa de sílica-alumina. As propriedades ácidas destes materiais permitem serem utilizados para catalisar um número de reações na unidade de FCC de uma refinaria que transforma hidrocarbonetos em formas mais utilizáveis (Pereira e Gorte, 1992).

Os catalisadores empregados têm a superfície ácida e assim são utilizados em reações ácido-catalisadas. Como consequência, qualquer material básico age como veneno para a função ácida da superfície. O envenenamento é muito mais bem definido como um fenômeno químico, e pode ser considerado um processo de quimissorção.

Em 1987, em sua tese de doutorado, Ahmed (1990) cita que o fenômeno de de envenenamento de catalisadores é um dos problemas mais severos associados com a aplicação industrial dos catalisadores. Este fenômeno tem sido estudado intensivamente nas últimas décadas e os resultados destes estudos têm sido utilizados para predizer a vida útil e o comportamento de catalisadores industriais. Contudo, com a falta de estudos suficientemente cuidadosos do processo de envenenamento, que é grandemente devido à complexidade do processo, uma compreensão quantitativa das velocidades intrínsecas e do mecanismo de envenenamento não está ainda disponível.

É reconhecido que o petróleo brasileiro apresenta características próprias, diferentes do de outras regiões. São encontradas impurezas, tais como compostos que apresentam nitrogênio (Gomes *et al.*, 1995). A Tabela 1.1 mostra o teor de compostos de nitrogênio em gasóleos de diversas origens. Como consequência, o entendimento de tal fenômeno se faz imprescindível para a otimização de uma unidade de FCC. Os modelos reacionais utilizados no projeto incluem via de regra somente a desativação catalítica pela deposição de coque sobre a superfície ativa. A inclusão de modelos de

adsorção de venenos, como compostos nitrogenados torna o modelo mais completo e próximo da realidade.

O processo de FCC opera a aproximadamente a 700°C, o que colabora para que a contribuição da adsorção de compostos nitrogenados sobre a superfície catalítica seja reduzida. Neste trabalho, os estudos são realizados a uma temperatura diferente da temperatura de operação de uma unidade de FCC por limitações do equipamento. Contudo os dados coletados e os modelos testados auxiliam na compreensão do fenômeno que ocorre no sistema. Durante o craqueamento o catalisador utilizado é denominado de catalisador de equilíbrio, ou seja uma mistura de catalisador regenerado e virgem, sendo a maior parte de catalisador regenerado.

Tabela 1.1 - Teor de compostos de nitrogênio

Origem do petróleo	Nitrogênio total (ppm)	Nitrogênio básico (ppm)
West Coast (USA)	3000	940
Wilmington (USA)	1600	600
Santa Maria Valley (USA)	1600	600
Cabiúnas (Brasil)	2700	1340
Albacora (Brasil)	2770	1390
Marlim (Brasil)	3310	1660

Fonte: Gomes *et al.* (1995)

O grande número de trabalhos desenvolvidos na tentativa de elucidar o mecanismo de envenenamento de catalisadores de uma forma geral é justificado pela economia e elucidação de mecanismos que pode ser atingida na otimização dos processos de refino.

Simuladores de processos de separação por adsorção utilizam-se de modelos de equilíbrio e cinético, com difusão como mostrado por Kumar *et al.* (1994). A modelagem da adsorção em leitos fluidizados considerando os efeitos da resistência à transferência de massa externa à partícula e a resistência difusional dentro da partícula foi tema de estudo de Veeraraghavan e Fan (1989).

De acordo com o exposto nas seções anteriores, o estudo de um modelo para a desativação do catalisador de FCC, ou neste caso especificamente, a adsorção de compostos nitrogenados no catalisador leva à aplicação de técnicas diferenciadas na obtenção de dados experimentais de equilíbrio e cinética do sistema para uma posterior modelagem do fenômeno. A técnica utilizada neste trabalho consiste na utilização de um sistema de microgravimetria, no qual uma microbalança Cahn 2000 mede a variação da massa adsorvida com o tempo. O sistema montado e utilizado por Vedova (1996) com o objetivo de caracterizar a acidez de diversos catalisadores, comprovou a heterogeneidade dos sítios de adsorção. O sistema permite a caracterização da distribuição da força ácida dos catalisadores, necessária para a modelagem de superfícies mais complexas. Na ocasião foram determinados além da acidez total, o percentual de sítios fracos e fortes. Foram propostos modelos simplificados de adsorção e dessorção, baseados na uniformidade dos sítios que falharam consideravelmente indicando a necessidade de se levar em conta a diferente natureza dos sítios.

O enfoque do trabalho é a coleta de dados experimentais de equilíbrio de adsorção para a obtenção da isoterma do sistema catalisador FCC-*n*-butilamina através do sistema microgravimétrico. Os modelos propostos utilizam-se da abordagem de equilíbrio e cinética, para representar as curvas de adsorção e dessorção. A necessidade de consideração de uma superfície homogênea ou heterogênea pode ser comprovada mediante o teste de vários modelos.

A tese está dividida em: revisão bibliográfica, contemplando vários trabalhos já realizados em áreas afins; materiais e métodos, descrevendo o equipamento utilizado e análises realizadas; modelagem matemática; resultados e discussões, apresentando os dados coletados através de microgravimetria, análise térmicas de termogravimetria (TGA – *Termogravimetric Analysis*) e calorimetria (DSC – *Differential Scanning Calorimetry*) e simulações realizadas e finalmente, conclusões e sugestões.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A desativação por envenenamento dos catalisadores ácidos consiste no fenômeno de quimissorção de um composto básico nos sítios ativos da superfície catalítica. Os estudos relacionados envolvem diferentes técnicas experimentais, e abordagens quanto à modelagem e mecanismo. A modelagem do processo de adsorção tanto do ponto de vista de equilíbrio, como do ponto de vista cinético pode fornecer várias informações importantes no desenvolvimento de processos industriais. É necessário, no entanto, uma técnica experimental adequada para avaliação dos modelos, e desta forma esclarecer o fenômeno em questão. Os inúmeros trabalhos desenvolvidos têm acumulado grande número de isotermas e modelos de adsorção para prever o processo de adsorção para vários sistemas compostos pelo catalisador e adsorbato ou muitas vezes, impurezas que podem estar presentes na matéria-prima e que podem levar a perdas significativas no processo industrial.

2.1 Adsorção em catalisadores

Boa parte das equações cinéticas mais complexas aplicadas ao projeto de reatores catalíticos heterogêneos segue alguma variação da chamada cinética de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW), que está associada a modelos baseados na isoterma de Langmuir, derivada a partir de

considerações de homogeneidade das superfícies. Superfícies mais complexas, no entanto, como é o caso de catalisadores ácidos empregados na indústria de refino e em processos petroquímicos, podem ser melhor caracterizadas a partir de um modelo que leve em conta a distribuição da força dos sítios ativos, sua natureza, e sua capacidade de interação perante cada potencial veneno. O envenenamento catalítico, aqui entendido como processo irreversível de adsorção, deve pois estar condicionado a uma melhor caracterização dos sítios de adsorção, não só do ponto de vista do equilíbrio termodinâmico, como expresso pelas equações das isothermas mas, sobretudo, quanto a seu aspecto dinâmico (cinética de adsorção) (Vedova, 1996).

A falta de compensação, de atração ou ligações dos átomos superficiais do sólido gera uma atração sobre aquelas partículas localizadas além de seus limites, ocorrendo a adsorção, com o desprendimento de energia (calor de adsorção) (Droguett, 1983).

A Figura 2.1 apresenta o mecanismo proposto por Corma (1987) para a desativação de um catalisador ácido devido ao envenenamento por uma base nitrogenada. Segundo Corma, a carga positiva do próton é responsável pela força ácida do catalisador onde a molécula da base é adsorvida, decresce instantaneamente, e ainda parte da densidade eletrônica da molécula básica é transmitida para os demais sítios ácidos da rede, afetando os demais prótons da superfície. Por este mecanismo, os sítios ácidos que anteriormente apresentavam uma carga δ^+ , após a adsorção da molécula básica passam a apresentar sítios com cargas $\delta^{+'}$ que apresentam uma menor acidez em relação aos sítios originais.

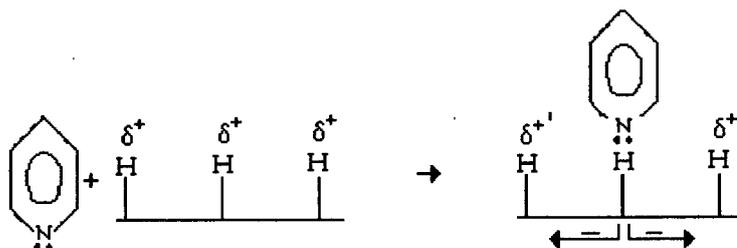


Figura 2.1 - Mecanismo de adsorção de uma base nitrogenada sobre um catalisador ácido (Corma, 1987).

As partículas retidas na superfície não regressam necessariamente a fase gasosa depois da colisão; podem saltar de um lugar a outro e se chocam lateralmente, trocando energia, modificando sua direção e tratando de cobrir a superfície disponível. Tem-se assim, um comportamento semelhante ao do gás ideal, mas em duas dimensões. Em resumo, deve-se considerar o fenômeno de adsorção como uma ação essencialmente dinâmica, igual a que apresentam as partículas em fase gasosa, mas reduzidas a duas dimensões sobre a superfície do sólido (Droguett, 1983).

2.1.1 Adsorção física e química

Distinguem-se dois tipos de interações: a adsorção física ou fisissorção e a adsorção química ou quimissorção.

A fisissorção corresponde a uma natureza puramente eletrostática entre a partícula gasosa e os átomos superficiais do sólido. Origina-se da atração entre os dipolos permanentes ou induzidos, sem alteração dos orbitais atômicos ou moleculares das espécies comprometidas. Recebe também o nome de adsorção de van der Waals. A quimissorção, ao contrário, corresponde a uma interação do tipo químico, em que os elétrons de ligação entre o gás e o sólido experimentam um reordenamento.

Para distinguir entre fisissorção e quimissorção aplicam-se vários critérios experimentais. Entre estes, o mais usado é o de calor de adsorção, cuja magnitude permite discriminar entre os dois tipos. Reconhece-se como fisissorção aquela cujo calor de adsorção é inferior a aproximadamente 42 kJ/mol. A quimissorção libera acima de aproximadamente 84 kJ/mol. A região intermediária é incerta.

Outros critérios aplicados são: a velocidade de adsorção e a temperatura de adsorção. A adsorção física por ser não ativada é muito rápida, instantânea; a química, por ser ativada, é lenta e pode demorar dias ou semanas para atingir o equilíbrio.

Contudo, estes critérios, que estão resumidos na Tabela 2.1, não são plenamente confiáveis individualmente, mas se aplicados em conjunto é possível identificar com boa margem de segurança o tipo de adsorção (Droguett, 1983).

Tabela 2.1 - Características gerais da adsorção física e química

Adsorção física	Adsorção química
Baixo calor de adsorção (< duas ou três vezes o calor latente de evaporação)	Alto calor de adsorção (> duas ou três vezes o calor latente de evaporação)
Não específica	Altamente específica
Monocamada ou multicamada	Apenas monocamada
Não há dissociação das espécies adsorvidas.	Pode envolver dissociação
Significante apenas em temperaturas relativamente baixas.	Possível sob uma grande faixa de temperatura
Rápida, não-ativada, reversível	Ativada, pode ser lenta e irreversível
Sem transferência de elétron apesar de que a polarização do adsorbato possa ocorrer	Transferência de elétron conduz à formação de ligação entre o adsorbato e ao superfície

Fonte: Droguett (1983)

A análise correta do fenômeno de adsorção é mais garantida quando uma das condições da Tabela 2.1 é estabelecida.

Diversos autores, entre eles Martins (1985), Aguayo (1990 e 1994) e Mieville (1982), sugerem que a quantidade de base nitrogenada que adsorve em temperaturas abaixo de 200°C, tanto sobre catalisadores ácidos quanto sobre material inerte, é adsorção de natureza extremamente física, onde predominam interações do tipo van der Waals, com baixos calores de adsorção.

2.1.2 Isotermas de adsorção

As primeiras medidas quantitativas de adsorção foram feitas por Morozzo (1783,1803) e Roupe e Norden (1799), conforme citado por Masel (1996). Observaram que a quantidade de gases adsorvidos em carvão dependia da sua composição. Von Saussure em 1814 examinou o processo de adsorção em mais detalhes e descobriu que a quantidade de gás que adsorvia dependia da temperatura, pressão e composição do gás. Construiu um número de gráficos de quantidade adsorvida em função das pressão do gás. Hoje, estes gráficos denominam-se isotermas de adsorção. Estas foram bastante estudadas no século 19 e começo do século 20 (Masel, 1996).

A fim de expressar analiticamente a variação do volume de gás adsorvido em função da pressão, e interpretar os cinco tipos de isotermas de Brunauer, foram sugeridas equações empíricas e alguns modelos que tratam de explicar o mecanismo da adsorção.

A isoterma de Langmuir, formulada em 1918, foi o primeiro modelo importante que tratou de interpretar o processo de adsorção.

A isoterma BET, cujo nome deriva dos sobrenomes de seus autores: Brunauer, Emmet e Teller, consiste em um modelo semelhante ao de Langmuir estendido a uma adsorção em multicamadas. Em vez de considerar a adsorção somente sobre os sítios do sólido, estes autores sugerem a existência simultânea, a qualquer pressão de equilíbrio, de grupos ou aglomerados de partículas formados por várias camadas.

Usando as constantes apropriadas, a isoterma BET representa de forma aceitável as quatro últimas isotermas de Brunauer. Como o postulado das últimas multicamadas supõe essencialmente adsorção física, a isoterma de BET se ajusta melhor a este tipo de adsorção; por isso, comumente considera-se uma equação que descreve corretamente a fisissorção, mas inadequada para representar a quimissorção.

O modelo BET, que é mais freqüentemente utilizado como um modelo padrão para materiais porosos, foi desenvolvido para levar em conta a

adsorção multicamadas assumindo-se que a equação de Langmuir, que aplica-se à monocamada, serve para cada camada (Drago *et al.*, 1996).

Schneider (1995) aplicou a isoterma de BET modificada, para isotermas que não são nem puramente do tipo I ou IV. Foi possível determinar simultaneamente o volume do microporo, a capacidade da monocamada e o parâmetro da isoterma, através de uma equação de três parâmetros ajustando-se não linearmente os pontos experimentais.

A concentração na superfície depende da pressão da fase gasosa, da temperatura, da extensão da superfície e da natureza do sistema reacional. Para determinar a concentração o mais freqüente é manter a temperatura constante e medir a quantidade adsorvida a diferentes pressões; obtém-se assim a isoterma de adsorção. A forma das isotermas experimentais pode ser muito variada, mas Brunauer em 1943 observou que todas elas podem ser representadas em cinco tipos característicos mostrados na Figura 2.2, onde V_{ad} representa o volume de gás adsorvido na superfície quando estabelecida a pressão de equilíbrio de adsorção. O tipo I expressa uma adsorção química. As isotermas para adsorventes microporosos, nos quais o tamanho do poro não é muito maior do que o diâmetro da molécula de adsorbato são também normalmente do tipo I. Isto porque com tais adsorventes existe um limite definido de saturação para completar o preenchimento dos microporos. As outras curvas representam casos distintos de adsorção física ou intermediárias. O tipo II conhece-se também com a forma S (Droguett, 1983).

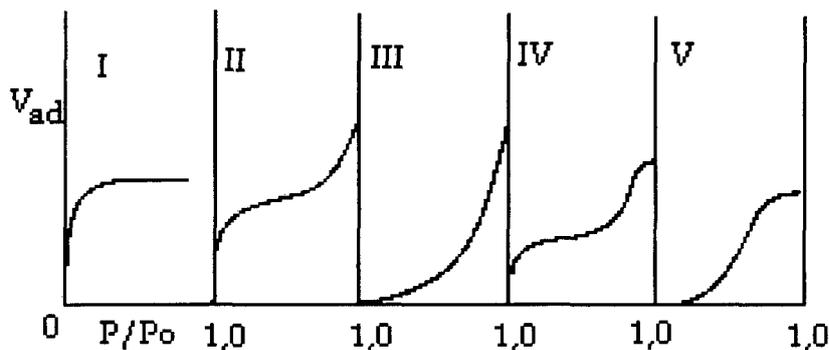


Figura 2.2 - Isothermas características de Brunauer

Ocasionalmente se os efeitos de atração intermolecular são grandes uma isoterma do tipo V é observada, como por exemplo a sorção de vapores fosforosos em NaX. Uma isoterma do tipo IV sugere a formação de duas camadas superficiais na superfície plana ou na parede do poro muito mais largo do que o diâmetro da molécula de sorbato. Isothermas do tipo II e III são geralmente observadas apenas em adsorventes nos quais existe uma grande faixa de tamanho de poros. Em tais sistemas existe uma progressão contínua com aumento de adsorção monocamada para multicamada e condensação capilar. O aumento da capacidade a altas pressões é devido a condensação capilar ocorrendo nos poros em que há aumento de diâmetro com o incremento da temperatura (Ruthven, 1984).

A isoterma de Langmuir tem tido vasta aplicação, sobre todo os estudos de cinética heterogênea. Contudo, apresenta algumas anomalias que é necessário considerar. A isoterma falha na região de saturação onde os efeitos da interação molecular tornam-se mais fortes. Entretanto, até a baixas concentrações de adsorbato, nem todos os sistemas corroboram com o modelo de Langmuir. Desvios podem ocorrer devido à heterogeneidade dos sítios ou interação entre as moléculas adsorvidas (Ruthven, 1984).

Apesar destas discordâncias, como já dito anteriormente, a isoterma de Langmuir por sua simplicidade é aplicada extensivamente nos estudos de catálise e permite uma melhor compreensão dos fenômenos cinéticos. Dentro deste contexto, é aplicada a vários sistemas. A Tabela 2.2, abaixo relaciona

Estudos de equilíbrio e cinética de adsorção de n-butilamina em catalisador FCC baseado em zeólita USY

trabalhos em que há a aplicação da isoterma de Langmuir ou modificações desta.

Tabela 2.2 – Trabalhos aplicando a isoterma de Langmuir e suas modificações

<i>Isoterma</i>	<i>Autor</i>	<i>Sistema de adsorção</i>
Langmuir	Rees (1991)	CH ₄ , N ₂ e CO ₂ em silicalita-I e zeólita Na-Y
	Miano (1996)	hidrocarbonetos em zeólita 5A
	Zhou e Zhou (1998)	H ₂ em carbono ativado
Langmuir-Freundlich	Pilchowski <i>et al.</i> (1992a e 1992b)	clorovinila em carbono ativado e zeólitas
Langmuir modificada	Drago <i>et al.</i> (1996)	H ₂ , N ₂ , CO, CO ₂ em carbono
	Jayasunderas e Torrents (1997)	matéria natural orgânica em caolinita
	Dachs e Bayona (1997)	compostos orgânicos em agregados fractais

Em determinados sistemas, na região de baixas concentrações a “constante” de Langmuir declina exponencialmente com a carga e então cai mais rapidamente assim que a saturação se aproxima. Tal comportamento pode ser considerado por diversos modelos, como quando a interação entre moléculas adsorvidas e sítios vizinhos é levada em conta, incluindo um novo parâmetro, a energia de interação. Ou, a consideração de um conjunto de pares independentes de sítios não equivalentes sem interação entre as moléculas adsorvidas levando a uma expressão com a soma de dois termos de Langmuir.

Na tentativa de obter uma descrição analítica mais real das isotermas experimentais, vários autores têm proposto outras equações ou modificações das anteriores. Na literatura encontram-se várias revisões sobre as isotermas existentes, e a cada novo estudo para um sistema e objetivo específico novas abordagens surgem e isotermas são desenvolvidas. Pode-se citar as isotermas de Nitta *et al.* (1984a e 1984b) e Martinez e Basmadjian (1996).

Trabalhos envolvendo sistemas catalíticos com aluminas e zeólitas, normalmente consideram a heterogeneidade da superfície.

As modificações são extremamente necessárias visto que na literatura vários trabalhos referem-se a esta heterogeneidade dos sítios, como em Parrera e Figoli (1969) que citam a presença de sítios ácidos e básicos na alumina, e Koubek *et al.* (1980) que estudaram a interação de bases nitrogenadas com aluminas e zeólitas, afirmaram que a adsorção, que envenena o catalisador, modifica os sítios vizinhos, e citam ainda a presença de sítios diferenciados, como de caráter básico. Stolz e Knözinger (1971) estudaram várias formas de ligação da piridina e concluíram que existem dois tipos de sítios ácidos na superfície da alumina.

Galík *et al.* (1999) para o sistema n-propilamina em gama-alumina adotaram a isoterma de Langmuir com dois termos, levando assim em conta a presença de dois tipos de sítios.

A equação resultante de dois modelos pode apresentar a mesma forma matemática, contudo a base física dos dois modelos é diferente. Um pode considerar iterações entre os sítios, outro entre as moléculas do adsorbato. Isto ilustra uma limitação básica no uso dos modelos de isotermas visto que freqüentemente é possível obter mais de um modelo razoável fisicamente que fornece uma representação precisa dos dados experimentais, e nem sempre é possível distinguir entre os modelos através da análise termodinâmica (Ruthven, 1984).

O motivo para tal número de isotermas desenvolvidas pode ser justificada pelo fato de que a escolha de uma determinada isoterma de

adsorção pode ser a chave do sucesso da predição dos perfis de adsorção e dessorção acoplado a um modelo de transporte, como estudado no sistema de contaminantes orgânicos no solo por Thibaud-Erkey *et al.* (1996).

2.1.3 Modelos cinéticos encontrados na literatura

Ahmed *et al.* (1990) realizaram um estudo experimental e de modelagem da adsorção de tiofeno em Ni/alumina. Foi proposto um modelo com processo de difusão no poro em série com duas formas de adsorção, um mecanismo de cinco sítios, onde a adsorção é coplanar à superfície e outro de dois sítios com adsorção perpendicular à superfície. Os parâmetros cinéticos foram obtidos dos dados coletados no experimento microgravimétrico, e os parâmetros adicionais como difusividade efetiva e coeficiente de transferência de massa através de correlações apropriadas.

Galík *et al.* (1999) estudaram a taxa e o equilíbrio de adsorção de *n*-propil e de di-*n*-propilamina em γ -alumina utilizando microbalanças Cahn D-200. A forma das isotermas indicaram a presença de dois tipos de sítios, visto que a isoterma de Langmuir linearizada não representou bem os dados experimentais. O melhor ajuste foi obtido pelo modelo baseado no mecanismo de que a adsorção da amina ocorria em dois sítios independentes. A representação dos pontos cinéticos foi atingida através de um modelo em dois tipos de sítios, com a adição de um parâmetro de interação entre a molécula adsorvida e o outro tipo de sítio livre. A aquisição simultânea da variação da massa de alumina comprovou que o efeito de envenenamento da amônia e propileno são notáveis e devem ser incluídos no modelo do processo de adsorção-reação.

O modelo de Galík *et al.* (1999) não considera o efeito resultante da resistência à transferência de massa, contudo na literatura encontram-se vários trabalhos em que esta limitação é considerada no modelo.

Do e Rice (1987) apresentaram uma revisão dos modelos disponíveis para descrição do fenômenos de adsorção, e propuseram um tratamento

Estudos de equilíbrio e cinética de adsorção de n-butilamina em catalisador FCC baseado em zeólita USY

unificado onde os modelos de difusão no poro, difusão no sólido e difusão na superfície do poro têm dois parâmetros centrais que consistem na razão existente entre a taxa de adsorção e a taxa de difusão no poro e a razão entre a taxa de difusão na superfície e no poro.

Muitas vezes a influência da forma geométrica porosa do adsorvente é incluída como proposto por Sheintuch e Brandon (1989), que apresentaram modelos de difusão e adsorção que possuem estes parâmetros.

2.2 Métodos experimentais

Os estudos de fenômenos de superfície conduziram ao desenvolvimento de numerosos métodos e técnicas de grande utilidade para a obtenção de isotermas e caracterização de sistemas industrialmente importantes.

2.2.1 Determinação de isotermas de adsorção

Adamczyk e Petlicki (1986) apresentaram uma revisão sobre cinética de adsorção e dessorção de moléculas e partículas coloidais. O fenômeno de adsorção tem sido estudado de acordo com os aspectos de equilíbrio, isto é, a correlação entre concentração da fase fluida de uma dada substância (soluto) e a concentração na superfície, denominada de cobertura, em uma interface sob condições fixas de temperatura e condições de transporte. Variando-se a concentração do soluto na fase fluida uma dependência funcional entre estas duas variáveis, a isoterma de adsorção, pode ser determinada experimentalmente.

Os métodos para a medida de adsorção podem ser divididos em métodos dinâmicos e estáticos. O método dinâmico pode ser exemplificado pela determinação cromatográfica de isotermas enquanto medidas estáticas são realizadas normalmente volumétrica ou gravimetricamente. O método gravimétrico consiste em pesar o gás adsorvido no sólido seguindo o

estiramento de uma espiral ou o movimento dos braços de uma balança ultrasensível ou microbalança. É mais sensível do que o método volumétrico (Droguett, 1983). Os primeiros trabalhos gravimétricos de adsorção são baseados na balança de sorção de McBain de 1930. Muitas modificações desta balança têm sido feitas, e balanças analíticas têm também sido modificadas para medidas de adsorção gravimétrica (Choudhary *et al.*, 1995).

A técnica microgravimétrica é extensivamente utilizada na obtenção de dados cinéticos e de equilíbrio. Trabalhos como de Pilchowski *et al.* (1992a e 1992b), Lefebvre *et al.* (1992), Desai *et al.* (1992a e 1992b), Choudary *et al.* (1995), Choudary e Mayadevi (1996), Ruthven e Kaul (1996), Arocha *et al.* (1996), Cavalcante *et al.* (1997), Hunger *et al.* (1997), Silva e Rodrigues (1997), Li e Kennedy (1998).

Os estudos de adsorção/dessorção englobam freqüentemente análises térmicas, como a termogravimetria, onde acompanha-se a perda de massa em função do aumento da temperatura, que pode ser encarada como a liberação de substâncias adsorvidas na superfície do sólido. Price e Kanazirev (1997) estudaram o comportamento de moléculas de aminas adsorvidas em diferentes zeólitas através da análise termogravimétrica, e constataram que os resultados dependem das interações entre adsorbato e adsorvente envolvidos.

Estudos da separação de xilenos na fase vapor em zeólita-Y através de cromatografia, termogravimetria e calorimetria diferencial foram realizados por Santacesaria *et al.* (1985) e o dados analisados através da isoterma de Langmuir e de Fowler. Apesar da isoterma de Fowler ter sido mais conveniente do que a de Langmuir no ajuste dos dados experimentais, a última foi recomendada para propósitos de projeto, pela sua simplicidade e precisão.

Dean e Dadyburjor (1988) através de um sistema integrado de análise termogravimétrica e cromatográfica estudaram a desativação de catalisadores de craqueamento por coqueificação.

Pereira e Gorte (1992) examinaram a adsorção e reação de várias aminas em H-ZSM-5, H-Y, e alumina-sílica usando dessorção por temperatura programada (TPD) e análise termogravimétrica (TGA) a fim de quantificar os

sítios ácidos de Brønsted. Com o objetivo de medir a concentração destes sítios, análises de TPD-TGA com uma microbalança Cahn foram utilizadas por Lee *et al.*, em 1996.

Aguayo *et al.* (1994) estudaram a adsorção de amônia, n-butilamina, t-butilamina e piridina na fase gasosa em catalisadores ácidos sólidos (alumina-sílica, zeólita e sílica-gel), aplicando o método calorimétrico, onde um fluxo de gás de arraste com as substâncias de caráter básico percorre um leito isotérmico.

A técnica de dessorção por temperatura programada da t-butilamina foi utilizada para medir a acidez de catalisadores sólidos por Aguayo *et al.* (1990). As dessorções da base dos catalisadores de craqueamento são acompanhadas por dois métodos, cromatografia gasosa e termogravimetria.

Koubek *et al.* (1975) investigaram a adsorção de uma série de aminas alifáticas em alumina. As espécies fracamente ligadas foram estudadas medindo-se as isotermas de adsorção através da técnica de cromatografia. A dependência do calor de adsorção isostérico com a quantidade adsorvida foi calculada a partir das isotermas. O método TPD foi empregado no estudo da quimissorção forte. A maioria das aminas estudadas dessorvem em duas etapas devido a presença de diferentes sítios.

Outro estudo no qual foi utilizada a técnica de calorimetria foi de Tezuka e Takeuchi (1965) onde as isotermas de adsorção de amônia e trimetilamina em alumina e sílica-alumina e os calores isostéricos foram obtidos.

2.3 O catalisador

Nos processos catalíticos heterogêneos o catalisador é o coração do sistema reacional. Muitas vezes sua vida útil pode ser reduzida por envenenamento que consiste na adsorção intensa de substâncias estranhas à reação que estão presentes como impurezas nos reagentes e bloqueiam os sítios do sólido (Butt e Petersen, 1988). A regeneração dos catalisadores

envenenados é também função do grau de reversibilidade envolvido no processo de envenenamento.

O envenenamento tem sido amplamente estudado, visto que o rendimento do processo catalítico está diretamente ligado à atividade do catalisador. No caso de catalisadores ácidos, os venenos consistem em qualquer composto básico existente no meio reacional. A adsorção destes compostos sobre os sítios ativos pode comprometer o processo. Com o objetivo de elucidar este fenômeno várias publicações apresentam abordagens de equilíbrio e cinética da adsorção de bases orgânicas em sílica, alumina e zeólitas, como em Döring e Lagaly (1993) que apresentaram isotermas de adsorção de alquilaminas em soluções alcólicas e aquosas em sílica cristalina. E também, a grande parte dos trabalhos citados até o momento, utilizando-se de técnicas diferenciadas, reproduzem sistemas semelhantes ao de processos catalíticos, visando o desenvolvimento de modelos para predição do envenenamento catalítico.

2.3.1 Características das zeólitas

As zeólitas são um tipo de alumino-silicato de grande interesse por suas propriedades estruturais e ácidas. Estão formadas por tetraedros de SiO_4 e AlO_4 que dão lugar a uma grande estrutura cristalina de características muito definidas.

Havia pouco interesse em zeólitas até o final da década de 30, quando o moderno fundador da química das zeólitas, Barrer, iniciou a caracterização da estrutura e química da zeólita. Seu trabalho inicial confirmou as suas propriedades de peneiramento molecular dos sólidos microporosos.

Estas descobertas levaram a um grande interesse na síntese de catalisadores zeolíticos de forma seletiva em indústrias como a Union Carbide e Mobil no final dos anos 50. Hoje, um dos mais importantes usos das zeólitas é a catálise química, mais notável na indústria de refino onde as zeólitas são

utilizadas no refino do óleo como catalisador de craqueamento e no processo de conversão de metanol à gasolina (Meisel *et al.*, 1986)

Uma das características mais notáveis das zeólitas é a regularidade ou uniformidade de suas cavidades ou poros.

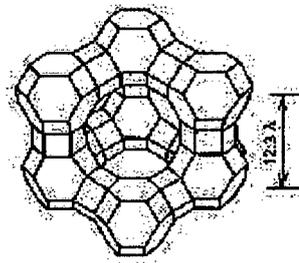


Figura 2.3 - Representação esquemática da estrutura das zeólitas X e Y.

As zeólitas X e Y apresentam a mesma estrutura cristalina, apesar de serem espécies distintas, com propriedades diferentes. A célula unitária é cúbica e contém 192 tetraedros $(\text{Si,Al})\text{O}_4$. Estes tetraedros se reúnem, formando os octaedros truncados. O conjunto forma um sistema de canais interligados, constituídos por bolsões de 18 Å de diâmetro, e estrangulamentos de 9 Å de diâmetro, que consistem em anéis de acesso e ligação entre as cavidades. Moléculas bem grandes como o neopentano e t-butilamina podem penetrar nestes poros. Na Figura 2.3 apresenta-se a estrutura da zeólita X e Y. As zeólitas X e Y se distinguem uma da outra pela composição química, e pelas variações das propriedades físicas e químicas que lhes estão associadas (Petrobrás, 1983).

2.3.2 Natureza dos sítios ácidos em zeólitas

O trabalho desenvolvido por Vedova (1996), cujo objetivo era a caracterização de heterogeneidade dos sítios de adsorção e distribuição das forças ácidas de zeólitas e aluminas através de análises microgravimétricas, indicou a presença de dois tipos de sítios, considerados sítios fracos

(adsorção reversível) e fortes (adsorção irreversível) a 200°C. As propriedades catalíticas importantes das zeólitas estão associadas à alta concentração de sítios ativos (variável em número e natureza), à alta estabilidade térmica e hidrotérmica, (o que auxilia a maioria dos processos de conversão de hidrocarbonetos, realizados a temperaturas relativamente altas), e à alta seletividade, associada à sua estrutura cristalina e acidez.

Na literatura cita-se comumente a presença de sítios de diferente força ácida em zeólitas, como sítios de Brönsted e de Lewis.

Um dos problemas centrais de catalisadores como as zeólitas é a natureza dos seus sítios ácidos. As informações sobre acidez de Brönsted (associada à capacidade de doação de prótons) na literatura são mais completas, uma vez que esta pode ser facilmente acompanhada por métodos diretos de espectroscopia como infra-vermelho ou ressonância magnética nuclear; ao contrário, o conhecimento da natureza e propriedades dos sítios ácidos de Lewis (traduzida pela capacidade de recebimento de um par de elétrons livres) é menos consolidado. Isto se deve ao fato destes sítios ácidos de Lewis somente poderem ser investigados por vias indiretas, através de uma molécula sonda com o controle do espectro de perturbação da molécula adsorvida (Vedova, 1996). Karge (1991) apresenta vários métodos de identificação da natureza de sítios ácidos (Brönsted e Lewis) em zeólitas. A Tabela 2.3 apresenta um resumo dos principais métodos de determinação da natureza dos sítios ácidos em zeólitas. As técnicas utilizadas são variadas como IR (Infra Vermelho), RMN (Ressonância Magnética Nuclear), MAS (Espectroscopia de Massa).

Tabela 2.3 - Principais métodos para determinação da natureza dos diferentes tipos de sítios ácidos em zeólitas (Karge, 1991)

<i>Tipo</i>	<i>Natureza do Sítio</i>	<i>Métodos de Identificação</i>
Brønsted	Pontes de OH; Al-OH; P-OH	IR, IR + molécula sonda ¹ H MAS NMR, ¹⁵ N NMR
Lewis	Al (Rede Cristalina); AlO ⁺ , [Al _x O _y] ^{(3x-2y)+}	IR + molécula sonda ²⁷ Al MAS, ¹⁵ N NMR
Lewis	Outros óxidos, cátions Me ⁺	IR + molécula sonda

Fonte: Karge (1991)

Os sítios também são analisados através de outras técnicas, como Palkhiwala e Gorte (1999) que aplicaram a dessorção por temperatura programada (TPD) e análise termogravimétrica (TGA) com n-propilamina e isopropilamina para caracterizar os sítios de Brønsted de zeólitas.

Geralmente a literatura não diferencia, para medidas de acidez de catalisadores, sítios ácidos de Lewis de sítios de Brønsted, e sim traz uma distribuição de forças dos sítios ácidos, através da adsorção de diferentes tipos de bases nitrogenadas medida por diversos métodos. A Tabela 2.4 mostra alguns dos métodos utilizados para identificar a distribuição de força ácida de catalisadores através de adsorção de bases nitrogenadas. Martins (1985) demonstra um exemplo típico de determinação de acidez por microgravimetria.

Tabela 2.4 - Principais métodos para determinação da distribuição de força ácida de catalisadores através de adsorção/dessorção de bases nitrogenadas.

<i>Base</i>	<i>Natureza dos Sítios</i>	<i>Métodos de Identificação</i>	<i>Referência</i>
t-Butilamina	Fortes	TGA – DSC	Aguayo (1994)
		TPD – GC	Aguayo (1990)
		TPD	Yiu (1999)
Piridina	Fortes,	TGA – DSC	Aguayo (1994)
	Moderadamente	TGA	Alerasool(1995)
	Fortes	TFIR	Yurdakoc(1999)
NH ₃	Moderadamente	TGA – DSC	Aguayo (1994)
	Fortes e fracos	TPD –IR	Hidalgo (1983)
		TPD	Mieville(1982)
n-Butilamina	Fortes,	TGA – DSC	Aguayo (1994)
	Moderadamente	TG – DSC	Araújo (1996)
	Fortes	TG	Martins (1985)
	e fracos		

2.4 Considerações finais

De acordo com o exposto nas seções anteriores, a adsorção de compostos nitrogenados sobre catalisadores ácidos necessita esclarecimentos. Um dos processos catalíticos mais importantes, o FCC, no qual é utilizado catalisador baseado em zeólita USY para promover a quebra do gasóleo, apresenta no seu sistema reacional impurezas como o nitrogênio básico.

A heterogeneidade da superfície das zeólitas, citada por vários autores (Koubek *et al.*, 1980 entre outros) leva a necessidade da aplicação de modelos para superfície heterogênea, como utilizado por Galík *et al.*(1999).

Em relação às duas abordagens, cinética e equilíbrio de adsorção, deve-se desenvolver hipóteses para que se obtenha modelos capazes de prever as curvas de adsorção e dessorção, como também as isotermas. Isso normalmente conduz a modelos com um elevado número de parâmetros, mas que conseguem uma representação adequada do fenômeno. É preciso também avaliar os efeitos da transferência de massa, que podem mascarar constantes cinéticas de velocidade de adsorção, e assim obter modelos que auxiliem na compreensão do fenômeno de adsorção.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Os estudos de adsorção foram realizados em um sistema microgravimétrico. Além disso, a caracterização de amostras foram efetuadas por análises térmicas. Nas seguintes seções são descritas, em ordem, o equipamento, o material utilizado, o procedimento para a adsorção da base aminada, as análises térmicas e os cálculos procedidos.

3.1 O sistema microgravimétrico

O sistema microgravimétrico utilizado para a obtenção das curvas de adsorção/dessorção e dos pontos de equilíbrio entre a base nitrogenada e o catalisador do processo de craqueamento catalítico, tem como principal componente uma eletrobalança Cahn 2000. O equipamento é alojado em uma câmara capaz de suportar altas pressões, confeccionada em aço inoxidável (Cahn Instruments, 1989). O mecanismo de compensação eletromagnética, altamente sensível a pequenos torques produzidos no braço da balança fornece os sinais de variação de tensão que são transformados em massa por uma placa de aquisição de dados. Um tubo central, também em aço inox, com 45 cm de comprimento e 2,5 cm de diâmetro, conecta-se à câmara da balança, e é envolto por um forno tubular. O forno tem sua temperatura controlada por um controlador do tipo PID (Eurotherm). Três pontos de medida de temperatura

do forno são monitorados por termopares. Uma haste de vidro de 0,3 mm de diâmetro é utilizada para suspender a “cestinha” de material inerte, onde é depositada a amostra. A temperatura dentro do leito de adsorção foi monitorada por um termopar, situado logo abaixo da amostra. Um esquema do leito de adsorção é mostrado na Figura 3.1. A quantidade de catalisador utilizada foi de cerca de 60 mg. A haste é conectada ao laço “A” do braço da balança, que proporciona maior sensibilidade a variações de massa. O laço “B” é usado para variações maiores de massa, e o laço “C” é utilizado para contrabalançar a amostra, conforme mostrado na Figura 3.2.

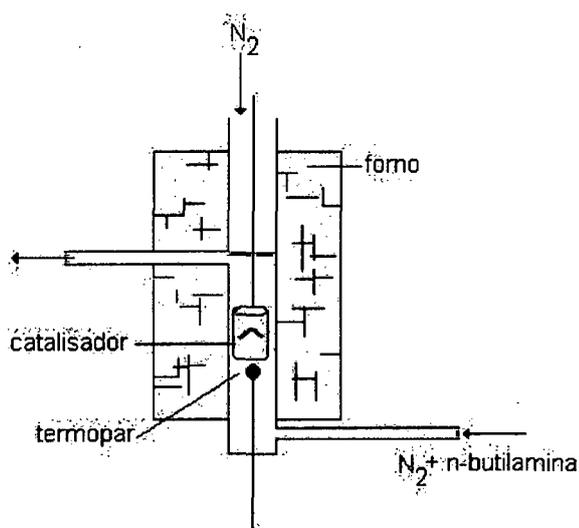


Figura 3.1 - Esquema do leito de adsorção

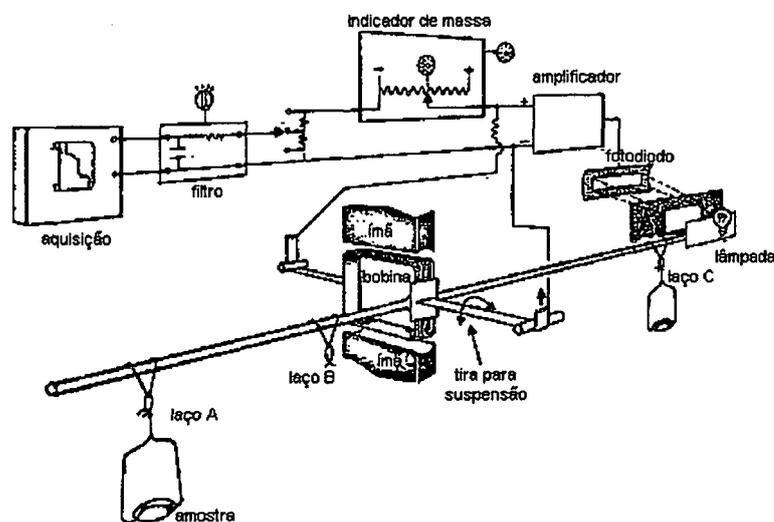


Figura 3.2 - Esquema da eletrobalança

A linha de fluxo gasoso é de aço inox 1/8", através da qual conectam-se vários dispositivos a fim de arrastar o vapor da base até o catalisador. Saindo do cilindro, o nitrogênio percorre a linha, primeiro passando por sílica-gel, para retirar qualquer umidade. Depois disso a linha bifurca-se, para que parte do nitrogênio passe pela câmara da eletrobalaça e outra parte passe pelo saturador e chegue ao leito de adsorção ("cestinha"). A pressão de nitrogênio na balança deve ser maior do que a pressão da mistura com o vapor da base, para que esta não entre em contato com o sistema de pesagem danificando-o ou contaminando-o. A fração de gás que passa pela balança, passa antes por um controlador de fluxo (BROOKS 8744) e um rotâmetro. A corrente inerte foi mantida a cerca de 70 mL/min.

A outra parte do nitrogênio passa por um controlador de fluxo mássico (BROOKS 5850). Logo após, tem-se um válvula de três vias para direcionar o fluxo do gás para os saturadores contendo a base, ou para a linha que leva direto ao leito de adsorção, sem entrar em contato com a base. Para impedir o refluxo há uma válvula de retenção na saída dos saturadores e outra no início da linha de arraste de vapor da base. A corrente de n-butilamina/nitrogênio variou de 30 a 50 mL/min.

A linha é aquecida até 200°C através de fitas de aquecimento depois do nitrogênio passar pelos saturadores, até a entrada do leito de adsorção.

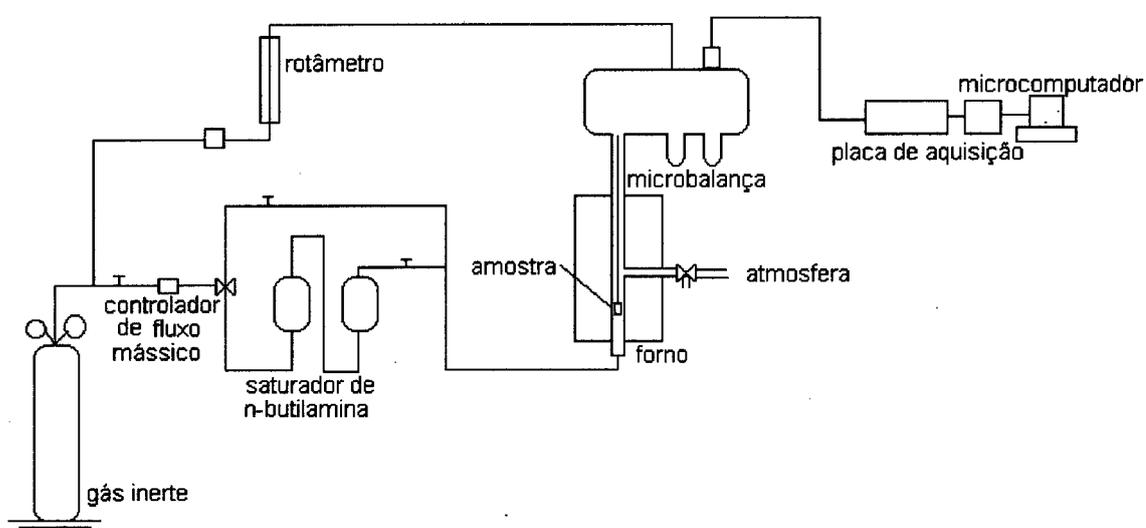


Figura 3.3 - O sistema microgravimétrico

Os saturadores devem manter sua temperatura constante, e para isso tem-se um controlador do tipo proporcional (Eurotherm).

Na linha estão distribuídos treze termopares, sendo três no forno, um próximo à amostra, um em cada saturador, e ao longo da linha.

As duas correntes de nitrogênio, com o vapor que passa pelo leito de adsorção, e a corrente de gás inerte que passa pela balança juntam-se na parte superior do tubo de inox e saem do sistema, podendo o fluxo ser conhecido através de calibração do bolhômetro existente no final da linha. A pressão na linha pode ser acompanhada através de sete indicadores de pressão (U.S. GAUGE).

Um esquema simplificado do sistema pode ser visualizado na Figura 3.3. Um esquema mais completo e detalhado encontra-se no Apêndice I e uma fotografia no Apêndice II.

Para os últimos ensaios os saturadores foram substituídos por um erlenmeyer em banho de temperatura constante, mais eficiente do que os saturadores que tinham a sua temperatura muito oscilatória.

O sistema de aquisição de dados consta de um painel de controle da eletrobalança Cahn 2000, uma placa MQLM-1 (Microquímica) e um microcomputador, no qual, através do *software Superfícies Heterogêneas*, desenvolvido por Vedova (1996) coleta-se e armazena-se os dados em arquivos ASCII. A interface do *software* pode ser vista no Apêndice III.

Para ser alcançada a sensibilidade máxima da eletrobalança prevista na Tabela 3.1, as condições de operação precisam ser as mais ideais possíveis, evitando-se quaisquer perturbações para minimizar os ruídos, como vibrações, variações de vazão, pressão, condições ambientais, etc.

Tabela 3.1 - Especificações da Cahn 2000

Posição do braço	laço A	Laço B
Capacidade	1,5 g	3,5 g
Máxima variação de peso	100 mg	1,0 g
Sensibilidade máxima	0,1 µg	1,0 µg

O ruído constante em todos os experimentos chega a $\pm 0,01$ mg, nas condições normais de operação do laboratório.

3.2 Reagentes e catalisadores

Nos ensaios foram utilizados i) n-butilamina, 99% Riedel de Hähn; ii) nitrogênio 99,99% White Martins; iii) catalisador de craqueamento catalítico comercial (20-30% USY - zeólita Y ultra-estável). Foram utilizadas amostras virgens (FCC-V) e regeneradas (FCC-R), provenientes do processo de craqueamento catalítico da Refinaria Presidente Getúlio Vargas. O nitrogênio passou por filtros de sílica-gel antes de ser utilizado no experimento.

A Tabela 3.2 Mostra as propriedades do catalisador.

Tabela 3.2 - Especificações do catalisador

Catalisador	área	diâmetro da	densidade	porosidade da
	superficial	partícula	específica	partícula
	BET (m^2/g)	$D_p(mm)$	(kg/m^3)	ϵ_p
FCC-V	220,4	0,083	1,82	0,56
FCC-R	153,3	0,105	1,87	0,58

3.3 Procedimento experimental

Um procedimento detalhado seguido para a obtenção dos pontos de equilíbrio e as curvas de adsorção e dessorção é encontrado no Apêndice IV.

3.4 Procedimentos de cálculos

3.4.1 Cálculo da viscosidade

A viscosidade da mistura n-butilamina e nitrogênio foi calculada pelo método de Wilke (Reid *et al.*, 1987), utilizado normalmente para misturas de gases a baixas pressões.

$$\eta_M = \frac{y_1 \eta_1}{y_1 + y_2 \phi_{12}} + \frac{y_2 \eta_2}{y_2 + y_1 \phi_{21}} \quad (3.1)$$

onde

η_M viscosidade da mistura, μP

η_1, η_2 viscosidade do componente puro, μP

y_1, y_2 fração molar

e

$$\phi_{12} = \frac{\left[1 + (\eta_1/\eta_2)^{1/2} (M_1/M_2)^{1/4}\right]^2}{\{8[1 + (M_1/M_2)]\}^{1/2}} \quad (3.2)$$

$$\phi_{21} = \phi_{12} \frac{\eta_2 M_1}{\eta_1 M_2}$$

onde

M_1, M_2 massa molecular do componente 1 e 2, g/mol

As viscosidades dos compostos puros foram calculadas pela equação de Chapman-Enskog, que considera as forças intermoleculares, conforme a equação (3.3):

$$\eta = \frac{26,29(MT)^{1/2}}{\sigma^2 \Omega_v} \quad (3.3)$$

onde

η viscosidade do componente puro, μP

T temperatura, K,

sendo que, σ , o diâmetro da esfera rígida em Å, é calculado por (3.4)

$$\sigma = 0,809V_c^{1/3} \quad (3.4)$$

sendo

V_c volume crítico, cm^3 ,

e Ω_v , a integral de colisão, por (3.5),

$$\Omega_v = \left[A(T^*)^{-B} \right] + C \left[\exp(-DT^*) \right] + E \left[\exp(-FT^*) \right] \quad (3.5)$$

com os parâmetros A , B , C , D , E e F dados na Tabela 3.2 e

$$T^* = \frac{k}{\epsilon} T \quad (3.6)$$

$$\frac{\epsilon}{k_B} = \frac{T_c}{1,2593} \quad (3.7)$$

T_c temperatura crítica, K

O termo do lado esquerdo da equação (3.7) consiste no potencial de Lennard-Jones, sendo k_B a constante de Boltzmann.

Tabela 3.3 - Parâmetros para o cálculo da integral de colisão.

Parâmetro	Valor
A	1,16145
B	0,14874
C	0,52487
D	0,77320
E	2,16178
F	2,43787

Em Reid *et al.* (1987) encontra-se uma relação de estimativa para o volume crítico de compostos puros proposto por Joback em 1984

$$V_c = 17,5 + \sum \Delta V \quad (3.8)$$

sendo

ΔV contribuição por grupos

O volume crítico é calculado através do somatório dos grupos de átomos presentes na molécula considerada. A contribuição de cada grupo foi retirada de Reid *et al.*, (1987), Tabela 2.2.

3.4.2 Cálculo do coeficiente binário de difusão D_{AB}

O coeficiente binário de difusão D_{AB} foi calculada pela equação de Chapman e Enskog (3.9) a 200°C e pressão atmosférica.

$$D_{AB} = \frac{0,00266T^{3/2}}{PM_{AB}^{1/2}\sigma_{AB}^2\Omega_D} \quad (3.9)$$

sendo,

D_{AB} coeficiente de difusão, cm^2/s

T temperatura, K

P pressão, bar

σ_{AB} comprimento característico, Å

Ω_D integral da colisão de difusão, adimensional

$$M_{AB} = 2[(1/M_A) + (1/M_B)]^{-1} \quad (3.10)$$

$$\sigma_{AB} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \quad (3.11)$$

$$\Omega_D = \frac{A}{(T^*)^B} + \frac{C}{\exp(DT^*)} + \frac{E}{\exp(FT^*)} + \frac{G}{\exp(HT^*)} \quad (3.12)$$

A equação (3.12) consta em Reid *et al.* (1987) e foi proposta por Neufield (1972).

$$\epsilon_{AB} = (\epsilon_A \epsilon_B)^{1/2} \quad (3.13)$$

Para o cálculo da integral de colisão, dispõe-se dos parâmetros listados na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 - Parâmetros para o cálculo da integral de colisão

Parâmetro	Valor
A	1,06036
B	0,15610
C	0,19300
D	0,47635
E	1,03587
F	1,52996
G	1,76474
H	3,894111

3.4.3 Cálculo da velocidade da corrente

A vazão volumétrica da mistura é determinada por um medidor de fluxo na saída do leito de adsorção, à temperatura e pressão ambiente. O cálculo da vazão volumétrica da mistura nas condições de temperatura e pressão no interior do leito de adsorção foi realizada utilizando-se das densidades do gás à condição ambiente e à condição do processo, conforme a equação (3.14):

$$Q_{1atm,200^{\circ}C} = \frac{Q_{atm} \rho_{Mist,atm}}{\rho_{Mist,1atm,200^{\circ}C}} \quad (3.14)$$

onde

$Q_{1atm,200^{\circ}C}$	vazão volumétrica da mistura nas condições do leito de adsorção, m^3/s
Q_{atm}	vazão volumétrica da mistura nas condições ambientais, m^3/s
$\rho_{Mist,atm}$	massa específica da mistura nas condições ambientes, kg/m^3
$\rho_{Mist,1atm,200^{\circ}C}$	massa específica da mistura nas condições do leito de adsorção, kg/m^3

A densidade da mistura às diferentes condições foi obtida pela equação do gás ideal.

Para calcular a velocidade superficial da mistura nas condições do processo, a vazão obtida na equação (3.14) foi dividida pela área transversal do tubo inox:

$$v = \frac{Q_{1atm,200^{\circ}C}}{\pi d^2 / 4 - L^2} \quad (3.15)$$

onde

v velocidade superficial da mistura, m/s

- d diâmetro do tubo inox, m
 L altura da “cestinha”, m

3.4.4 Cálculo do coeficiente de transferência de massa no filme

A estimativa do coeficiente de transferência de massa (k_f) é feita utilizando-se da correlação de Frössling, citada em Fogler(1999). A equação (3.16) representa a correlação.

$$Sh = 2 + 0,6Re^{1/2} Sc^{1/3} \quad (3.16)$$

sendo

$$Re = \frac{\rho_M d_p v}{\eta} \quad (3.17)$$

$$Sc = \frac{\eta}{\rho_M D_{AB}} \quad (3.18)$$

$$Sh = \frac{k_f d_p}{D_{AB}} \quad (3.19)$$

onde

- d_p diâmetro da partícula, m
 k_f coeficiente de difusão no filme estagnado, m/s

As equações (3.17), (3.18) e (3.19) consistem no número de Reynolds, número de Schmidt e número de Sherwood, respectivamente.

3.4.5 Concentrações na mistura

Para a obtenção da isoterma, a temperatura no saturador foi diferente para cada experimento e desta forma obteve-se concentrações variadas de *n*-butilamina no leito de adsorção. A seguir descreve-se o método adotado para o cálculo destas concentrações.

3.4.5.1 Pressão de vapor

A estimativa da pressão de vapor está baseada no fato de que a entropia é uma função aditiva e portanto $S_{Total} = S_I + S_{II}$, e no equilíbrio $dS_{Total} = dS_I + dS_{II} = 0$ (para um sistema composto por dois subsistemas). Com isso, $T_I = T_{II}$, definindo o equilíbrio térmico, $P_I = P_{II}$, definindo o equilíbrio mecânico e $G_I = G_{II}$, definindo o equilíbrio físico-químico. Dessa maneira, quando a fase vapor de um fluido puro está em equilíbrio com a fase líquida, a igualdade de potencial químico, temperatura e pressão de ambas as fases levam a equação de Clausis-Clapeyron.

$$\frac{d \ln P_v}{dT} = -\frac{\Delta H_v}{RT^2} \quad (3.20)$$

P_v	pressão de vapor, bar
H_v	entalpia de vaporização, cal/mol
R	constante dos gases, cal/ mol K

Várias correlações foram propostas a partir da Equação (3.20) a fim de obter dados mais precisos para a pressão de vapor em diferentes faixas de temperaturas.

A pressão de vapor da base nitrogenadas na temperatura do saturador foi calculada segundo a equação de Wagner. A Equação (3.21), proposta por

Wagner (Reid *et al.*, 1987), foi utilizada para o cálculo da pressão parcial da *n*-butilamina. A pressão parcial da base foi calculada para a faixa de temperatura utilizada nos experimentos para obtenção da fração molar da base, assumindo-se para tanto a existência de equilíbrio termodinâmico no saturador (Aguayo *et al.*, 1994). Assim é possível estimar a concentração da base no leito de adsorção e obter os pontos da isoterma junto dos pontos de equilíbrio atingidos no sistema, para cada temperatura do saturador.

$$\ln\left(\frac{P_v}{P_c}\right) = (1-x)^{-1}[(VPA)x + (VPB)x^{1.5} + (VPC)x^3 + (VPD)x^6] \quad (3.21)$$

onde,

$$x = 1 - \frac{T}{T_c} \quad (3.22)$$

P_c pressão crítica, bar

A Tabela 3.5 traz as constantes necessárias para a aplicação da equação de Wagner.

Tabela 3. 5 - Constantes de Wagner para a *n*-butilamina

VPA	VPB	VPC	VPD
- 7,91668	2,36401	- 5,01170	-2,54215

3.4.5.2 Concentração da base no leito de adsorção

A pressão de vapor da base é considerada igual à sua pressão parcial na mistura, considerando-a ideal. Através desta pressão, tem-se pela lei dos gases ideais, Equação (3.23), a concentração da base no leito de adsorção.

$$C_A = \frac{P_v}{RT} \quad (3.23)$$

onde,

C_A concentração da base na mistura, mol/L

3.5 Análises térmicas

As análises térmicas foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina, em TGA-50 Shimadzu e DSC-50 Shimadzu.

3.5.1 Preparo da amostra saturada com n-butilamina

Secaram-se as amostras de FCC-V e FCC-R até 200°C durante duas horas. As amostras foram saturadas com n-butilamina em capela, até ficarem submersas pela base; deixou-se em capela para evaporação do excesso; levou-se novamente ao forno para secagem a 200°C durante três horas. As amostras foram então guardadas em tubos de ensaio fechados, para análise termogravimétrica (TGA – *Termogravimetric Analysis*) e calorimetria diferencial de varredura (DSC – *Differential Scanning Calorimetry*).

3.5.2 Termogravimetria

A análise termogravimétrica (TGA) da massa da amostra em uma atmosfera controlada é gravada simultaneamente em função da temperatura ou tempo quando a temperatura é aumentada ou diminuída com o tempo, usualmente linearmente. Um gráfico da massa, ou percentual desta, em função do tempo ou temperatura é denominado termograma. A análise do

comportamento dos dados torna-se mais fácil através do gráfico que mostra a derivada da TGA, o DrTGA.

Os instrumentos necessários para análise consistem em uma balança analítica sensível, um forno, um sistema de gás de purga para fornecer um ambiente inerte, e um microprocessador/computador para aquisição de dados e a sua visualização (Skoog e Leary, 1992).

A Figura 3.4 mostra um esquema do equipamento para a termogravimetria.

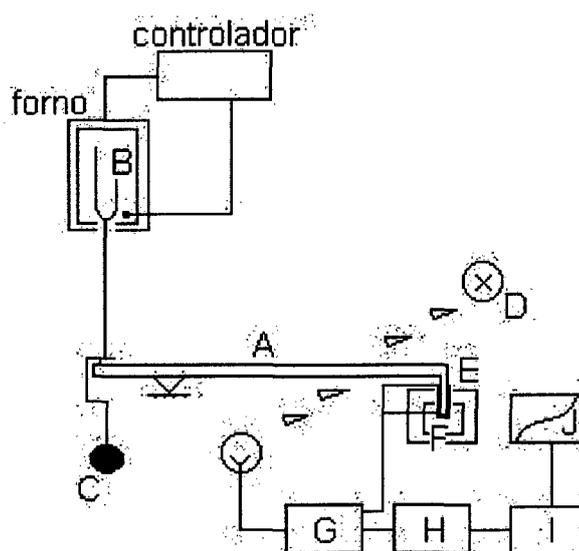


Figura 3.4 - Esquema de uma balança termogravimétrica

A balança normalmente tem uma capacidade máxima de 20 mg. Uma mudança na massa da balança causa uma deflexão do braço, que interpõe uma faixa de luz entre a lâmpada e um dos dois fotodiodos. A corrente resultante no fotodiodo é amplificada e transferida à bobina E, que situa-se entre os pólos de um magneto permanente F. O campo magnético gerado pela corrente na bobina restaura o braço à sua posição inicial. A corrente amplificada do fotodiodo é monitorada e transformada em massa e perda de massa pelo sistema de aquisição de dados. A massa *versus* temperatura é graficada em tempo real e gravada para análise dos resultados. A massa inicial foi de 17,37 mg de FCC-V e 19,56 mg de FCC-R, e um fluxo de nitrogênio de 50 mL/min foi utilizado. A temperatura do forno variou da temperatura ambiente

até 500°C, com uma taxa de aumento de temperatura de 5°C/min, conforme Aguayo (1990), nos estudos de desorção de n-butilamina e outras bases. A temperatura máxima não ultrapassou este limite visto que outras reações podem ocorrer no sistema, mascarando os resultados, como citado por Koubek (1975).

3.5.3 Calorimetria diferencial de varredura

A informação fornecida pelo método termogravimétrico é mais limitada do que a obtida pela calorimetria diferencial por varredura (DSC), revelando apenas a mudança de massa. Por isso, é mais aplicável a processos como o de desorção. As amostras foram submetidas à análise de DSC que consiste em uma técnica em que diferenças no fluxo de calor em uma substância e uma referencial são medidas em função de temperatura da amostra enquanto as duas são sujeitadas a um programa de temperatura. Desta forma as diferenças em energia são analisadas, segundo Skoog e Leary (1992).

A escolha da velocidade de programação é um fator importante pois ela condiciona a duração do experimento e também a precisão da medida. Estes dois elementos são geralmente contraditórios: é difícil de se obter medidas de calor precisas aquecendo-se muito rapidamente uma amostra, pois neste caso, a amostra não estará em equilíbrio térmico com o meio.

O aquecimento rápido é praticado para o estudo do comportamento de um material sobre uma larga gama de temperatura. Entretanto, desejando-se medir seu calor específico ou a entalpia associada às transformações detectadas, o aquecimento lento é recomendado. (AUROX, 1988)

Dentro deste contexto, a programação de temperatura aplicada foi de uma rampa de 5°C/min, da temperatura ambiente até 500°C, para amostras de massa inicial de 6,7 mg e 7,5 mg de FCC-V e FCC-R, respectivamente.

4 MODELAGEM MATEMÁTICA

4.1 Introdução

A adsorção de bases nitrogenadas em adsorventes tem sido o alvo de inúmeros trabalhos, visto a importância de um modelo matemático para prever o envenenamento de catalisadores durante os processos que o utilizam.

Para que a base possa adsorver na superfície do catalisador é necessário que as moléculas penetrem na partícula porosa e passem à fase sólida. Alguns modelos matemáticos, não levam em consideração os fenômenos de difusão no interior da partícula e outros consideram apenas a fase de adsorção propriamente dita.

Neste trabalho propõe-se o uso do modelo cinético utilizado por Galík *et al.* (1999), na adsorção de bases nitrogenadas em alumina, e o modelo de equilíbrio descrito pela isoterma de Langmuir para superfície heterogênea.

Aqui serão tratadas as duas abordagens, cinética e equilíbrio, através de simulações dos modelos propostos para corroboração com os dados experimentais.

4.2 Isoterma

A isoterma de Langmuir, formulada em 1918, foi o primeiro modelo importante que tratou de interpretar o processo de adsorção. A teoria de Langmuir pode ser resumida nos seguintes postulados:

- a) cada molécula adsorvida na superfície está unida a um sítio ativo e cada sítio aceita apenas uma molécula.
- b) a adsorção é um processo dinâmico, constituído por duas ações opostas: condensação de moléculas na superfície e a evaporação delas até a fase gasosa; quando a velocidade destes dois efeitos se igualam, se alcança o equilíbrio de adsorção e a pressão permanece invariável.
- c) a interação do gás com o sólido é a mesma em todos os sítios de adsorção, o que supõe uma superfície energeticamente homogênea.
- d) não há interação entre as moléculas adsorvidas.
- e) o número de moléculas gasosas na superfície é proporcional à pressão.
- f) a adsorção e dessorção são ativadas: as moléculas necessitam vencer uma energia de ativação para adsorver-se e outra para dessorver-se.

Galík *et al.* (1999) estudaram a velocidade e o equilíbrio de adsorção de n-propil e de di-n-propylamina em γ -alumina utilizando microbalanças Cahn D-200. A forma das isotermas indicaram a presença de dois tipos de sítios, visto que a isoterma de Langmuir linearizada não representou bem os dados experimentais. O melhor ajuste foi obtido pelo modelo baseado no mecanismo em que a adsorção da amina ocorria em dois sítios independentes, e aplicando-se a isoterma com dois termos, conforme a Equação (4.1).

$$q_{eq} = \frac{K_{L1}C_1C_A}{1+K_{L1}C_A} + \frac{K_{L2}C_2C_A}{1+K_{L2}C_A} \quad (4.1)$$

sendo q_{eq} o número de moles adsorvidos por grama de catalisador quando o sistema atingiu o equilíbrio, C_A a concentração da amina na fase fluida em mol/L e K_{L1} e K_{L2} as constantes da isoterma de Langmuir em L/mol. C_1 e C_2

representam a concentração de sítios em mol por grama de catalisador, para os dois tipos de sítios.

4.3 Modelos cinéticos

4.3.1 Modelo para adsorção em uma distribuição de sítios

Pode-se considerar o catalisador uma superfície homogênea ou heterogênea, com uma dada distribuição de sítios. Inicialmente o modelo considera dois tipos de sítios, depois utiliza-se o subíndice i , indicando que um número de sítios diferenciado pode ser utilizado. Se a superfície for homogênea, apenas um termo totaliza a massa adsorvida; caso contrário, vários termos podem totalizá-la.

Considerando a isoterma de Langmuir, na qual a adsorção ocorre em dois sítios independentes, sendo A uma molécula de base nitrogenada adsorvendo em sítios de diferentes força ácida, S_1 e S_2 , como pode ser visualizado na Figura 4.1, o balanço nos sítios torna-se:

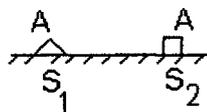


Figura 4.1 - Adsorção da molécula A em dois tipos de sítios.



A concentração total dos sítios de tipo 1 e 2, C_1 e C_2 , respectivamente é obtida de acordo com o balanço de massa:

$$C_1 = C_{S1} + C_{AS1} \quad (4.4)$$

$$C_2 = C_{S2} + C_{AS2} \quad (4.5)$$

onde,

C_1 concentração total de sítios do tipo 1, mol/g

C_2 concentração total de sítios do tipo 2, mol/g

C_{S1} concentração de sítios do tipo 1 livres, mol/g

C_{S2} concentração de sítios do tipo 2 livres, mol/g

C_{AS1} concentração de sítios do tipo 1 ocupados por uma molécula de base, mol/g

C_{AS2} concentração de sítios do tipo 2 ocupados por uma molécula de base, mol/g

Diante do mecanismo acima, o modelo de cinética de adsorção é dado pela resultante entre as etapas de adsorção e dessorção. Neste caso, escrevendo as equações cinéticas para cada tipo de sítios, considerando-se dois tipos de sítios, tem-se:

$$\frac{dC_{AS1}}{dt} = k_1 C_A C_{S1} - k_{b1} C_{AS1} \quad (4.6)$$

$$\frac{dC_{AS2}}{dt} = k_2 C_A C_{S2} - k_{b2} C_{AS2} \quad (4.7)$$

onde,

k_1 constante da velocidade de adsorção para sítios do tipo 1, L/(mol.s)

k_{b1} constante da velocidade de dessorção para sítios do tipo 1, 1/s

k_2 constante da velocidade de adsorção para sítios do tipo 2, L/(mol.s)

k_{b2} constante da velocidade de dessorção para sítios do tipo 2, 1/s

t tempo, s

Considerando que, dada a razão entre o fluxo externo de alimentação e a velocidade de adsorção, podemos considerar o problema como se o sólido fosse composto de partículas imersas em um banho infinito; nestas condições, desprezando-se as etapas de transferência de massa no interior do sólido, o balanço de massa aplicado à fase sólida é dado pelas Equações (4.4), (4.5), (4.6) e (4.7) para cada conjunto de sítios, e podem ser generalizados para uma distribuição com n tipos de sítios pela Equação (4.8):

$$\frac{dC_{ASi}}{dt} = k_i C_A C_i - (k_{bi} + k_i C_A) C_{ASi} \quad (4.8)$$

onde o subíndice i se refere ao tipo de sítio.

Integrando-se a Equação (4.8), resulta:

$$C_{ASi}(t) = \frac{k_i C_A C_i - [k_i C_A C_i - (k_i C_A + k_{bi}) C_{ASi0}] e^{-(k_i C_A + k_{bi})(t-t_0)}}{k_i C_A + k_{bi}} \quad (4.9)$$

onde

t_0 tempo inicial, s

C_{ASi0} concentração inicial do adsorvente na fase sólida no sítio tipo i , (mol/g)

A Equação (4.9) vale para as etapas de adsorção e dessorção. Durante a adsorção C_A permanece constante até o instante t_s , tempo final de adsorção, quando o fluxo de *n*-butilamina cessa e apenas nitrogênio é fornecido ao leito de adsorção, iniciando o processo de dessorção.

1. Etapa de adsorção ($0 \leq t \leq t_s$)

Nesta etapa a corrente de entrada contém *n*-butilamina na concentração constante, C_A . Assim, tem-se:

$C_A = \text{constante}$

$$\begin{aligned}t_0 &= 0 \\ C_{ASi0} &= 0\end{aligned}$$

A Equação (4.9) pode então ser escrita como:

$$C_{ASi}(t) = \frac{k_i C_A C_i}{k_i C_A + k_{bi}} \left[1 - e^{-(k_i C_A + k_{bi})t} \right] \quad (4.10)$$

2. Etapa de dessorção ($t_s \leq t \leq t_\infty$)

Nesta etapa a alimentação consiste em nitrogênio puro. As condições passam a ser:

$$\begin{aligned}C_A &= 0 \\ t_0 &= t_s \\ C_{ASi0} &= C_{ASi}(t_s)\end{aligned}$$

A Equação (4.9) para a etapa de dessorção consiste em:

$$C_{ASi}(t) = C_{ASi}(t_s) e^{-k_{bi}(t-t_s)} \quad (4.11)$$

onde

t_s tempo final de adsorção, s

Considerando que a quantidade total de n-butilamina adsorvida é a soma das quantidades adsorvidas em todos os sítios,

$$C_{AS} = \sum_1^I C_{ASi} \quad (4.12)$$

onde

C_{AS} massa total adsorvida, mol/g

As equações resultantes para as etapas de adsorção ($0 \leq t \leq t_s$) e dessorção ($t_s \leq t \leq t_\infty$) são apresentadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Modelo cinético sem interação

Modelo cinético sem interação	
Etapa de adsorção	$C_{AS}(t) = \sum_{i=1}^n \frac{k_i C_A C_i}{k_i C_A + k_{bi}} \left[1 - e^{-(k_i C_A + k_{bi})t} \right] \quad (4.13)$
Etapa de dessorção	$C_{AS}(t) = \sum_{i=1}^n C_{ASi}(t_s) e^{-k_{bi}(t-t_s)} \quad (4.14)$

Considerando-se uma distribuição de sítios, o número de parâmetros a serem determinados aumenta proporcionalmente. Para uma superfície homogênea, k_1 e k_{b1} são relacionados à velocidade de adsorção e dessorção.

Quando são dois os tipos de sítios, são seis os parâmetros do modelo a serem determinados; k_1 , k_{b1} , k_2 e k_{b2} ; C_1 e C_2 parâmetros relacionados à concentração de sítios.

4.3.2 Modelo de dois sítios com interação

Um modelo mais complexo leva em consideração a interação entre os sítios livres e as moléculas adsorvidas, conforme Figura 4.2. Isto foi feito adicionando a Equação (4.15) às equações anteriores de balanço nos sítios (4.1) e (4.2). Isto significa que a amina adsorvida ($A \cdot S_1$) interage com um sítio do tipo S_2 para formar $S_1 \cdot A \cdot S_2$. O modelo extendido é definido pelas Equações (4.2) e (4.3) e (4.15).

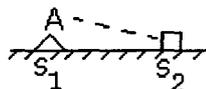
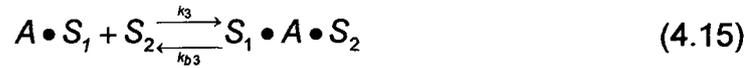
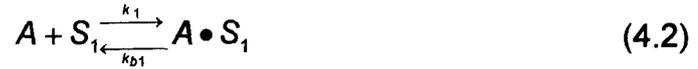


Figura 4.2 - Mecanismo de adsorção com interação da molécula adsorvida com o sítio S_2 livre



Os balanços que definem a concentração total de cada tipo de sítios, tornam-se agora:

$$C_1 = C_{S1} + C_{AS1} + C_{S1AS2} \quad (4.16)$$

$$C_2 = C_{S2} + C_{AS2} + C_{S1AS2} \quad (4.17)$$

onde

C_{S1AS2} massa adsorvida em S_1 com interação com S_2 , mol/g

O mecanismo definido em (4.2), (4.3) e (4.15) é traduzido matematicamente pelas equações diferenciais (4.18), (4.19) e (4.20).

$$\frac{dC_{AS1}}{dt} = k_1 C_A C_{S1} - k_{b1} C_{AS1} - k_3 C_{AS1} C_{S2} + k_{b3} C_{S1AS2} \quad (4.18)$$

$$\frac{dC_{AS2}}{dt} = k_2 C_A C_{S2} - k_{b2} C_{AS2} \quad (4.19)$$

$$\frac{dC_{S1AS2}}{dt} = k_3 C_{AS1} C_{S2} - k_{b3} C_{S1AS2} \quad (4.20)$$

onde

k_3 velocidade de adsorção, L/(mol.s)

k_{b3} velocidade de dessorção, 1/s

Agora a quantidade adsorvida nos sítios tipo 1 é resultante também da perda da interação da molécula adsorvida em S_1 com o sítio S_2 , como pode ser observado na Equação (4.18). A concentração adsorvida em S_2 não sofre alterações em relação ao modelo anterior. A concentração de adsorbato que interage sofre influência da quantidade adsorvida em S_1 e concentração de sítios S_2 livres.

As três equações precisam ser numericamente solucionadas ao longo do tempo e a soma das soluções fornece a quantidade total de todas as formas de adsorção consideradas, conforme indica a Equação (4.21):

$$C_{AS}(t) = C_{AS1} + C_{AS2} + C_{S1AS2} \quad (4.21)$$

Tabela 4.2 - Modelo cinético com interação

Modelo cinético com interação	
Massa adsorvida em S1	$\frac{dC_{AS1}}{dt} = k_1 C_A C_{S1} - k_{b1} C_{AS1} - k_3 C_{AS1} C_{S2} + k_{b3} C_{S1AS2}$
Massa adsorvida em S2	$\frac{dC_{AS2}}{dt} = k_2 C_A C_{S2} - k_{b2} C_{AS2}$
Massa adsorvida em S1 interagindo com S2	$\frac{dC_{S1AS2}}{dt} = k_3 C_{AS1} C_{S2} - k_{b3} C_{S1AS2}$
Massa total adsorvida	$C_{AS}(t) = C_{AS1} + C_{AS2} + C_{S1AS2}$

Os modelos cinéticos sem interação e com interação foram aplicados ao sistema catalisador de FCC/n-butilamina e os resultados são mostrados no Capítulo 5.

4.4 Modelos de adsorção com etapas de transferência de massa

Modelos que consideram o mecanismo de transferência de massa no interior do meio poroso têm sido usados desde o início dos anos 50 (Edeskuty e Amundson, 1952). Neste trabalho considera-se que as partículas são esferas porosas de raio uniforme, com porosidade constante.

4.4.1 Difusão nos poros com filme estagnado

Os mecanismos de transporte considerados são a resistência à transferência de massa no filme estagnado que circunda a partícula, e a difusão na fase fluida do poro.

Na Figura 4.3 pode-se observar o mecanismo de difusão e adsorção das moléculas na partícula de catalisador.

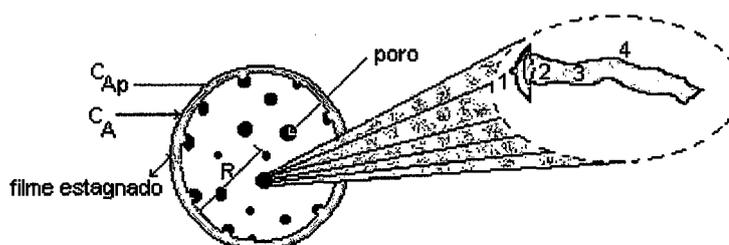


Figura 4.3 - Etapas envolvidas no processo de adsorção

Os passos relacionados na Figura 4.3 podem ser assim divididos:

1. Transferência de massa (difusão) dos reagentes da fase *bulk* fluida para a superfície externa do catalisador (através do filme estagnado);
2. Difusão do reagente da entrada do poro através dos poros do catalisador para os vazios da superfície catalítica interna;
3. Adsorção da molécula A na superfície do catalisador;
4. Dessorção da molécula A da superfície.

As etapas 1 a 4 definem o modelo de transferência de massa junto com a adsorção, como visto a seguir.

Conforme apresentado por Edeskuty e Amundson (1952), a Equação (4.22) apresenta a difusão do componente A na partícula esférica:

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_{A_p}}{\partial t} + \rho_s \frac{\partial C_{AS}}{\partial t} = D_{ef} \left(\frac{\partial^2 C_{A_p}}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_{A_p}}{\partial r} \right) \quad (4.22)$$

onde

ρ_s massa específica do sólido, kg/m³

ε_p porosidade da partícula, adimensional

D_{ef} difusividade efetiva, m²/s

C_{Ap} concentração na fase fluida do poro, mol/L

r coordenada radial da partícula, m

sujeita à condição de contorno de simetria no centro da partícula (4.23):

$$\left. \frac{\partial C_{A_p}}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (4.23)$$

e à condição do filme estagnado na superfície da partícula (4.24):

$$D_{ef} \left. \frac{\partial C_{A_p}}{\partial r} \right|_{r=R_p} = k_f \left(C_A - C_{A_p} \right)_{r=R_p} \quad (4.24)$$

onde

R_p raio da partícula, m

O termo de adsorção, $\frac{\partial C_{AS}}{\partial t}$, pode ser descrito por modelos cinéticos ou de equilíbrio.

4.4.2 Modelo *linear driving force* (LDF) – Força motriz linear

Glueckauf e Coates (1947) propuseram um modelo denominado *Linear Driving Force* (LDF), ou, Força Motriz Linear, em que se supõe uma concentração média na partícula.

Fazendo um balanço de massa na partícula, em termos de concentração média, \bar{C}_{AS} , obtém-se:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{variação da massa} \\ \text{de A na partícula} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{massa que penetra na partícula} \\ \text{e se difunde pelos poros} \end{array} \right\}$$

Assim, a Equação (4.25) representa a variação de massa na partícula esférica:

$$\frac{4}{3} \pi R_p^3 \frac{\partial \bar{C}_{AS}}{\partial t} = 4 \pi R_p^3 D_{ef} \left. \frac{\partial C_{AS}}{\partial r} \right|_{R_p} \quad (4.25)$$

ou ainda

$$\frac{\partial \bar{C}_{AS}}{\partial t} = \frac{3}{R_p} D_{ef} \left. \frac{\partial C_{AS}}{\partial r} \right|_{R_p} \quad (4.26)$$

Linearizando o termo difusivo segundo a proposta de Glueckauf (1947, 1955), que caracteriza o modelo da Força Motriz Linear, tem-se:

$$\left. \frac{\partial C_{AS}}{\partial r} \right|_{R_p} = \frac{C_A - \bar{C}_{AS}}{0,2R_p} \quad (4.27)$$

resultando em:

$$\left. \frac{\partial \bar{C}_{AS}}{\partial t} \right|_{R_p} = K_p (C_A - \bar{C}_{AS}) \quad (4.28)$$

onde $K_p = \frac{15D_{ef}}{R_p^2}$ é a constante do modelo LDF.

Se não há resistência à transferência de massa para a superfície da partícula, ou seja, k_f tende a um valor muito grande, pode-se escrever que a concentração de soluto na superfície da partícula é igual a concentração de soluto na fase líquida:

$$C_A = C_{Ap}(R_p) \quad (4.29)$$

Considerando-se que a massa total componente na partícula pode ser dado por

$$m_T = \bar{C}_{AS} m_s M_{nB} + \bar{C}_{Ap} \frac{m_s M_{nB}}{\rho_s} \varepsilon_p \quad (4.30)$$

onde

M_{nB} massa molecular da n-butilamina, g/mol

m_s massa de sólido, g

m_T massa total na partícula, g

O balanço de massa no interior das partículas dada pela Equação (4.22), em termos das concentrações médias, toma a forma:

$$\rho_s \frac{\partial \bar{C}_{AS}}{\partial t} + \varepsilon_p \frac{\partial \bar{C}_{Ap}}{\partial t} = K_p (C_A - \bar{C}_{Ap}) \quad (4.31)$$

4.4.3 Modelo LDF com cinética de adsorção – dois sítios sem interação

Os modelos cinéticos anteriormente apresentados se resumem a dois, o primeiro considerando apenas a adsorção do adsorbato nos diferentes tipos de sítios, e o segundo, considerando ainda a interação da molécula adsorvida com o outro tipo de sítio livre.

O modelo LDF com cinética de adsorção (sem interação) é representado pela Equação (4.31), onde a etapa de adsorção é dada pela soma da quantidade adsorvida nos sítios tipo 1 e nos sítios tipo 2, de acordo com a Equação (4.8), que consiste no primeiro modelo cinético discutido. Deste modo o termo de adsorção é dado por:

$$\frac{\partial \bar{C}_{AS}}{\partial t} = \frac{\partial \bar{C}_{AS1}}{\partial t} + \frac{\partial \bar{C}_{AS2}}{\partial t} = \sum_{i=1}^2 \frac{\partial \bar{C}_{ASi}}{\partial t} \quad (4.32)$$

Contudo, agora a concentração na fase sólida depende da média da concentração do adsorbato na fase fluida do poro, dada pelo modelo LDF, como indicam as equações abaixo:

$$\frac{d\bar{C}_{AS1}}{dt} = k_1 \bar{C}_{Ap} \bar{C}_{S1} - k_{b1} \bar{C}_{AS1} \quad (4.33)$$

$$\frac{d\bar{C}_{AS2}}{dt} = k_2 \bar{C}_{Ap} \bar{C}_{S2} - k_{b2} \bar{C}_{AS2} \quad (4.34)$$

onde

$$\bar{C}_{S1} = C_1 - \bar{C}_{AS1} \quad (4.35)$$

$$\bar{C}_{S2} = C_2 - \bar{C}_{AS2} \quad (4.36)$$

assim,

$$\frac{\partial \bar{C}_{Ap}}{\partial t} = \frac{K_P}{\varepsilon_p} (C_A - \bar{C}_{Ap}) - \frac{\rho_s}{\varepsilon_p} \sum_{i=1}^2 \frac{\partial \bar{C}_{ASi}}{\partial t} \quad (4.37)$$

A Tabela 4.3 resume as equações do modelo considerado neste item.

Tabela 4.3 - Equações do modelo LDF com cinética de adsorção sem interação

Modelo LDF com cinética de adsorção sem interação	
Transferência de massa na partícula	$\frac{\partial \bar{C}_{Ap}}{\partial t} = \frac{K_P}{\varepsilon_p} (C_A - \bar{C}_{Ap}) - \frac{\rho_s}{\varepsilon_p} \sum_{i=1}^2 \frac{\partial \bar{C}_{ASi}}{\partial t}$
Constante do modelo LDF	$K_p = D_{ef} \frac{15}{R_p^2}$
Termo de adsorção	$\frac{\partial \bar{C}_{AS}}{\partial t} = \frac{\partial \bar{C}_{AS1}}{\partial t} + \frac{\partial \bar{C}_{AS2}}{\partial t} = \sum_{i=1}^2 \frac{\partial \bar{C}_{ASi}}{\partial t}$
Condição inicial	$\bar{C}_{Ap}(0) = 0$ $\bar{C}_{AS}(0) = 0$

O modelo da Tabela 4.3 consiste em equações diferenciais ordinárias, podendo ser resolvidas pelo método de Runge Kutta.

4.4.4 Modelo LDF com cinética de adsorção – dois sítios com interação

O modelo LDF com cinética de adsorção é representado pela Equação (4.31), onde a etapa de adsorção é dada pela soma da quantidade adsorvida nos sítios tipo 1, nos sítios tipo 2 e adsorvida no sítio 1 interagindo com o sítio 2 livre (as Equações (4.18), (4.19) e (4.20)), de acordo com a Equação (4.21),

que consiste no segundo modelo cinético discutido. Deste modo o termo de adsorção é dado por,

$$\bar{C}_{AS} = \bar{C}_{AS1} + \bar{C}_{AS2} + \bar{C}_{S1AS2} \quad (4.38)$$

com isso,

$$\frac{\partial \bar{C}_{AS}}{\partial t} = \frac{\partial \bar{C}_{AS1}}{\partial t} + \frac{\partial \bar{C}_{AS2}}{\partial t} + \frac{\partial \bar{C}_{S1AS2}}{\partial t} = \sum_{i=1}^3 \frac{\partial \bar{C}_{ASi}}{\partial t} \quad (4.39)$$

Contudo, agora a concentração na fase sólida depende da média da concentração do adsorbato na fase fluida do poro, dada pelo modelo LDF, como indicam as Equações (4.40), (4.41) e (4.42), abaixo:

$$\frac{d\bar{C}_{AS1}}{dt} = k_1 \bar{C}_{Ap} \bar{C}_{S1} - k_{b1} \bar{C}_{AS1} - k_3 \bar{C}_{AS1} \bar{C}_{S2} + k_{b3} \bar{C}_{S1AS2} \quad (4.40)$$

$$\frac{d\bar{C}_{AS2}}{dt} = k_2 \bar{C}_{Ap} \bar{C}_{S2} - k_{b2} \bar{C}_{AS2} \quad (4.41)$$

$$\frac{d\bar{C}_{S1AS2}}{dt} = k_3 \bar{C}_{AS1} \bar{C}_{S2} - k_{b3} \bar{C}_{S1AS2} \quad (4.42)$$

onde,

$$\bar{C}_{S1} = C_1 - \bar{C}_{AS1} - \bar{C}_{S1AS2} \quad (4.43)$$

$$\bar{C}_{S2} = C_2 - \bar{C}_{AS2} - \bar{C}_{S1AS2} \quad (4.44)$$

assim,

$$\frac{\partial \bar{C}_{Ap}}{\partial t} = \frac{K_P}{\varepsilon_p} (C_A - \bar{C}_{Ap}) - \frac{\rho_s}{\varepsilon_p} \sum_{i=1}^3 \frac{\partial \bar{C}_{ASi}}{\partial t} \quad (4.45)$$

A Tabela 4.4 resume as equações do modelo considerado neste item.

Tabela 4.4 - Equações do modelo LDF com cinética de adsorção

Modelo LDF com cinética de adsorção	
Transferência de massa na partícula	$\frac{\partial \bar{C}_{Ap}}{\partial t} = \frac{K_P}{\varepsilon_p} (C_A - \bar{C}_{Ap}) - \frac{\rho_s}{\varepsilon_p} \sum_{i=1}^3 \frac{\partial \bar{C}_{ASi}}{\partial t}$
Constante do modelo LDF	$K_p = D_{ef} \frac{15}{R_p^2}$
Termo de adsorção	$\frac{\partial \bar{C}_{AS}}{\partial t} = \frac{\partial \bar{C}_{AS1}}{\partial t} + \frac{\partial \bar{C}_{AS2}}{\partial t} + \frac{\partial \bar{C}_{S1AS2}}{\partial t} = \sum_{i=1}^3 \frac{\partial \bar{C}_{ASi}}{\partial t}$
Condição inicial	$\bar{C}_{Ap}(0) = 0$ $\bar{C}_{AS}(0) = 0$

4.4.5 Modelo de difusão no poro com equilíbrio de adsorção

A equação de difusão na partícula (4.22), sujeita às condições de contorno (4.23) e (4.24), no centro e superfície, respectivamente, são aplicadas juntamente com a isoterma de equilíbrio.

Neste modelo, o termo de adsorção é dado pela isoterma utilizada por Galík *et al.* (1999). Assim, pela Equação (4.1),

$$C_{AS} = C_{AS1} + C_{AS2} = \left\{ \frac{K_{L1} C_1 C_{Ap}(r, t)}{1 + K_{L1} C_{Ap}(r, t)} + \frac{K_{L2} C_2 C_{Ap}(r, t)}{1 + K_{L2} C_{Ap}(r, t)} \right\} \quad (4.46)$$

que é utilizado na Equação do balanço de massa na partícula, conforme a Equação (4.47).

$$\frac{\partial C_{AS}}{\partial t} = \left\{ \frac{K_{L1}C_1}{(1 + K_{L1}C_{Ap})^2} + \frac{K_{L2}C_2}{(1 + K_{L2}C_{Ap})^2} \right\} \frac{\partial C_{Ap}(r,t)}{\partial t} \quad (4.47)$$

A equação leva em consideração o perfil de adsorbato na partícula, gerado pelo modelo de transferência de massa.

Tabela 4.5 - Equações do modelo de difusão com cinética de adsorção

Modelo de difusão no poro com equilíbrio de adsorção	
Difusão na partícula	$\varepsilon_p \frac{\partial C_{Ap}}{\partial t} + \rho_s \frac{\partial C_{AS}}{\partial t} = D_{ef} \left(\frac{\partial^2 C_{Ap}}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_{Ap}}{\partial r} \right)$
Condição de contorno no centro	$\left. \frac{\partial C_{Ap}}{\partial r} \right _{r=0} = 0$
Condição de contorno na superfície	$D_{ef} \left. \frac{\partial C_{Ap}}{\partial r} \right _{r=R_p} = k_f \left(C_A - C_{Ap} \right) \Big _{r=R_p}$
Termo de adsorção	$\frac{\partial C_{AS}}{\partial t} = \left\{ \frac{K_{L1}C_1}{(1 + K_{L1}C_{Ap})^2} + \frac{K_{L2}C_2}{(1 + K_{L2}C_{Ap})^2} \right\} \frac{\partial C_{Ap}}{\partial t}$
Condição inicial	$C_{Ap}(r,0) = 0$ $C_{AS}(r,0) = 0$

4.5 Solução dos modelos propostos que envolvem etapas de transferência de massa intraparticular

Os modelos propostos são representados por equações diferenciais parciais que definem o perfil da concentração do adsorbato na partícula com o tempo ou equações diferenciais ordinárias.

4.5.1 Modelo LDF com cinética de adsorção

O modelo conforme apresentado na Tabela 4.4 pode ser resolvido pelo método de Runge Kutta. A rotina escrita em FORTRAN é acoplada a uma rotina de otimização, para encontrar os parâmetros do modelo. A rotina de otimização consiste na minimização de uma função objetivo formada pelo quadrado da diferença dos desvios entre o valor calculado e o valor experimental.

4.5.2 Difusão com equilíbrio de adsorção

Utilizando o mecanismo de transferência de massa com difusão no poro, que gera o perfil da concentração ao longo do raio da partícula, considerando agora o equilíbrio de adsorção segundo a isoterma de Langmuir com dois termos, as Equações (4.22), (4.23), (4.24) e (4.47), tem-se

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_{Ap}}{\partial t} + \rho_s \left[\frac{K_{L1}}{(1 + K_{L1} C_{Ap})^2} + \frac{K_{L2}}{(1 + K_{L2} C_{Ap})^2} \right] \frac{\partial C_{Ap}}{\partial t} = D_{ef} \left[\frac{\partial^2 C_{Ap}}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_{Ap}}{\partial r} \right] \quad (4.48)$$

Como primeiro passo tem-se a adimensionalização do raio,

$$\eta = \frac{r}{R} \quad (4.49)$$

e da concentração no poro,

$$y = \frac{C_{Ap}}{C_0} \quad (4.50)$$

C_0 : concentração inicial do adsorbato na fase fluida, mol/L

A Equação (4.48) torna-se

$$\varepsilon_p \frac{\partial y}{\partial t} + \rho_s \left[\frac{K_{L1}}{(1 + C_0 K_{L1} C_{Ap})^2} + \frac{K_{L2}}{(1 + C_0 K_{L2} C_{Ap})^2} \right] \frac{\partial y}{\partial t} = \frac{D_{ef}}{R_p^2} \left[\frac{\partial^2 y}{\partial \eta^2} + \frac{2}{\eta} \frac{\partial y}{\partial \eta} \right] \quad (4.51)$$

A condição de contorno no centro da partícula, Equação (4.23), fica na forma da Equação (4.52):

$$\left. \frac{\partial y}{\partial \eta} \right|_{\eta=0} = 0 \quad (4.52)$$

A condição de contorno na superfície da partícula fica representada pela Equação (4.53):

$$-\left. \frac{D_{ef} C_0}{R_p} \frac{\partial y}{\partial \eta} \right|_{\eta=1} = k_f (C_0 y - C_A) \quad (4.53)$$

Discretizando, obtém-se

$$y_{j,n+1} = (1 - 2\gamma) y_{j,n} + \frac{\gamma}{j-1} (j y_{j+1,n} + (j-2) y_{j-1,n}) \quad (4.54)$$

onde

$$\gamma = \frac{\frac{D_{ef} \Delta t}{R_p^2 \Delta^2 \eta}}{1 + \frac{\rho_s}{\varepsilon_p} \left(\frac{K_{L1} C_1}{(1 + K_{L1} C_0 y_{j,n})^2} + \frac{K_{L2} C_2}{(1 + K_{L2} C_0 y_{j,n})^2} \right)} \quad (4.55)$$

As condições de contorno do centro e da superfície discretizadas são dadas por (4.56) e (4.57), respectivamente,

$$y_{j-1,n} = y_{j+1,n} \quad (4.56)$$

$$y_{j+1,n} = y_{j-1,n} + \frac{2Rk_f \Delta \eta}{D_{ef} C_0} (C_A - C_0 y_{j,n}) \quad (4.57)$$

As equações adimensionalizadas e discretizadas estão listadas na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 - Equações discretizadas de difusão com equilíbrio de adsorção

Modelo de difusão no poro com equilíbrio de adsorção	
Equações discretizadas	
Difusão na partícula	$y_{j,n+1} = (1 - 2\gamma)y_{j,n} + \frac{\gamma}{j-1} (jy_{j+1,n} + (j-2)y_{j-1,n})$
Condição de contorno no centro	$y_{j-1,n} = y_{j+1,n}$
Condição de contorno na superfície	$y_{j+1,n} = y_{j-1,n} + \frac{2Rk_f \Delta \eta}{D_{ef} C_0} (C_A - C_0 y_{j,n})$
Termo de adsorção	$\gamma = \frac{D_{ef} \Delta t}{R^2 \Delta^2 \eta} \left(1 + \frac{\rho_s}{\varepsilon_p} \left(\frac{K_{L1} C_1}{(1 + K_{L1} C_0 y_{j,n})^2} + \frac{K_{L2} C_2}{(1 + K_{L2} C_0 y_{j,n})^2} \right) \right)$
Condição inicial	$y(\eta, 0) = 0$ $C_{AS}(\eta, 0) = 0$

4.5.3 Balanço total

Para encontrar a quantidade total adsorvida para o balanço na partícula é necessária a integração de $C_{AS}(r, t)$ no volume, para todas as partículas:

$$C_{AS}(t) = \frac{m_s}{(4/3)\pi R_p^3 \rho_s} \int_V C_{AS} dV \quad (4.58)$$

Finalmente, a massa total de n-butilamina, é dada por

$$m = \frac{M_{nb} C_{AS}}{A} \quad (4.59)$$

onde,

m massa adsorvida de n-butilamina por superfície de catalisador, g/m²

A superfície específica do catalisador, m²/g

O sistema de equações, a equação da partícula, termo de adsorção e a integração no volume, foi resolvido através de um algoritmo desenvolvido em linguagem FORTRAN, como visto no Anexo V.

O parâmetro k_f foi estimado através da correlação de Frössling, apresentada na seção 3.4.4. O coeficiente de difusão efetiva, D_{ef} , foi utilizado como parâmetro de ajuste do modelo aos dados experimentais.

No caso do modelo cinético, sem a consideração do fenômeno de transferência de massa, as constantes cinéticas também constituíam parâmetro de ajuste.

Os valores dos parâmetros foram otimizados através da minimização da função objetivo que consiste no valor ao quadrado dos desvios entre os pontos experimentais e o valor calculado.

Objetiva-se, com o uso do modelo matemático proposto, prever o comportamento das curvas de adsorção em todas as suas etapas, para todas as concentrações da base, obtendo-se valores coerentes para os parâmetros ajustados. No Capítulo 5 serão apresentados os resultados obtidos com a aplicação de modelo proposto às curvas experimentais de adsorção.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Através da metodologia apresentada no Capítulo 3, foram obtidas diferentes curvas de adsorção e dessorção para várias concentrações da n-butilamina. Análises térmicas realizadas também são apresentadas e discutidas. Os resultados provenientes da simulação dos modelos discutidos no Capítulo 4, considerando a superfície do catalisador homogênea e heterogênea e modelos com e sem consideração da resistência à transferência de massa, são testados e comparados com os pontos experimentais obtidos.

5.1 Análises Gravimétricas do Equilíbrio e Cinética

5.1.1 Curvas de adsorção e dessorção

A seguir apresentam-se as curvas obtidas para quatro concentrações diferentes de base em mol/L, utilizando-se diferentes temperaturas no borbulhador/saturador. Na Figura 5.1 observam-se as quatro curvas da massa adsorvida de n-butilamina em mol/g, e na Figura 5.2 pode visualizar-se melhor a etapa inicial do processo de adsorção, antes de se atingir o equilíbrio. As condições utilizadas em cada experimento estão dadas na Tabela 5.1.

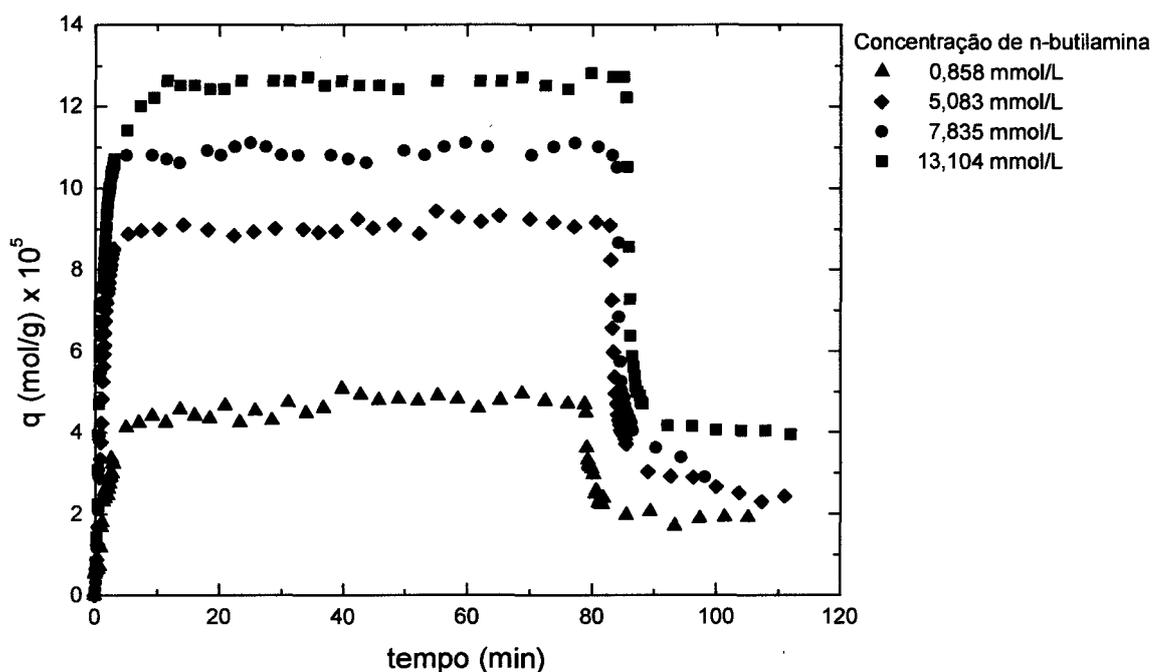


Figura 5.1 - Adsorção e dessorção de n-butilamina em FCC-R, a 200°C.

Pontos: dados experimentais na concentração da base na fase fluida indicada

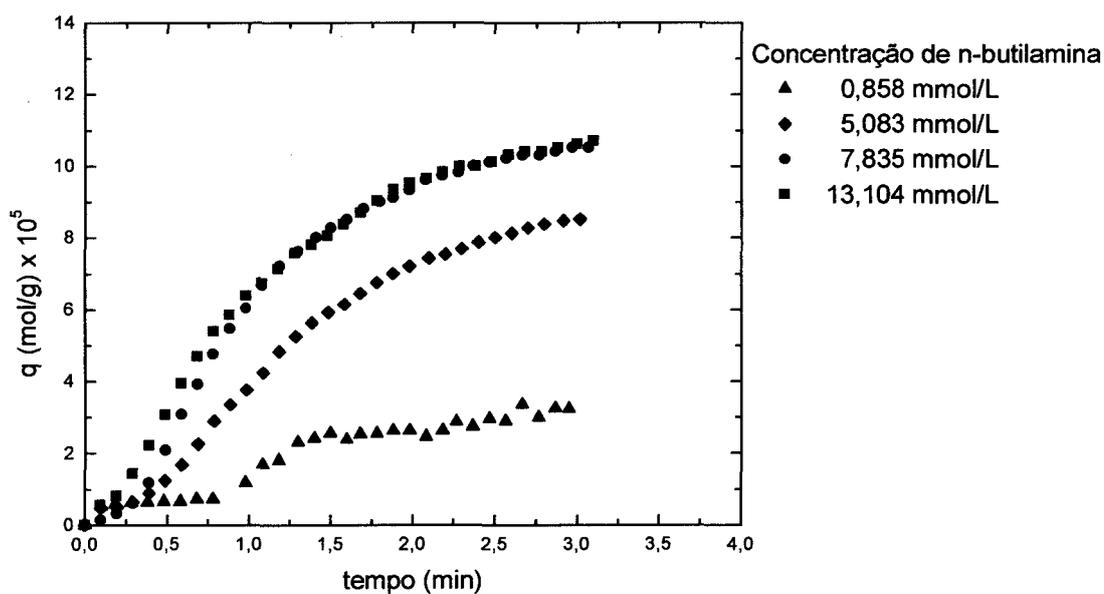


Figura 5.2 - Etapa inicial da adsorção de n-butilamina em FCC-R, a 200°C.

Pontos: dados experimentais na concentração da base na fase fluida indicada

Tabela 5.1 - Condições utilizadas em cada experimento

Exp.	Temperatura ambiente (°C)	P_{atm} (mmHg)	Fluxo de nitrogênio (mL/min)	Massa de catalisador (mg)	Temperatura no saturador (°C)
01	27,5	763	33,6	59,44	0
02	23,5	763	64,0	57,11	34
03	24,5	762	56,8	56,37	44
04	27,0	762	52,9	58,52	57

É possível observar na Figura 5.1 que o ponto de equilíbrio para cada concentração mais alta aumenta como esperado, porém encontrou-se muita dificuldade em se controlar as variáveis de operação de forma a se obter condições de reprodutibilidade para os primeiros minutos de adsorção.

A irreversibilidade parcial do processo de adsorção-dessorção é observada. Assim, sem a presença da base na fase gasosa, uma parte importante da base mantém-se adsorvida. Obviamente, a dessorção deste montante de base requer temperaturas mais altas para dessorver-se como pode ser visto pelas análises de TGA. Isto indica que os sítios fracos liberam a base quando a concentração desta é zero na fase fluida, e os sítios fortes correspondem aquele montante de base adsorvida irreversivelmente, comprovando a presença de no mínimo dois sítios de força ácida diferente.

A Figura 5.2 mostra "perturbações" no início do gráfico. Este comportamento em "S" é talvez devido a expansão do volume da n-butilamina quando o líquido é vaporizado na corrente de arraste e devido a mudança de densidade da corrente gasosa contendo a n-butilamina, assim que a corrente passa sobre a amostra. A resposta transiente é resultado da cinética de adsorção, do padrão de fluxo no reator e da dinâmica da balança, como citado por Dean e Dadybujor (1988) em experimentos similares, que também utilizaram uma balança Cahn 2000 para o estudo da desativação de catalisadores de craqueamento por coqueificação.

5.2 Valores calculados

5.2.1 Cálculo da Viscosidade

A viscosidade da mistura calculada pela equação de Wilke (3.1) é de 275 μP .

5.2.2 Cálculo do coeficiente binário de difusão D_{AB}

O coeficiente binário de difusão entre o nitrogênio e a n-butilamina a 1 atm e 200°C foi calculado através da equação de Chapman-Enskog (3.9), obtendo-se o valor de $2,0 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$.

5.2.3 Cálculo do coeficiente de transferência de massa no filme

O valor do coeficiente de transferência de massa no filme, obtido conforme descrito na seção 3.4.4, é de 0,39 m/s. Galíková *et al.* (1998) apresentam para o sistema propilamina/gama-alumina, o valor de 0,05 m/s a 230°C.

5.2.4 Concentrações de saturação e equilíbrio

Conforme citado na seção 3.4.5.2, o valor da concentração de n-butilamina na fase fluida foi calculado a partir da sua pressão de vapor na mistura com nitrogênio, assumindo-se equilíbrio no sistema. As pressões de vapor calculadas pela Equação de Wagner (3.21) e a sua concentração pela lei dos gases ideais (baixa pressão) (3.23) estão apresentadas na Tabela 5.2 para os experimentos realizados.

Tabela 5.2 - Pressões de Vapor na Mistura e Concentração da base no reator

Exp.	Pressão de Vapor (atm)	Concentração da Base (mmol/L)
1	0,03	0,858
2	0,20	5,083
3	0,23	6,067
4	0,28	7,090
5	0,30	7,835
6	0,31	7,970
7	0,37	9,530
8	0,51	13,104

As concentrações no reator, desta forma, variaram, o que permitiu a obtenção de diferentes pontos de equilíbrio para a avaliação da isoterma, como visto na Figura 5.3.

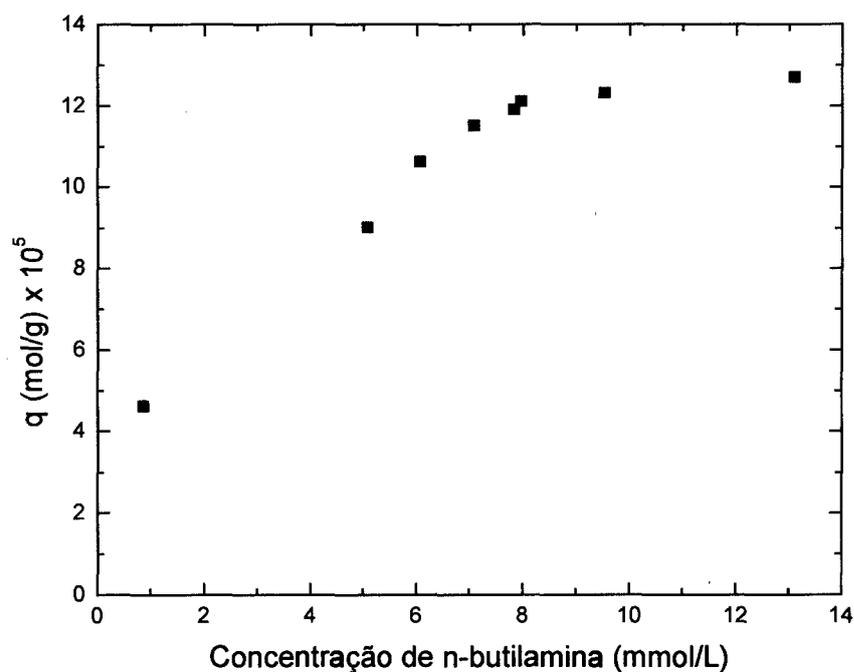


Figura 5.3 - Isoterma de adsorção de n-butilamina em FCC-R . Pontos: dados experimentais a 200°C

5.3 Análises Térmicas

Apresentam-se a seguir os resultados de análises térmicas das amostras saturadas com n-butilamina do catalisador de craqueamento catalítico virgem (FCC-V) e regenerado (FCC-R). As amostras foram preparadas conforme descrito no item 3.5.1 com secagem a 200°C.

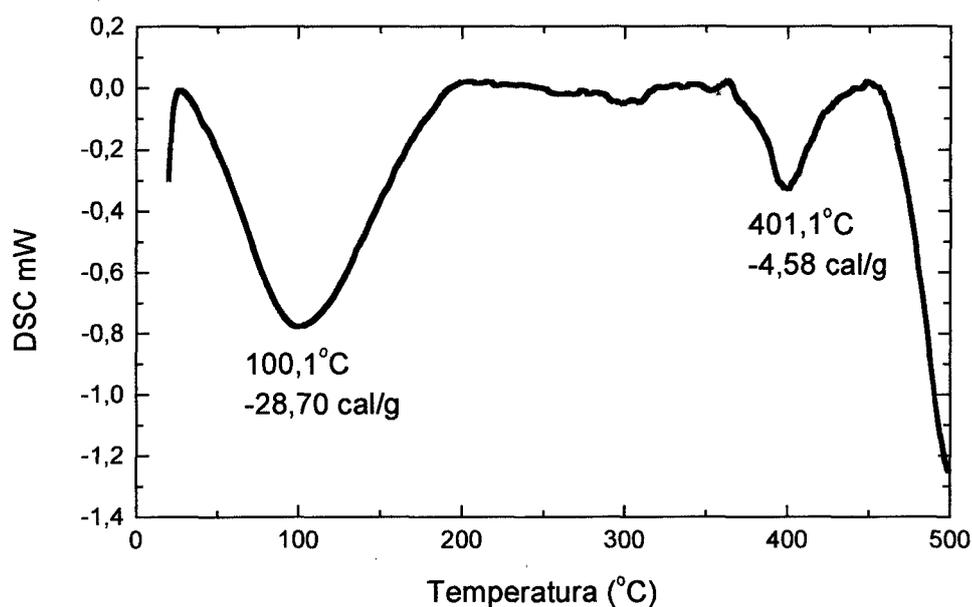


Figura 5.4 - Termograma DSC da amostra FCC-V

Analisando o efeito térmico envolvido na dessorção, observa-se através do DSC da Figura 5.4 dois picos endotérmicos. O calor de 28,7 cal/g para o FCC-V, em 100,1°C deve estar associado ao calor de evaporação da água presente na amostra.

O pico identificado à temperatura de 401,1°C, de 4,58 cal/g revela o calor associado à dessorção de base adsorvida na superfície do catalisador.

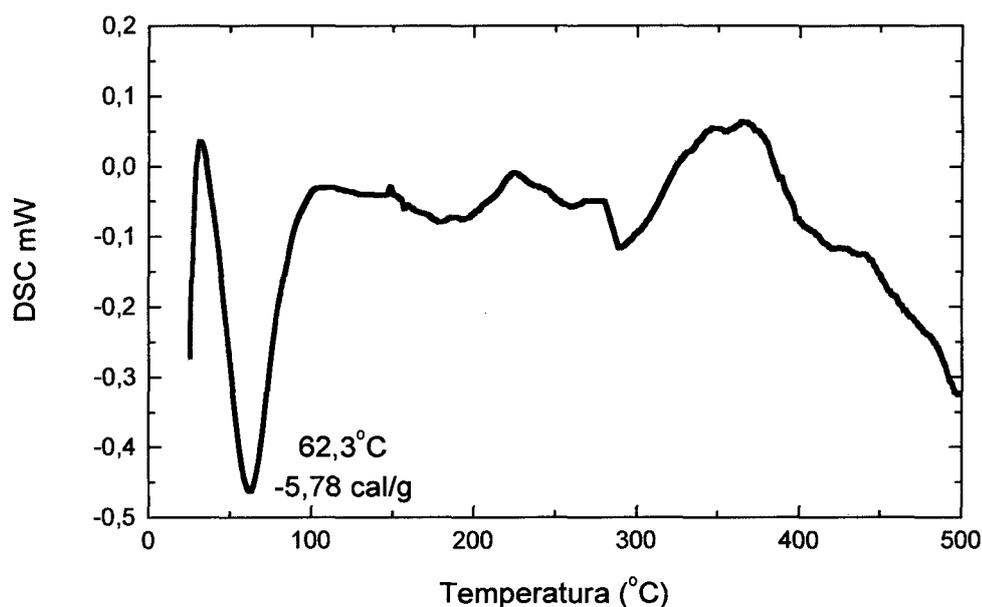


Figura 5.5 - Termograma DSC da amostra FCC-R

A Figura 5.5 apresenta o termograma DSC para a amostra de FCC-R, que revela um único pico endotérmico a 62,3°C, com um valor de 5,78 cal/g relativo provavelmente à perda de umidade da amostra.

A diferença presente entre os termogramas DSC para as amostras FCC-V e FCC-R são notáveis. O processo de regeneração pelo qual a zeólita passa, o processo de queima para que o coque não bloqueie os sítios ativos, altera substancialmente as propriedades da zeólita, visto que o processo de saturação ao qual as duas amostras foram submetidas foi o mesmo.

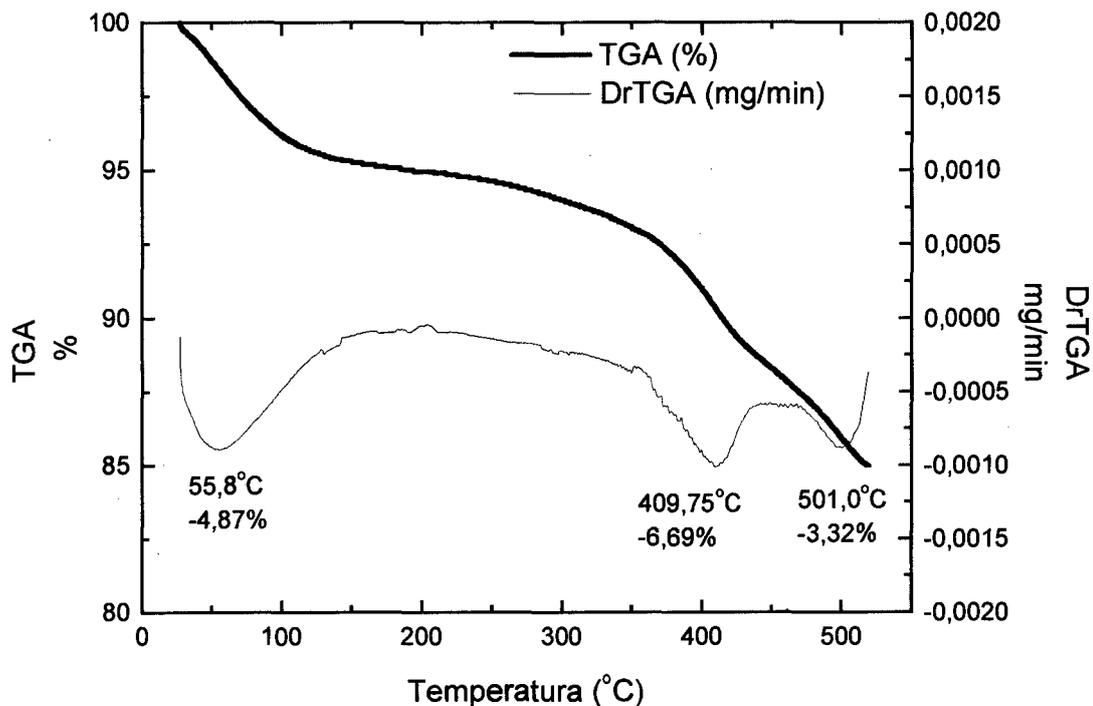


Figura 5.6 - Termograma TGA e DrTGA da amostra de FCC-V

Pelo termograma DrTGA mostrado na Figura 5.6, observa-se um pico a 55,85°C, atribuído à água fisicamente adsorvida sobre a amostra. A perda de umidade representou 4,87% da amostra.

Após a dessorção da água fisicamente adsorvida, o termograma mostra para o FCC-V um segundo e terceiro picos de perda de massa nas temperaturas de 409,7°C e 501,0°C, com um percentual de perda de 6,69% e 3,32%, respectivamente.

Nestes picos, a 409,7°C acontece a dessorção da base de sítios menos ácidos, e a 500°C acontece a perda de uma ligação mais forte entre os sítios e a n-butilamina, ou seja, dos sítios mais fortemente ácidos. Observa-se, desta forma, a heterogeneidade dos sítios presentes na zeólita Y utilizada no experimento, como citado na literatura (Pereira *et al.*, 1992; Aguayo *et al.*, 1994; Aguayo *et al.*, 1990). No entanto, outra explicação possível seria a dessorção mais lenta em alguns poros.

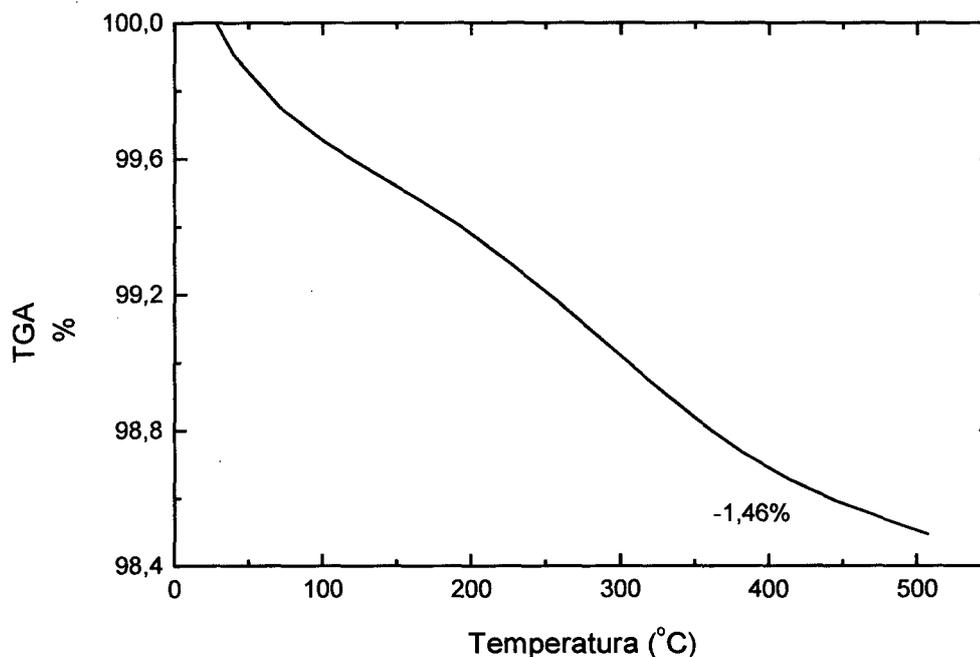


Figura 5.7 - Termograma TGA da amostra de FCC-R

Pelo termograma TGA mostrado na Figura 5.7, observam-se os resultados da perda de massa da amostra de FCC-R saturado com a *n*-butilamina, mediante um aumento de temperatura de 5°C/min, da temperatura ambiente até a temperatura de 520°C. A perda de massa foi mínima, 1,46%, impossibilitando a identificação de algum pico em determinada temperatura.

Novamente, percebe-se a diferença entre os resultados das duas amostras submetidas ao processo de termogravimetria. A utilização do catalisador no processo de craqueamento e posterior regeneração diminui a atividade dos sítios para a adsorção da base, de acordo com o resultado apresentado. Porém através das curvas de adsorção que foram anteriormente apresentadas para o FCC-R, ainda tem-se sítios ativos com diferentes forças ácidas.

Vedova (1996) observa que o catalisador de FCC, mesmo depois da regeneração mostra um nível extremamente baixo de acidez total, se comparado à amostra virgem. Isto ocorre devido ao catalisador regenerado conter ainda um teor elevado de carbono, que é necessário para manter o

balanço térmico da unidade de FCC. O processo de regeneração industrial do catalisador de FCC não recompõe sua acidez total, devido também a não total queima do coque, apresentando para o catalisador FCC-R valores muito baixos de acidez total. Isto reflete-se na análise de TGA da amostra, que perde pouquíssima massa, tornando difícil a identificação de algum pico de dessorção da base adsorvida.

5.4 Modelos Matemáticos

Nesta seção são apresentados os resultados obtidos com a aplicação do modelo matemático proposto no Capítulo 4 às curvas experimentais da isoterma e às curvas de adsorção e dessorção. Com base nos dados experimentais, via minimização de uma função objetivo composta pelo somatório do quadrado dos desvios, pretende-se determinar a isoterma de equilíbrio e as curvas de adsorção/dessorção.

5.4.1 Isoterma de equilíbrio de Langmuir

O modelo de Langmuir modificado, conforme proposto no capítulo anterior, além de ajustar bem os dados experimentais, explica o fato de que parte da amina é adsorvida fortemente, enquanto outra parte podia ser facilmente removida pelo gás inerte de arraste, mesmo sem aquecimento, como indicam os resultados obtidos por Galík *et al.* (1999). Utilizando-se dos pontos apresentados no trabalho destes pesquisadores pode-se comprovar a necessidade de considerar-se dois tipos de sítios, para uma boa representação dos pontos experimentais pela isoterma de Langmuir, como pode ser visualizado na Figura 5.8. Quatro são os parâmetros da isoterma: K_{L1} e K_{L2} , constantes da isoterma em L/mol, e C_1 e C_2 , concentração total dos sítios de tipo 1 e tipo 2 em mol/g, respectivamente (Equação 4.1).

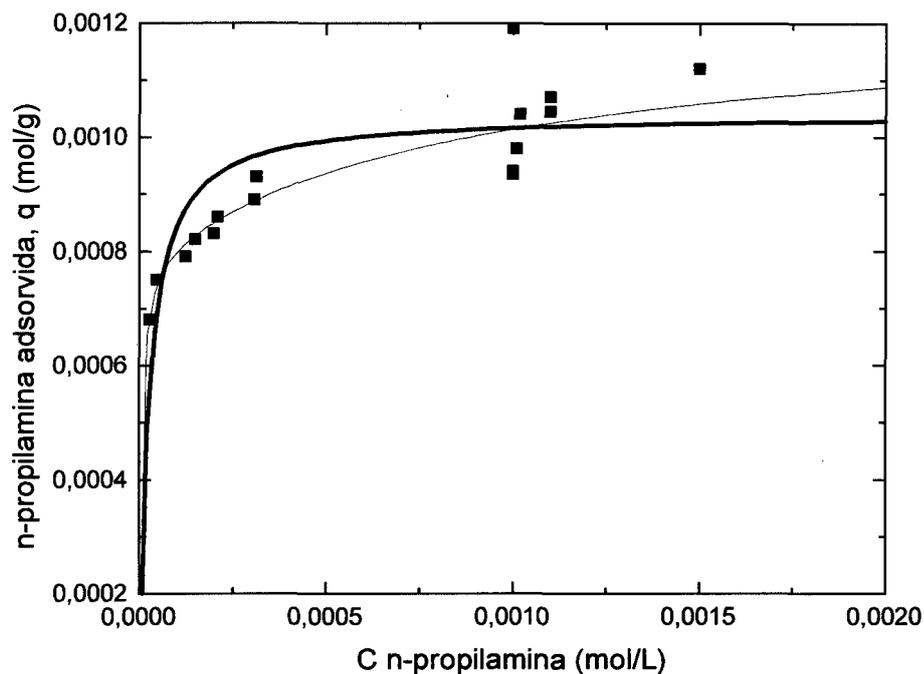


Figura 5.8 – Isotherma de adsorção de propilamina em γ -alumina. Pontos: dados experimentais de Galík *et al.* (1999). Linhas: ajuste de acordo com a isoterma de Langmuir considerando-se superfície homogênea (—) e heterogênea (—)

Em vista do melhor ajuste obtido com a aplicação da isoterma de Langmuir considerando a superfície heterogênea em relação aos pontos experimentais de Galík *et al.* (1999) como visto na Figura 5.8, optou-se pela isoterma para superfície heterogênea (Equação 4.1) também para o sistema de adsorção de n-butilamina em FCC-R.

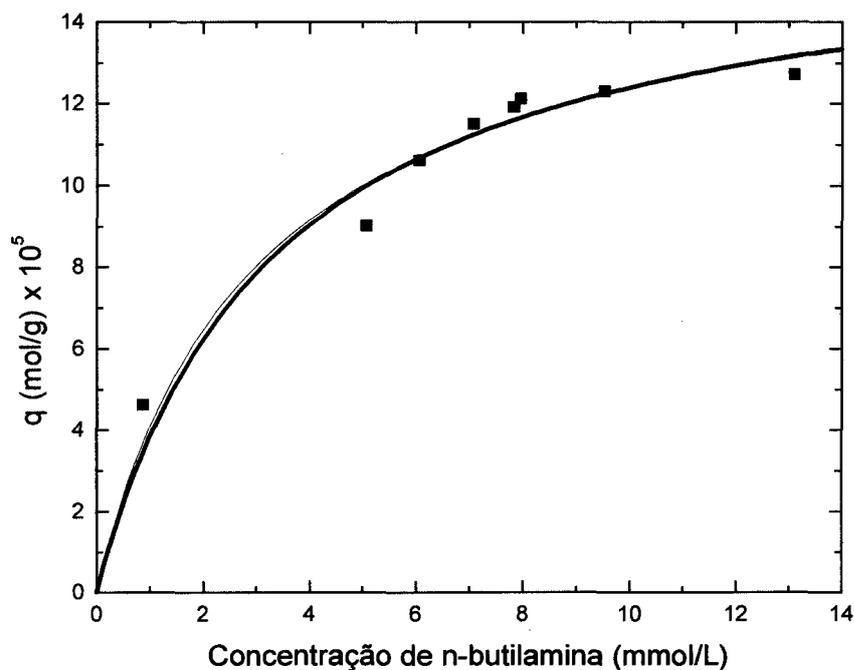


Figura 5.9 – Isotherma de adsorção de n-butilamina em FCC-R . Pontos: dados experimentais. Linhas: ajuste de acordo com a isoterma de Langmuir, para superfície homogênea (—) superfície e heterogênea (—)

Na Figura 5.9, consta o ajuste do modelo de Langmuir aos pontos experimentais. Foram utilizados dois modelos de Langmuir: o que considera a superfície homogênea, e a que considera a superfície heterogênea, com dois tipos de sítios.

Constata-se que através da isoterma de Langmuir para superfície homogênea, ou seja, tendo como parâmetros, a constante da isoterma e a concentração total de sítios, já é possível representar bem os pontos obtidos. Contudo, a aplicação de Langmuir para dois tipos de sítios, torna-se necessária para explicar o fato de que parte da base não desdorra após cessar o seu fornecimento.

Os parâmetros obtidos do ajuste das duas isotermas aos pontos experimentais são mostrados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 - Parâmetros Obtidos da Isoterma de Langmuir

Parâmetro	Homogêneo	Heterogêneo
K_{L1} (L/mol)	302	142
C_1 (mol/g)	$1,65 \times 10^{-4}$	$4,4 \times 10^{-5}$
K_{L2} (L/mol)	--	411
C_2 (mol/g)	--	$12,1 \times 10^{-5}$

5.4.2 Modelos de Adsorção

5.4.2.1 Modelos cinéticos

A seguir apresentam-se os resultados das simulações para o modelo cinético apresentado no Capítulo 4, considerando-se apenas um tipo de sítio, ou seja, a superfície homogênea, e para uma superfície que seja constituída por dois tipos de sítios.

5.4.2.1.1 Modelo cinético para superfície homogênea

As curvas mostram os pontos experimentais obtidos para diferentes concentrações. Para o ajuste dos parâmetros k_1 e k_{b1} do modelo foi necessário o uso do parâmetro C_1 da isoterma para superfície homogênea, obtido conforme a Equação (4.1). O modelo representado pelas equações (4.10) e (4.11), considerando um tipo de de sítio, é o que consta na Figura 5.10.

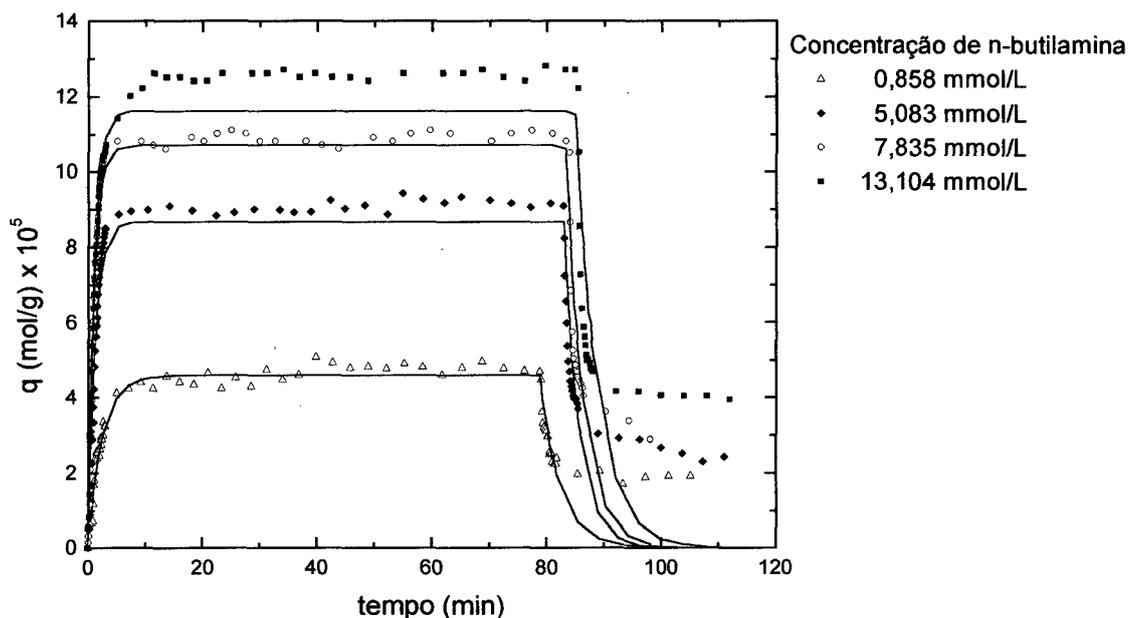


Figura 5.10 – Adsorção e dessorção de n-butilamina em FCC-R a 200°C. Pontos: dados experimentais na concentração da base na fase fluida indicada. Linhas: ajuste com o modelo cinético para um tipo de sítio, equações (4.10) e (4.11).

A Tabela 5.4 mostra os parâmetros otimizados do modelo.

Tabela 5.4 - Parâmetros obtidos do ajuste do modelo cinético para superfície homogênea

Parâmetro	Valor
k_1	1,365
k_{b1}	0,005

Pode-se notar na Figura 5.10 que a consideração de apenas um sítio é falha e não consegue representar a fase de dessorção do processo. Para todos os casos, ou seja, todos os valores de concentração da base, o valor final da concentração na fase sólida é igual a zero, o que não ocorre experimentalmente, devido a uma percentagem de sítios ligar-se mais fortemente à n-butilamina.

5.4.2.1.2 Modelo cinético para superfície com 2 sítios

As equações (4.13) e (4.14) propostas por Galík *et al.* (1999) foram aplicadas ao ajuste das curvas de adsorção e dessorção, como visto na Figura 5.11.

Um superfície heterogênea composta por 2 tipos de sítios foi considerada.

Através de uma rotina de otimização dos mínimos quadrados, os parâmetros foram ajustados, o que possibilitou a representação das curvas. Quatro são os parâmetros do modelo relacionados a taxa de adsorção: k_1 , k_{b1} , k_2 e k_{b2} , que consistem nas constantes de velocidade de adsorção e dessorção para os dois tipos de sítios, sendo que três são os parâmetros ajustáveis, k_1 , k_{b1} e k_2 ; k_{b2} é considerado igual a zero, visto que os sítios de força ácida mais forte não dessorvem a base. Outros dois parâmetros de concentração de sítios, C_1 e C_2 , também foram ajustados.

$$C_{AS}(t) = \sum_{i=1}^n \frac{k_i C_A C_i}{k_i C_A + k_{bi}} \left[1 - e^{-(k_i C_A + k_{bi})t} \right] \quad (4.13)$$

$$C_{AS}(t) = \sum_{i=1}^n C_{ASi}(t_s) e^{-k_{bi}(t-t_s)} \quad (4.14)$$

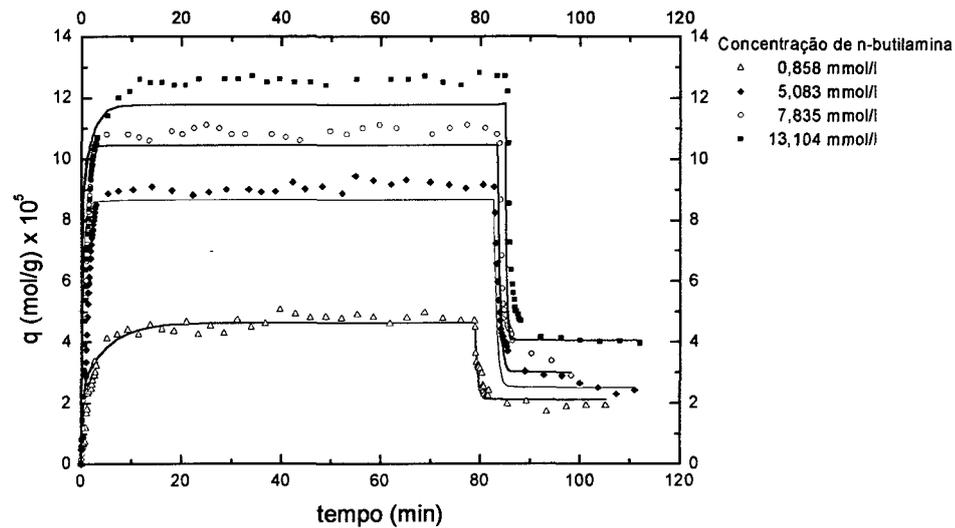


Figura 5.11 - Adsorção e dessorção de n-butilamina em FCC-R a 200°C.
Pontos: dados experimentais na concentração da base na fase fluida indicada.
Linhas: ajuste com o modelo cinético para dois tipos de sítios , Equações (4.13)
e (4.14)

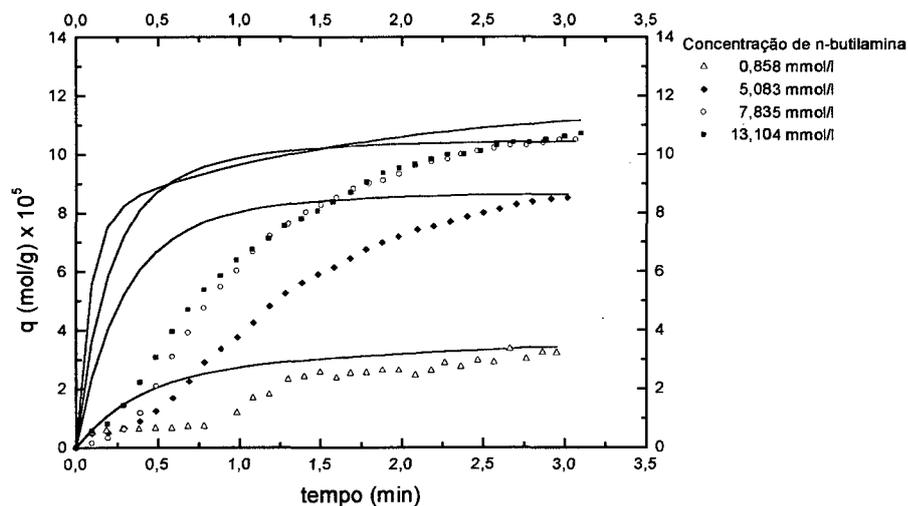


Figura 5.12 - Etapa inicial da adsorção de n-butilamina em FCC-R a 200°C.
Pontos: dados experimentais na concentração da base na fase fluida indicada.
Linhas: ajuste com o modelo cinético para dois tipos de sítios , Equação (4.13)

A Figura 5.12 apresenta o ajuste do modelo na fase inicial do processo. O primeiro minuto da fase inicial não fica bem representada pelo modelo,
Estudos de equilíbrio e cinética de adsorção de n-butilamina em catalisador FCC baseado em zeólita USY

devido a características da dinâmica do sistema onde são coletados os pontos experimentais. A balança microgravimétrica tem grande sensibilidade, e pequenas perturbações como abertura e fechamento de válvulas no sistema podem interferir nos dados. A influência do tempo morto pode ter resultado comportamento em “S” que não pode ser representado por este modelo.

A Tabela 5.5 lista todos os parâmetros obtidos na otimização, que consistem nas constantes de velocidade de adsorção e dessorção e concentrações dos dois tipos de sítios.

O modelo reproduz satisfatoriamente bem as etapa de adsorção e dessorção, porém não é capaz de reproduzir a etapa transiente da adsorção, o que pode ser devido à influência de um mecanismo de resistência à transferência de massa no sistema, o que geraria um perfil de concentração na partícula não considerado neste modelo.

Tabela 5.5 - Parâmetros obtidos do ajuste do modelo cinético para superfície com dois sítios

C_A (mmol/L)	0,858	5,08	7,84	13,1
k_1 (L/mol.s)	15,8	7,3	7,5	9,09
k_{b1} (1/s)	$3,1 \times 10^{-2}$	$3,0 \times 10^{-2}$	$3,6 \times 10^{-2}$	$7,78 \times 10^{-2}$
k_2 (L/mol.s)	3,7	5,04	3,6	0,76
C_1 (mol/g)	$0,83 \times 10^{-4}$	$1,13 \times 10^{-4}$	$1,2 \times 10^{-4}$	$1,3 \times 10^{-4}$
C_2 (mol/g)	$0,21 \times 10^{-4}$	$0,25 \times 10^{-4}$	$0,3 \times 10^{-4}$	$0,4 \times 10^{-4}$

O parâmetro relativo à adsorção no sítio do tipo 1 permaneceu na mesma faixa de grandeza, como os demais parâmetros, com exceção de C_1 que para 0,858 mmol/L teve um desvio e k_2 , que indicou uma diferença para 13,1 mmol/L.

Os valores têm uma diferença entre eles, o que não poderia acontecer, visto que os parâmetros de velocidade e concentração de sítios só são dependentes da temperatura na qual é realizado o experimento. Estas diferenças são atribuídas aos erros experimentais, mas principalmente ao fato de que o modelo cinético puro não considera fenômenos de transferência de massa que são, como indica a Figura 5.12, significativos neste processo.

5.4.2.2 Modelos considerando a transferência de massa

5.4.2.2.1 Modelo LDF com cinética de adsorção

As equações obtidas na seção 4.4.3 para o modelo LDF com cinética de adsorção são agora simuladas e apresentadas na Figura 5.13.

O perfil é obtido pela solução de (4.37), sendo o termo de adsorção dado por (4.32).

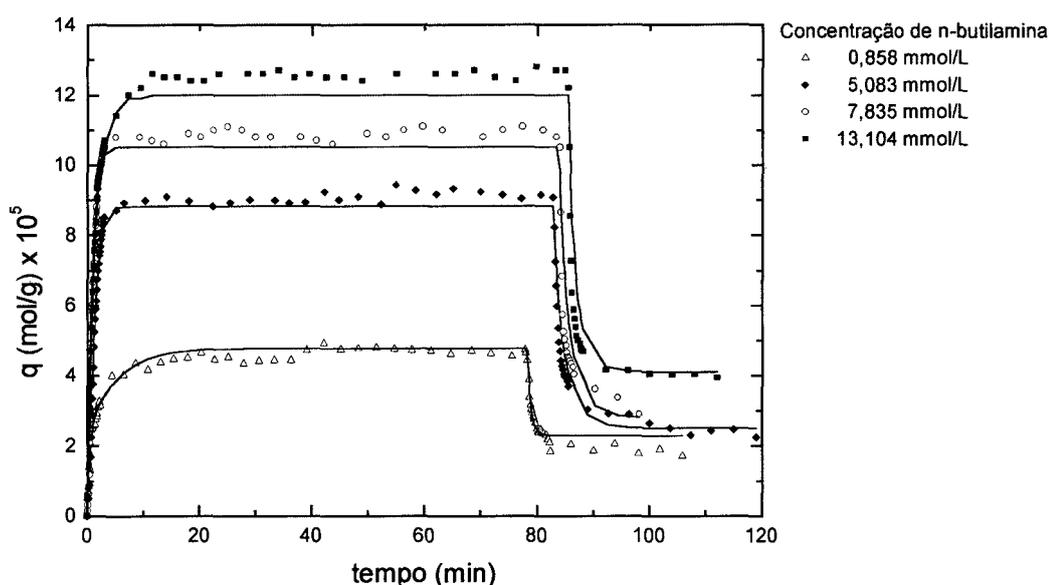


Figura 5.13 - Adsorção e dessorção de n-butilamina em FCC-R a 200°C. Pontos: dados experimentais na concentração da base na fase fluida indicada. Linhas: ajuste com o modelo LDF com cinética de adsorção para dois tipos de sítios sem interação, Equações (4.37) e (4.32)

Na Figura 5.13 observa-se que a adsorção na etapa de equilíbrio fica bem representada como no modelo anterior, mas na Figura 5.14 observa-se o início da adsorção da n-butilamina na amostra de FCC-R, e a inclusão da resistência à transferência de massa, através do modelo LDF, conforme Equação (4.37) melhora consideravelmente a representação das curvas experimentais na fase inicial do processo.

A Figura 5.13 mostra que a fase de dessorção é melhor representada devido à consideração neste momento da difusão da base no interior da partícula de FCC-R.

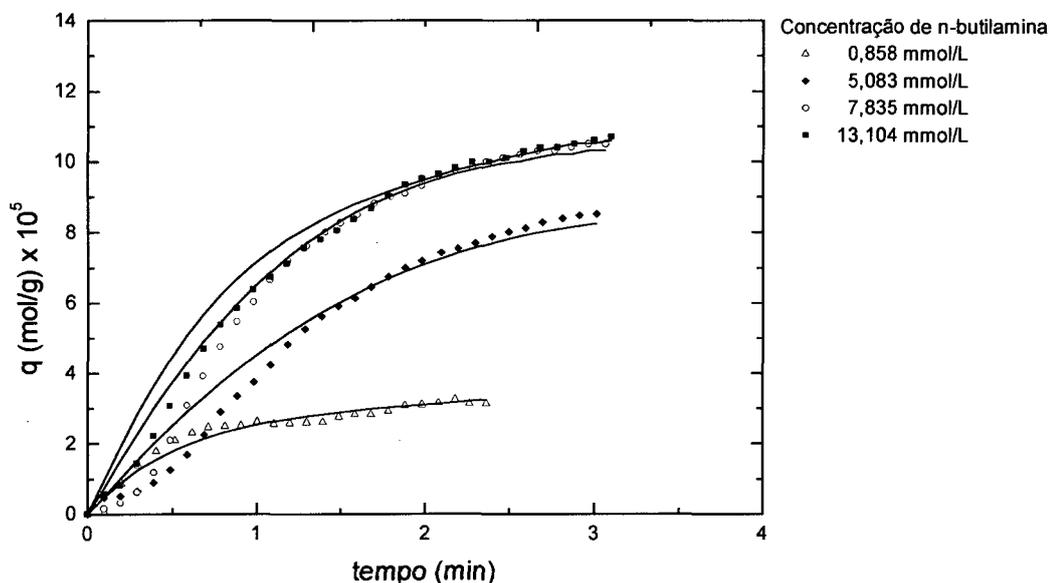


Figura 5.14 – Fase inicial da adsorção de n-butilamina em FCC-R a 200°C. Pontos: dados experimentais na concentração da base na fase fluida indicada. Linhas: ajuste com o modelo LDF com cinética de adsorção para dois tipos de sítios sem interação, Equações (4.37) e (4.32)

Na Tabela 5.6 apresenta-se os parâmetros atingidos para o modelo LDF com adsorção em dois tipos de sítios, onde um dos sítios não permite a dessorção da n-butilamina adsorvida.

Tabela 5.6 - Parâmetros obtidos do ajuste do modelo LDF com cinética de adsorção

C_A (mmol/L)	0,858	5,08	7,84	13,1	Média
k_1 (L.mol.s)	15,8	7,3	7,5	9,09	8,0
k_{b1} (1/s)	$3,1 \times 10^{-2}$	$3,0 \times 10^{-2}$	$3,6 \times 10^{-2}$	$7,78 \times 10^{-2}$	$4,371 \times 10^{-2}$
k_2 (L.mol.s)	3,7	5,04	3,6	0,76	3,5
C_1 (mol/g)	$0,83 \times 10^{-4}$	$1,13 \times 10^{-4}$	$1,2 \times 10^{-4}$	$1,3 \times 10^{-4}$	$1,22 \times 10^{-4}$
C_2 (mol/g)	$0,21 \times 10^{-4}$	$0,25 \times 10^{-4}$	$0,3 \times 10^{-4}$	$0,4 \times 10^{-4}$	$0,29 \times 10^{-4}$
D_{ef} (m ² /s)	$0,83 \times 10^{-7}$	$0,048 \times 10^{-7}$	$0,047 \times 10^{-7}$	$0,035 \times 10^{-7}$	$0,435 \times 10^{-8}$

Utilizando a média dos parâmetros apresentada na Tabela 5.6 tem-se as curvas representadas na Figura 5.15.

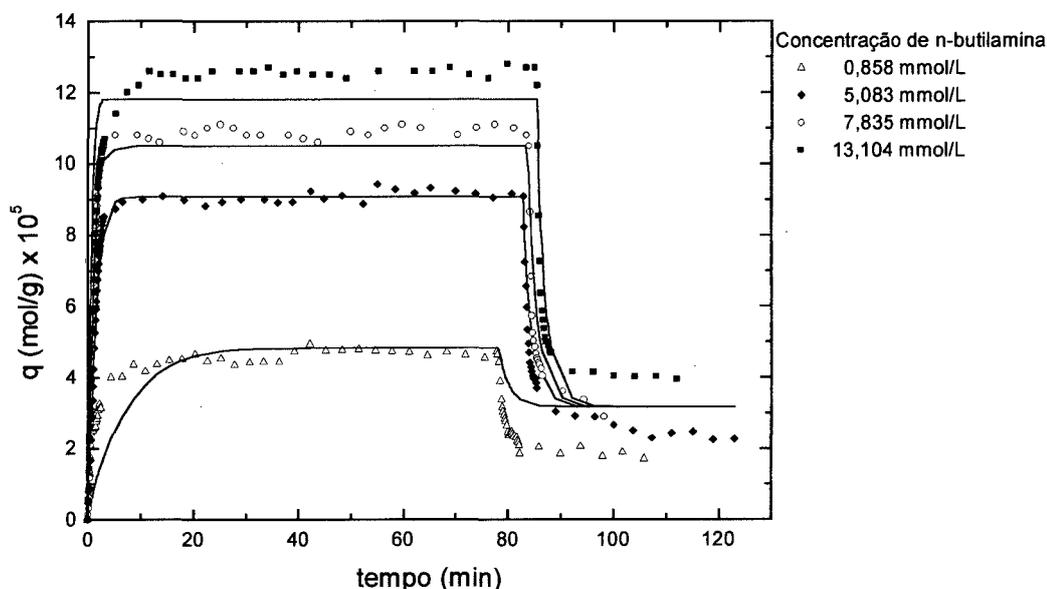


Figura 5.15 - Adsorção e dessorção de n-butilamina em FCC-R a 200°C. Pontos: dados experimentais na concentração da base na fase fluida indicada. Linhas: ajuste com a média obtida dos parâmetros do modelo LDF com cinética de adsorção para dois tipos de sítios sem interação, Equações (4.37) e (4.32)

Utilizando o valor médio dos parâmetros a etapa de adsorção mantém-se bem prevista pelo modelo, apenas com deficiências no início do experimento de concentração mais baixa e não prevê o patamar de equilíbrio do experimento de mais alta concentração. A maior deficiência consiste na

falha da previsão dos patamares atingidos após a dessorção da base. O modelo não é capaz de representar esta etapa para os mesmos valores de concentração dos tipos de sítios.

O mesmo valor para C_1 e C_2 exige que uma mesma quantidade de base fique adsorvida depois da dessorção parcial, não importando a concentração da fase fluida na etapa de adsorção, o que não acontece experimentalmente.

Na Figura 5.16 tem-se as concentrações de sítios forte e fracos para cada experimento.

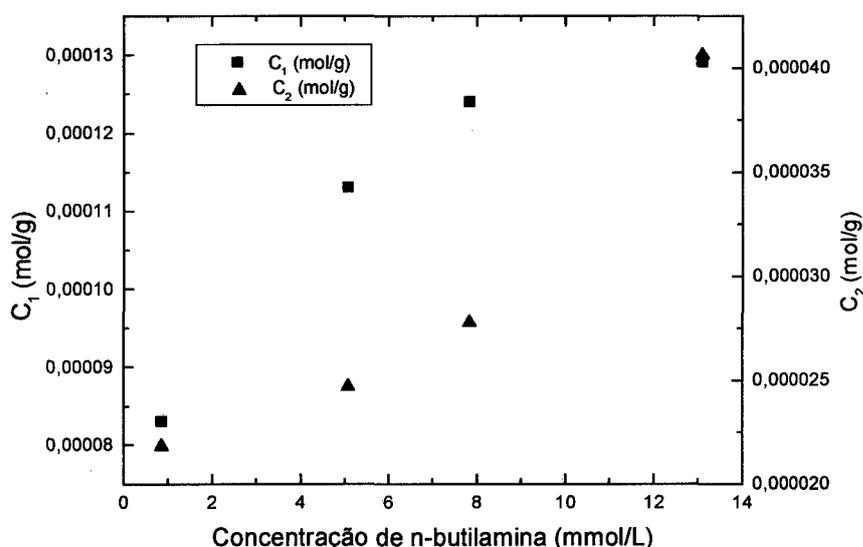


Figura 5.16 – Concentrações de sítios fracos e fortes obtidas nos experimentos de adsorção e dessorção de n-butilamina em FCC-R a 200°C.

A Figura 5.16 mostra um aumento da concentração dos sítios com o aumento da concentração, ou seja, um maior número de sítios é atingido com o aumento da concentração da n-butilamina na fase fluida. Como no equilíbrio a representação é feita pela isoterma, que mostra o aumento da quantidade adsorvida com a concentração na fase *bulk*.

As constantes de adsorção e dessorção estão graficadas na Figura 5.17 para cada concentração.

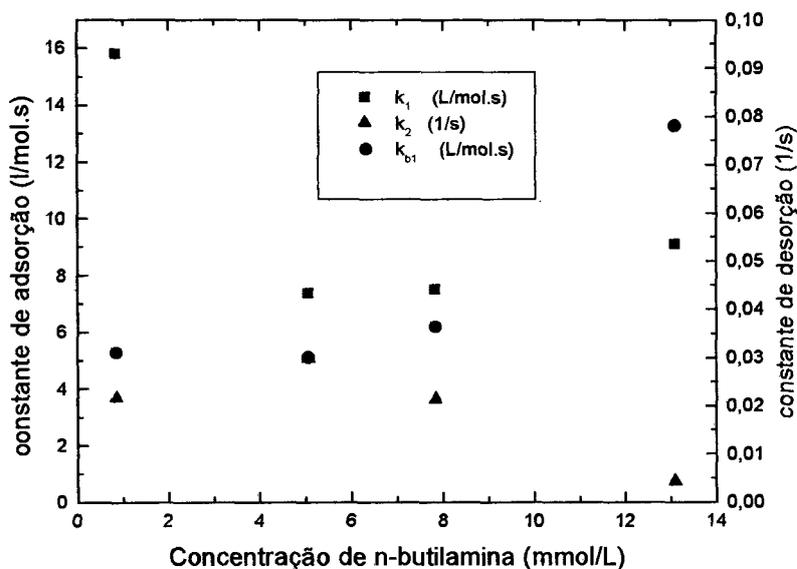


Figura 5.17 – Constantes cinéticas de adsorção e dessorção obtidas nos experimentos de adsorção e dessorção de n-butilamina em FCC-R a 200°C.

Observa-se uma tendência de aumento das constantes cinéticas de adsorção e dessorção relacionadas ao sítio do tipo 1 e diminuição da constante de adsorção do sítio tipo 2.

Considerando no modelo k_1 , k_{b1} e k_2 , constantes puramente cinéticas, o valor por elas apresentados deveriam ser iguais, visto que sua dependência é estritamente em relação à temperatura, que manteve-se constante nos experimentos. As constantes ficaram dispersas como também aconteceu com os dados de equilíbrio.

Na Figura 5.18 tem-se o gráfico com a difusividade efetiva obtida para cada concentração utilizada nos experimentos.

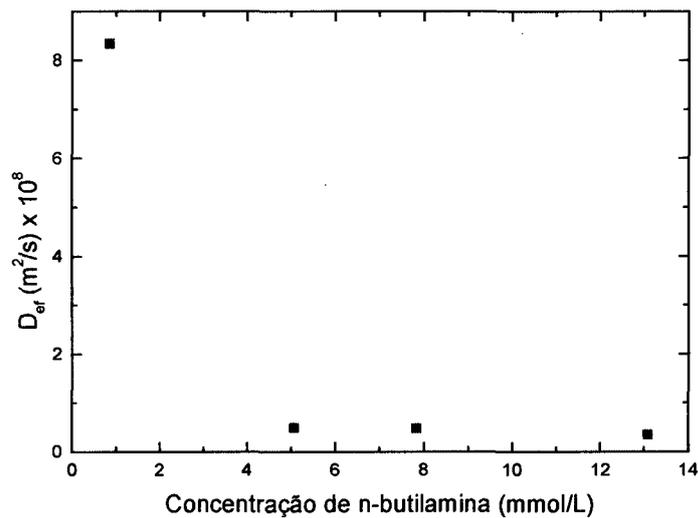


Figura 5.18 – Difusividades obtidas nos experimentos de adsorção e dessorção de n-butilamina em FCC-R a 200°C.

Observa-se que o experimento referente a concentração mais baixa teve uma difusividade dispersa das demais obtidas, este experimento fica mais suscetível aos ruídos experimentais.

5.4.2.2.2 Modelo LDF com cinética de adsorção e interação entre os sítios

O mecanismo de adsorção considerado na seção (4.4.4), LDF com cinética de adsorção e interação, conduz à descrição do modelo através das equações diferenciais ordinárias (4.40), (4.41) e (4.42) para o termo de adsorção:

$$\frac{d\bar{C}_{AS1}}{dt} = k_1 \bar{C}_{Ap} \bar{C}_{S1} - k_{d1} \bar{C}_{AS1} - k_3 \bar{C}_{AS1} \bar{C}_{S2} + k_{b3} \bar{C}_{S1AS2} \quad (4.40)$$

$$\frac{d\bar{C}_{AS2}}{dt} = k_2 \bar{C}_{Ap} \bar{C}_{S2} - k_{b2} \bar{C}_{AS2} \quad (4.41)$$

$$\frac{d\bar{C}_{S1AS2}}{dt} = k_3 \bar{C}_{AS1} \bar{C}_{S2} - k_{b3} \bar{C}_{S1AS2} \quad (4.42)$$

A Equação (4.59) que descreve a média das concentrações no interior das partículas por LDF é;

$$\frac{\partial \bar{C}_{Ap}}{\partial t} = \frac{K_P}{\varepsilon_p} (C_A - \bar{C}_{Ap}) - \frac{\rho_s}{\varepsilon_p} \sum_{i=1}^3 \frac{\partial \bar{C}_{ASi}}{\partial t} \quad (4.45)$$

O modelo representado pela solução das quatro equações ajusta-se aos pontos experimentais, conforme pode ser visto na Figura 5.19.

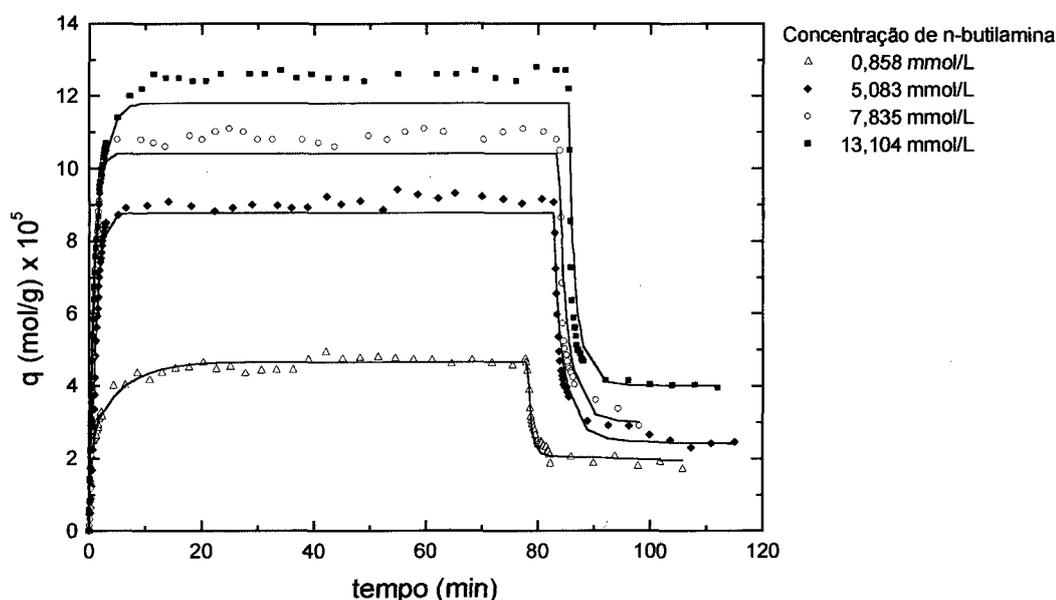


Figura 5.19 - Ajuste dos pontos experimentais através do modelo LDF com interação.

Considerando os parâmetros relativos às concentrações de sítios e à difusividade efetiva obtidos no modelo do item 5.4.2.2.1, foram otimizados seis parâmetros. Os parâmetros cinéticos de adsorção e dessorção estão relacionados na Tabela 5.7.

Tabela 5.7 – Parâmetros obtidos do modelo LDF com cinética de adsorção e interação

C_A (mmol/L)	0,858	5,08	7,84	13,1
k_1 (L.mol/s)	14,46	10,76	14,00	12,12
k_{b1} (1/s)	0,0273	0,044	0,067	0,10
k_2 (L.mol/s)	3,53	4,18	3,09	0,67
k_{b2} (1/s)	$0,39 \times 10^{-4}$	$0,25 \times 10^{-4}$	$0,25 \times 10^{-5}$	$3,99 \times 10^{-15}$
k_3 (L.mol/s)	$1,8 \times 10^{-19}$	$2,1 \times 10^{-6}$	$2,1 \times 10^{-6}$	$2,2 \times 10^{-6}$
k_{b3} (1/s)	0,0764	0,0764	0,0764	0,0764

O modelo consegue representar ambas as etapas do processo, a adsorção e a dessorção. A inclusão de mais dois parâmetros k_3 e k_{b3} , relacionados ao mecanismo de interação existente, consideram o rearranjo das moléculas adsorvidas e ocupação dos sítios do tipo 2 livres de uma maneira diferente. Contudo a diferença entre os parâmetros indica que o modelo aplicado deve ser associado a algum outro fenômeno. Analisando o modelo no qual a concentração é igual a 5,08 mmol/L, nota-se que neste modelo não é necessária a consideração de que um dos sítios nada dessorve, como foi feito no modelo anterior. Existe uma taxa de dessorção dos dois tipos de sítios, mas isto não impede de que o equilíbrio de dessorção previsto pelo modelo atinja o valor experimental.

5.4.2.2.3 Modelo de difusão no poro com equilíbrio de adsorção

A resolução do modelo de equilíbrio com difusão no poro, apresentado pelas equações (4.51), (4.52) e (4.53) desenvolvidas na seção 4.5.2, resultam no comportamento ilustrado na Figura 5.13, para os experimentos realizados com diferentes temperaturas no saturador, sendo as concentrações indicadas na legenda.

Observa-se que a fase de adsorção é bem representada. O coeficiente k_f utilizado para convecção no filme foi de 0,3 m/s, conforme obtido pela correlação de Frössling (Fogler, 1999).

A grande sensibilidade à difusividade efetiva indica que o modelo é controlado pela transferência de massa no interior da partícula. A difusividade efetiva média encontrada através de ajuste foi de $1,53 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$. Na Tabela 5.8 pode-se encontrar os valores para cada curva. O valor obtido está de acordo com o reportado pela literatura (Eic *et al.* (1988), Loos *et al.* (2000)). O modelo de equilíbrio não consegue representar a etapa de dessorção, por isso não é apresentado nas curvas da Figura 5.20. A consideração de uma isoterma de dessorção como desenvolvido por Jayasundera e Torrents (1997) contribuiria neste modelo.

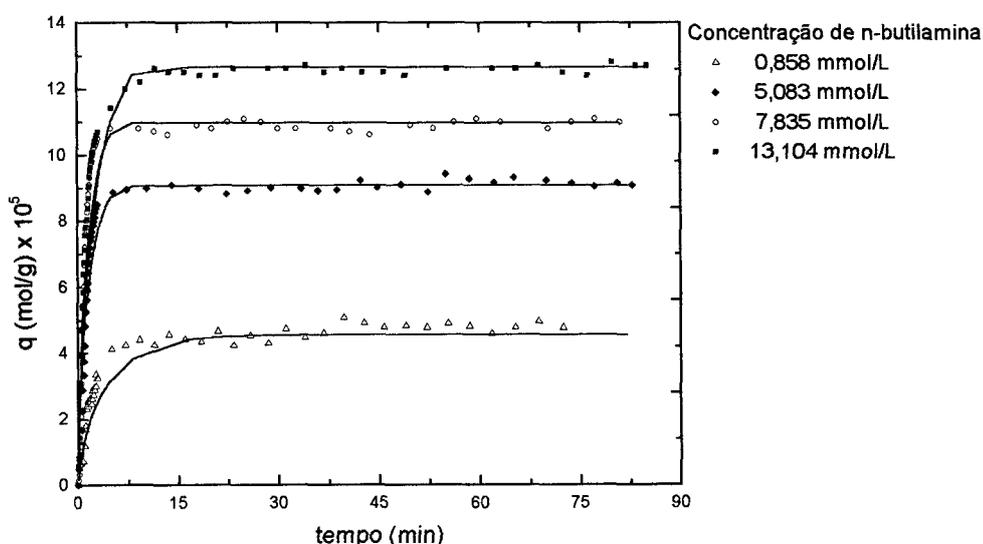


Figura 5.20 - Adsorção de n-butilamina em FCC-R a 200°C. Pontos: dados experimentais na concentração da base na fase fluida indicada. Linhas: ajuste com o modelo de difusão no poro com equilíbrio de adsorção, Equação (4.51)

Tabela 5.8 - Difusividade efetiva obtida para as curvas

Concentração (mmol/L)	$D_{ef} (m^2/s) \times 10^{10}$
0,858	2,50
5,083	1,91
7,835	1,10
13,104	0,63

As difusões obtidas são diferentes das obtidas quando modelos cinéticos foram simulados, conforme indicadas na Tabela 5.6. A variação da difusividade efetiva com a concentração pode ser um indício de contribuição de difusão superficial no sistema.

6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Este estudo envolveu a investigação da cinética e equilíbrio de adsorção de uma base nitrogenada, n-butilamina, em catalisador utilizado industrialmente em unidade de craqueamento catalítico.

A conclusão do estudo é que a isoterma de Langmuir fornece uma boa predição da adsorção de n-butilamina em catalisador regenerado, mesmo a isoterma de Langmuir considerando-se a superfície catalítica homogênea. No entanto, os pontos experimentais das curvas de adsorção e dessorção apresentam a presença de dois tipos de sítios, considerados neste trabalho como fortes, que não dessorvem a n-butilamina, e fracos, que dessorvem a n-butilamina quando a concentração desta na fase fluida é igual a zero, de acordo com a proposta de Vedova (1996).

O modelo aplicado, no qual é assumida uma superfície homogênea em que todos os sítios apresentam a mesma força ácida, falha na fase de dessorção da n-butilamina nas curvas de massa *versus* tempo. A simulação do modelo que consiste no balanço de massa em dois tipos de sítios representa razoavelmente bem o ciclo de adsorção-dessorção, sendo deficiente no início da adsorção e nos instantes iniciais de dessorção, onde tem-se influência da transferência de massa no sistema. Esta deficiência foi reduzida com a adição da consideração de que há resistência à transferência de massa; sendo assim,

a difusividade é mais um parâmetro ajustável, junto das constantes de velocidade e concentração de sítios.

O modelo de força motriz linear (LDF) com cinética de adsorção com ou sem interação descreve bem o transiente das etapas de adsorção e dessorção.

As diferenças encontradas no valor de saturação, crescentes com a concentração de alimentação sugerem a existência de um ou mais fenômenos físicos não descritos no modelo.

A abordagem de equilíbrio de adsorção foi aplicada apenas à fase de adsorção, não sendo possível a sua utilização para prever o comportamento de dessorção da *n*-butilamina da amostra de FCC-R.

A natureza ácida diferenciada dos sítios ativos do catalisador foi mais uma vez comprovada através das análises gravimétricas e térmicas. Como foi utilizada apenas uma base nitrogenada nos experimentos a comprovação de dois tipos de sítios foi confirmada. Na análise gravimétrica isto é analisado no contexto de que os sítios fracos dessorvem a base quando sua concentração é igual a zero, e os sítios fortes adsorvem a base irreversivelmente, a 200°C.

A obtenção de mais pontos experimentais de equilíbrio e de cinética para amostras de catalisador virgem no sistema microgravimétrico torna necessária a melhoria do equipamento como um todo, como a adição de controladores mais robustos para controle da temperatura dos saturadores, visto que atualmente, com o banho e o material de vidro utilizado como saturador, os vazamentos e contaminação da base tornam-se mais frequentes. Como a tensão na rede elétrica varia muito, um filtro de tensão reduziria parte dos ruídos constantes na aquisição de dados.

A utilização de outras bases, com diferente força e tamanhos moleculares, como a amônia, e a mistura delas para estudar o comportamento da adsorção multicomponente e conseqüentemente investigar o catalisador através de modelos mais complexos que considerem a interação molecular. E estudos a temperaturas mais elevadas, com condições experimentais mais próximas de condições experimentais do craqueamento deveriam ser realizadas para dar a oportunidade ao desenvolvimento de modelos de

envenenamento que possam ser incorporados ao modelo da reação de craqueamento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADAMCZYK, Z.; PETLICKI, J. Adsorption and Desorption Kinetics of Molecules and Colloidal Particles. *Journal of Colloidal and Interface Science*, 1987, 118, 20-49.
- AGUAYO, A. T.; GAYUBO, A. G.; EREÑA, J.; OLAZAR, M.; ARANDES, J. M.; BILBAO, J. Isotherms of Chemical Adsorption on Solid Catalysts for Acidity Measurement. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 1994, 60, 141-146.
- AGUAYO, A. T.; ARANDES, J. M.; OLAZAR, M.; BILBAO, J. Study of Temperature-Programmed Desorption of tert-Butylamine to Measure the Surface Acidity of Solid Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1990, 29, 1621-1626.
- AHMED, A.; KERSHENBAUM, L. S.; CHADWICK, D., Adsorption of Thiophene on Nickel/Alumina Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1990, 29, 150-156.
- AHMED, K., *The Mechanism and Kinetics of Thiophene Adsorption on Nickel at Ambient Temperatures and Pressures*, PhD Dissertation, Imperial College of Science and Technology, London, 1987.
- ALERASOOL, S.; DOOLIN, P.K.; HOFFMAN, J.F. Matrix Acidity Determination – a Bench-Scale Method for Predicting Resid Cracking of FCC catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1995, 34, 434-439.

- ARAÚJO, A.; MEDEIROS, J.F. 1º Encontro Brasileiro de Adsorção, Fortaleza, 3-5 julho 1996.
- AROCHA, M. A.; JACKMAN, A. P.; MCCOY, B. J., Adsorption Kinetics of Toluene on Soil Agglomerates: Soil as a Biporous Sorbent. *Environ. Sci. Technol.*, 1996, 30, 1500-1507.
- AUROUX, A., *Les Techniques Physiques d'Étude des Catalyseurs*, Éditions Technip, Paris, 1988.
- BARRER, R. M. Sorption in Porous Crystals: Equilibria and Their Interpretation. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 1981, 31, 71-85.
- BUTT, J. B.; PETERSEN, E. E. *Activation, Deactivation and Poisoning of Catalysts*, Academic Press, 1988.
- CAVALCANTE JR., C. L.; LIMA, V. E.; SOUZA, I. G.; ALSINA, O. L. S. Sorption Kinetics of Aromatics in Y Zeolite Pellets Using the Gravimetric Method. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 1997, 14, 191-197.
- CHOUDARY, V. R.; MAYADEVI, S. Adsorption of methane, ethane, ethylene and carbon dioxide on silicalite-I. *Zeolites*, 1996, 17, 501-507.
- CHOUDARY, V. R.; MAYADEVI, S.; SINGH, A. P. Simple Apparatus for the Gravimetric Adsorption of Liquid Vapors on Solid Catalysts/Adsorbents. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1995, 34, 413-415.
- CORMA, A. Catalytic Cracking of Alkanes on Large Pore, High SiO₂/Al₂O₃ Zeolites in the Presence of Basic Nitrogen-Compounds-Influence of Catalyst Structure and Composition in the Activity and Selectivity. *Ind. Eng. Chem Res.*, 1987, 26, 882-886.
- Curso Modular de Catalisadores para FCC Catalisadores de Craqueamento. PETROBRÁS, 1983.
- DACHS, J.; BAYONA, J. M., Langmuir-Derived Model for Diffusion- and Reaction-Limited Adsorption of Organic Compounds on Fractal Aggregates, *Environ. Sci. Technol.*, 1997, 31, 2754-2760.
- DEAN, J. W.; DADYBURJOR, D. B. An Ambient-Pressure Pulse Microreactor with Continuous Thermogravimetric and On-Line Chromatographic Analyses for Catalytic Cracking. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1988, 27, 1754-1759.

- DESAI, R.;HUSSAIN, M.; RUTHVEN, D. M. Adsorption on Activated Alumina. I – Equilibrium Behaviour. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 1992a, 70, 699-706.
- DESAI, R.; HUSSAIN, M.; RUTHVEN, D. M. Adsorption on Activated Alumina. II – Kinetic Behaviour. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 1992b, 70, 707-715.
- DO, D. D.; RICE, R. G., On the Relative Importance of Pore and Surface Diffusion in Non-Equilibrium Adsorption Rate Process. *Chemical Engineering Science*, 1987, 42, 2269-2284.
- DÖRING, J.; LAGALY, G., Adsorption of Alkylamines by a Crystalline Silicic Acid. *Clay Miner.*, 1993, 28, 39-48.
- DRAGO, R. S.; BURNS, D. S.; LAFRENZ, T. J. A New Adsorption Model for Analysing Gas-Solid Equilibria in Porous Materials. *J. Phys. Chem.*, 1996, 100, 1718-1724.
- DROGUETT, S.E., *Elementos de Catalisis Heterogenea*. Secretaria General de la Organización de los Estados Americanos, Washington, 1983.
- EDESKUTY, F.J.; AMUNDSON, N. R. Mathematics of Adsorption. IV. Effect of Intraparticle Diffusion in Agitated Static Systems. *The Journal of Physical Chemistry*, 1952, 56, 148-152.
- EIC, M.; RUTHVEN, D. M. A New Experimental Technique for Measurement of Intracrystalline Diffusivity. *Zeolites*, 1988, 8, 40-45.
- GALÍK, A.; GALÍKOVÁ, A.; KLUSÁČEK, K. Gravimetric Transient Response Study of Adsorption and Reaction of Propylamines on Alumina. *Chemical Engineering Science*, 1999, 54, 3495-3502.
- GALÍKOVÁ, A. e GALÍK, A. *The Influence of Diffusion on the Measurement of Kinetics of Adsorption Using Recording Microbalances Cahn D200*, Poster do Proceedings of the 25th Internacional Conference of the Slovak Society of Chemical Engineers, Jasna, Demanovska dolina, Slovakia, May 25-29, 1998.

- GLUECKAUF, E., Theory of Chromatography .10. Formulae for Diffusion into Spheres and their Application to Chromatography, *Transactions of the Faraday Society*, 1955, 51, 1540-1551.
- GLUECKAUF, E.; COATES, J. I. Theory of Chromatography .4. The Influence of Incomplete Equilibrium on the Front Boundary of Chromatograms and on the Effectiveness of Separation. *J. Chem. Soc.*, 1947, 1315-1321.
- GOMES, A. C. L.; LAM, Y. L.; MONTEIRO, J. L. F. 8º Seminário Brasileiro de Catálise. 13 a 15 de setembro de 1995, IBP, 207-214.
- HIDALGO, R.O.; MCCOY, B.J. Single-Temperature Desorption from Porous Catalysts. *J. Chromatogr.*, 1983, 254, 1-14.
- HUNGER, B.; MATYSIK, S.; HEUCHEL, M.; EINICKE, W. Adsorption of Methanol on ZSM-5 Zeolites. *Langmuir*, 1997, 13, 6249-6254.
- JAYASUNDERA, S.; TORRENTS, A. Natural Organic Matter Sorption by Kaolinite: Modified Langmuir Isotherm. *Journal of Environmental Engineering*, 1997, 123, 1162-1165.
- KARGE, H. G. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1991, 65, 133-156.
- KOUBEK, J.; VOLF, J.; PASEK, J. Adsorption of Amines on Alumina. *Journal of Catalysis*, 1975, 38, 385-393.
- KOUBEK, J.; PASEK, J.; RUZICKA, V. Stationary and Nonstationary Deactivation of Alumina and Zeolites in Eliminations Reactions. *Catalyst Deactivation*, 1980, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam.
- KUMAR, R.; FOX, V. G.; HARTZOG, D. G.; LARSON, R. E.; CHEN, Y. C.; HOUGHTON, P.A. ; NAHEIRI, T. A Versatile Process Simulator for Adsorptive Separations. *Chemical Engineering Science*, 1994, 49, 3115-3125.
- LEE, C.; PARRILLO, D. J.; GORTE, R. J.; FARNETH, W. E. Relationship between Differential Heats of Adsorption and Brønsted Acid Strengths of Acidic Zeolites: H-ZSM-5 and H-Mordenite. *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, 118, 3262-3268.

- LEFEBVRE, Y.; LACELLE, S.; JOLICOEUR, C. Surface fractal dimensions of some industrial minerals from gas-phase adsorption isotherms. *J. Mater. Res.*, 1992, 7, 1888-1891.
- LI, K.; KENNEDY, E. M. Adsorption of n-Butane and n-Heptane on 5A Zeolite. *Separation Science and Technology*, 1998, 33, 1571-1584.
- LOOS, JB. W. P.; VERHEIJEN, P. J. T. e MOULIJN, J. A. *Improved Estimation of Zeolite Diffusion Coefficients from Zero-length Column Experiments*, 2000, 55, 51-65.
- MARTINS, R. L. 3º Seminário de Catálise. 21-23 Agosto 1985, IBP, 1985, 126-134.
- MARTINEZ, G. M.; BASMADJIAN, D. Towards a General Gas Adsorption Isotherm. *Chemical Engineering Science*, 1996, 51, 1043-1054.
- MASEL, R.I. *Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces*, John Wiley & Sons, 1996.
- MEISEL, S.L.; MCCULLOGH, J.P.; LECHTHALER, C.H.; WEISZ, P.B. Gasoline from Methanol in One-Step. *Chem. Tech.* 1976, 6, 86-89.
- MIANO, F. Adsorption of Hydrocarbon Vapour Mixtures onto Zeolite 5A. *Colloids and Surfaces A.*, 1996, 110, 95-104.
- MIEVILLE, R. L.; MEYERS, B. L. Measuring Acidity by Temperature-Programmed Desorption. *J. Catal.*, 1982, 74, 196-198.
- NITTA, T.; KURO-OKA, M.; KATAYAMA, T. An Adsorption Isotherm of Multi-Site Occupancy Model for Heterogeneous Surface. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 1984a, 17, 45-52.
- NITTA, T.; KURO-OKA, M.; KATAYAMA, T. An Adsorption Isotherm of Multi-Site Occupancy Model for Heterogeneous Surface. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 1984b, 17, 39-45.
- PALKHIWALA A.; GORTE R. Characterization of H-FER and H-TON using temperature-programmed desorption of alkylamines. *Catalysis Letters*, 1999, 57, 19-23.
- PARRERA, J. M. e FIGOLI, N. S., Active Sites and Mechanisms of Dehydration of Methanol and Methylation of Methylanine on Alumina and on Silica-Alumina. *Journal of Catalysis*, 1969, 14, 303.

- PEREIRA, C.; GORTE, R. J. Method for Distinguishing Brønsted-Acid Sites in Mixtures of H-ZSM-5, H-Y and Silica-Alumina. *Applied Catalysis A*, 1992, 90, 145-157.
- PILCHOWSKI, K.; AVERKIOU, C.; SOLOTUSCHIEN, B., Zur Adsorption von Vinylchlorid an Aktivkohlen, Adsorberpolymeren und Zeolithen. I. Isothermen der Adsorption. *J. Prakt. Chem.*, 1992a, 334, 584-590.
- PILCHOWSKI, K.; AVERKIOU, C.; SOLOTUSCHIEN, B., Zur Adsorption von Vinylchlorid an Aktivkohlen, Adsorberpolymeren und Zeolithen. II. Kinetik der Adsorption. *J. Prakt. Chem.*, 1992b, 334, 681-684.
- PRICE, G. L.; KANAZIREV, V. Guest Ordering in Zeolite Hosts. *Zeolites*, 1997, 18, 33-37.
- REES, L. V. C. Sorption and Separation of Binary Mixtures of CH₄, N₂ and CO₂ in Zeolites. *Catalysis and Adsorption by Zeolites*, 1991, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, 61-74.
- REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. *The Properties of Gases and Liquids*, McGraw Hill, 4^a ed., 1987.
- RUTHVEN, D. M.; KAUL, B. K. Adsorption of n-Hexane and Intermediate Molecular Weight Aromatic Hydrocarbons on LaY Zeolite. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1996, 35, 2060-2064.
- RUTHVEN, D. M., *Principles of Adsorption and Adsorption Process*, John Wiley & Sons, New York, 1984.
- SANTACESARIA, E.; GELOSA, D.; DANISE, P.; CARRÀ, S. Separation of Xylenes on Y Zeolites in the Vapor Phase. 1. Determination of the Adsorption Equilibrium Parameters and the Kinetic Regime. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 1985, 24, 78-83.
- SCHNEIDER, P. Adsorption Isotherms of Microporous-Mesoporous Solids Revisited, *Applied Catalysis A*, 1995, 129, 157-165.
- SHEINTUCH, M.; BRANDON, S. Deterministic Approaches to Problems of Diffusion, Reaction and Adsorption in a Fractal Porous Catalyst. *Chemical Engineering Science*, 1989, 44, 69-79.
- SHREVE, R. N.; JR., J. A. B. *Indústrias de Processos Químicos*, 4^a ed., Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1980, 604-611.

- SILVA, J. A. C.; RODRIGUES, A. E. Sorption and Diffusion of n-Pentane in Pellets of 5A Zeolite. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1997, 36, 493-500.
- SKOOG, D. A.; LEARY, J. L. *Principles of Instrumental Analysis*, 4^a ed., Saunders College Publishing, 1992.
- STOLZ Z. H.; KNÖZINGER, H. Adsorption Properties of Alumina. 6. IR – Investigation of Adsorption of Pyridine. *Kolloid-Z.Z.Polym.*, 1971, 243, 71.
- TEZUKA, Y.; TAKEUCHI, T. Adsorption of Trimethylamine, Ammonia and Pyrrole on Amorphous Silica-alumina. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1965, 38, 485-491.
- THIBAUD-ERKEY, C.; GUO, Y.; ERKEY, C.; AKGERMAN, A. Mathematical Modeling of Adsorption and Desorption of Volatile Contaminants from Soil: Influence of Isotherm Shape on Adsorption and Desorption Profiles. *Environ. Sci. Technol.*, 1996, 30, 2127-2134.
- VEDOVA, M. D. *Estudos de Adsorção e Dessorção de Piridina e n-Butilamina pelo Método Microgravimétrico*. Tese de Mestrado, 1996, UFSC.
- VEERARAGHAVAN, S.; FAN, L. T. Modeling Adsorption in Liquid-Solid Fluidized Beds. *Chemical Engineering Science*, 1989, 44, 2333-2344.
- YIU H.; BROWN D.; BARNES P. Mesoporous solid acid catalysts: relationship between amine TPD data and catalytic activities. *Catalysis Letters*, 1999, 59, 207-211.
- YURDAKOC, M.; AKCAY, M.; TONBUL, Y.; YURDAKOC, K. Acidity of silica-alumina catalysts by amine titration using Hammett indicators and FT-IR study of pyridine adsorption. *Turkish Journal of Chemistry*, 1999, 23, 319-327.
- ZHOU, Y.; ZHOU, Li. Utility Study of Conventional Adsorption Equations for Modeling Isotherms in a Wide Range of Temperature and Pressure. *Separation Science and Technology*, 1998, 33, 1787-1801.

APÊNDICES

APÊNDICE I - SISTEMA MICROGRAVIMÉTRICO

A Figura I.1 mostra o esquema detalhado do sistema microgravimétrico utilizado nos experimentos.

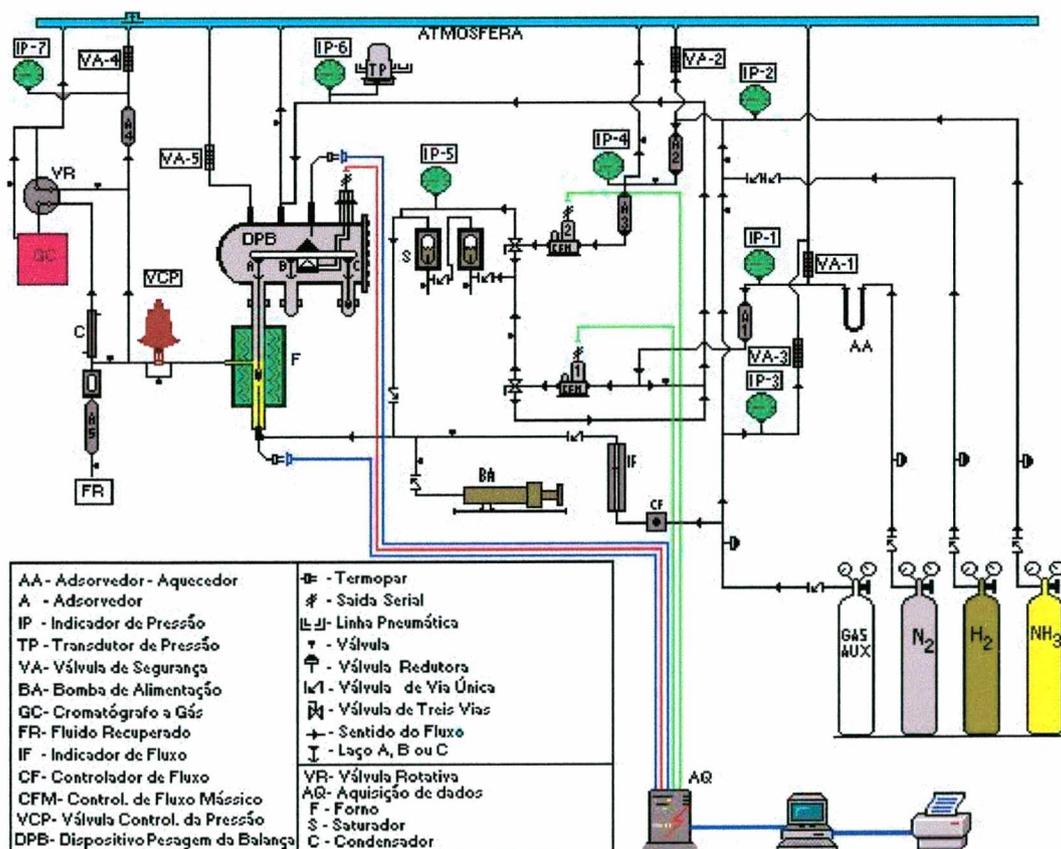


Figura I.1 – Esquema detalhado do sistema microgravimétrico

APÊNDICE II - FOTOGRAFIA DO SISTEMA

A Figura II.1 mostra uma fotografia do sistema microgravimétrico, onde pode observar-se o reator com a linha de fluxo gasoso.

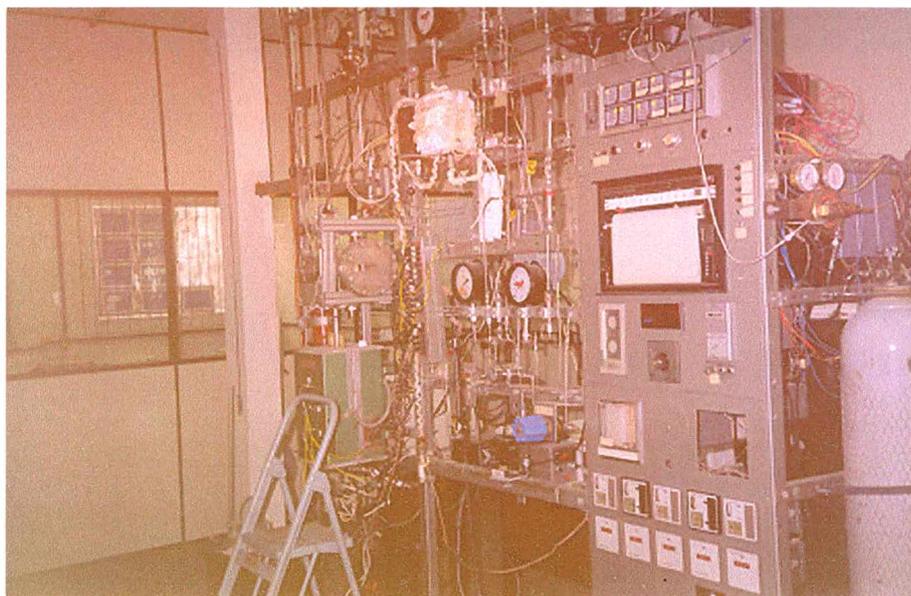


Figura II.1 – Fotografia do sistema

APÊNDICE III - INTERFACE GRÁFICA DO SOFTWARE PARA COLETA E ARMAZENAMENTO DOS PONTOS EXPERIMENTAIS

As Figuras III.1 e III.2 mostram duas interfaces gráficas do software utilizado durante os experimentos microgravimétricos.

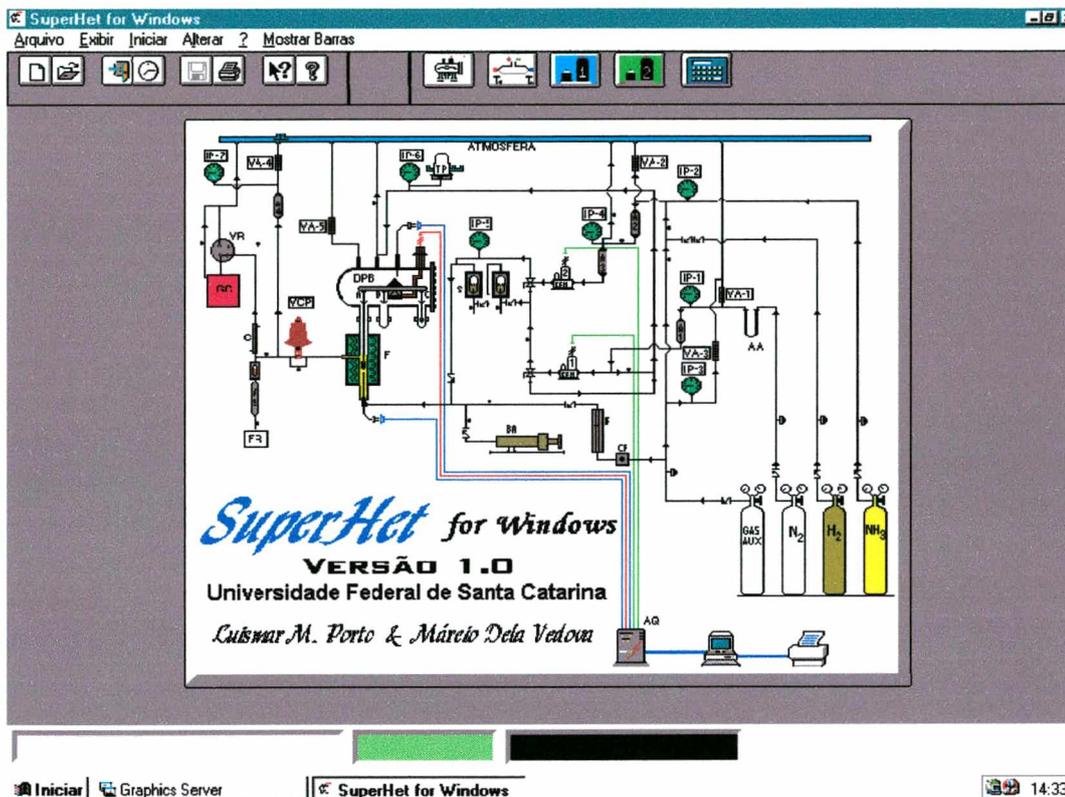


Figura III.1 – Janela inicial do software Superfícies Heterogêneas

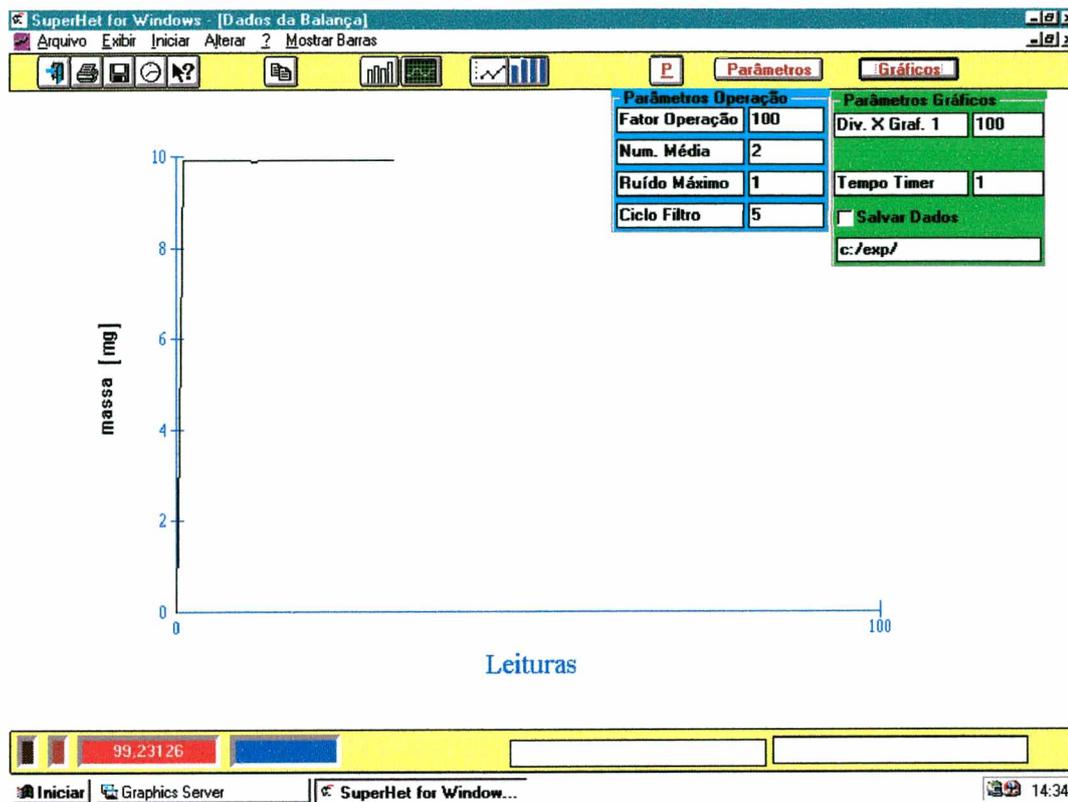


Figura III.2 – Interface gráfica do *software* Superfícies Heterogêneas

APÊNDICE IV - PROCEDIMENTO DETALHADO DO EXPERIMENTO

1. Medir aproximadamente 60 mg da amostra adsorvente em balança analítica na cestinha;
2. Colocar na haste de vidro, no laço C da balança Cahn 2000, e fechar o reator devidamente vedado, conectando à entrada e à saída do fluxo de gás com a base;
3. Ligar o controlador de fluxo mássico, ajustando para o fluxo desejado de acordo com a função de calibração;
4. Abrir a válvula do cilindro de nitrogênio, a fim de iniciar o processo de secagem da amostra. Verificar a massa inicial de catalisador indicada no software;
5. Ajustar o *setpoint* dos controladores de temperatura para que a temperatura no forno seja de 394 °F e a necessária no saturador para uma determinada pressão de vapor desejada de base. O ajuste do controlador do forno deve seguir aumentos espaçados até atingir o valor final, visto que o *overshoot* é muito alto. Como recomendação: ajustar o controlador para 394 °F, depois que se verificar no termopar 13 que a temperatura já está descendo, aumentar de 4 em 4 °F até 430 °F, sempre que a temperatura voltar a descer. Desta forma a temperatura no interior do reator fica em 394 °F (200°C);
6. Verificar se o fluxo que passa pelo rotâmetro, ou seja, entra pelo sistema da balança é maior do que o fluxo que passa pelo reator, a fim de evitar que a base nitrogenada passe pela Cahn, sujando os componentes da balança, anotar os valores obtidos pelo bolhômetro existente no final da linha; para isso primeiro desliga-se o controlador de fluxo mássico e mede-se o tempo, este é o fluxo que passa pela balança, como o controlador ligado o fluxo medido é o total;
7. Registrar a temperatura ambiente e a pressão;
8. Secar a amostra até a massa constante;
9. Verificar a massa indicada no software;

10. Zerar a balança;
11. Iniciar a coleta de dados;
12. Mudar a posição da válvula de três vias para que o nitrogênio mude sua rota passando pelo saturador e arraste assim o vapor da base;
13. Acompanhar o processo até o equilíbrio do sistema, ou seja, até a massa mantiver-se constante. Neste instante voltar a válvula de três vias à posição inicial para que, o nitrogênio puro passe novamente pela amostra e o processo de dessorção ocorra.
14. Coletar os dados até massa constante, para identificar o percentual de adsorção irreversível.
15. Os dados são coletados pelo programa desenvolvido por Vedova em 1996, Superfícies Heterogêneas, que faz a interação entre a placa de aquisição de dados e a unidade de controle da microbalança.
16. Tratar os dados através de uma macro do *excel*, que realiza uma média e filtra os pontos e transformando-os em unidades de tempo e massa de base adsorvida.

APÊNDICE V – ALGORITMO SIMPLIFICADO EM FORTRAN UTILIZADO NA SIMULAÇÃO DAS CURVAS EXPERIMENTAIS

```

Program equilibrium adsorption

      deltaT      =      Tfinal /n_ tempo
      deltaEta   =      1. /n_raio
      deltaRaio  =      Raio /n_raio
      a1 = KL1 * C1
      a2 = KL2 * C2
      b1 = KL1 * C
      b2 = KL2 * C
      B = densidade / porosidade
G=(n_raio+1)/n_raio*deltaEta*2.*Raio*K_filme/Difusion
      lambda = Difusion/Raio**2. * deltaT/deltaEta**2.

      Do j = 1,n_raio + 1
        y(j,1) = 0
      End Do
      qatual=0

      Do n = 1,n_ tempo

        Do j = 1,n_raio + 1
          aux3 = a1/(1.+b1*y(j,1))**2. +
a2/(1.+b2*y(j,1))**2.
          gama(j) = lambda / ( 1. + B * aux3 )
        End Do

C conc. na fase fluida do poro, no centro e na superficie

          y(1,2) = 2.*gama(1) *y(2,1) +(1-2*gama(1))*y(1,1)
          parametro = - G * gama(n_raio+1) - 2.* gama(n_raio+1)
          y(n_raio+1,2) = G * gama(n_raio+1)
+
          + 2.* gama(n_raio+1) * y(n_raio,1)
+
          + (1. + parametro) * y(n_raio+1,1)

C perfil de conc. na fase fluida do poro

          Do j = 2,n_raio
            y(j,2) = gama(j)/(j-1) * (j*y(j+1,1) +(j-2)*y(j-1,1))
+
            + (1-2*gama(j))*y(j,1)
          End Do

C perfil de conc. na fase

          Do j = 1,n_raio+1
            q(j) = ( a1 / (1. + b1 * y(j,2))
+
            + a2 / (1. + b2 * y(j,2)) ) * y(j,2)
          End Do

```

```
C quantidade total adsorvida
```

```
soma = 0
```

```
Do j = 1,n_raio
```

```
soma = soma + (2.*j-1)**2. * ( q(j) + q(j-1) ) * C
```

```
End Do
```

```
Qatual = 3./8. * (deltaRaio/Raio)**3. * soma
```

```
Do j = 1,n_raio+1
```

```
y(j,1) = y(j,2)
```

```
End Do
```

```
100 continue
```

```
End
```