

Adsorção

Prof. Rodolfo Rodrigues
Universidade Federal do Pampa

BA310 – Operações Unitárias II
Curso de Engenharia Química
Campus Bagé

22 de novembro de 2016



Introdução



Introdução

Operação de Adsorção

- É a concentração/retenção de 1 ou + **componentes** (solutos) de um **fluido** sobre uma **superfície sólida**:
 - Sólido: **adsorvente**.
 - Soluto: **adsorvato**.
- Utilizada sobretudo para remoção de solutos de **misturas diluídas**;
- A operação inversa é a **dessorção** ou **regeneração**;
- A adsorção é um processo **exotérmico** ao passo que a dessorção é um processo **endotérmico**.

Introdução

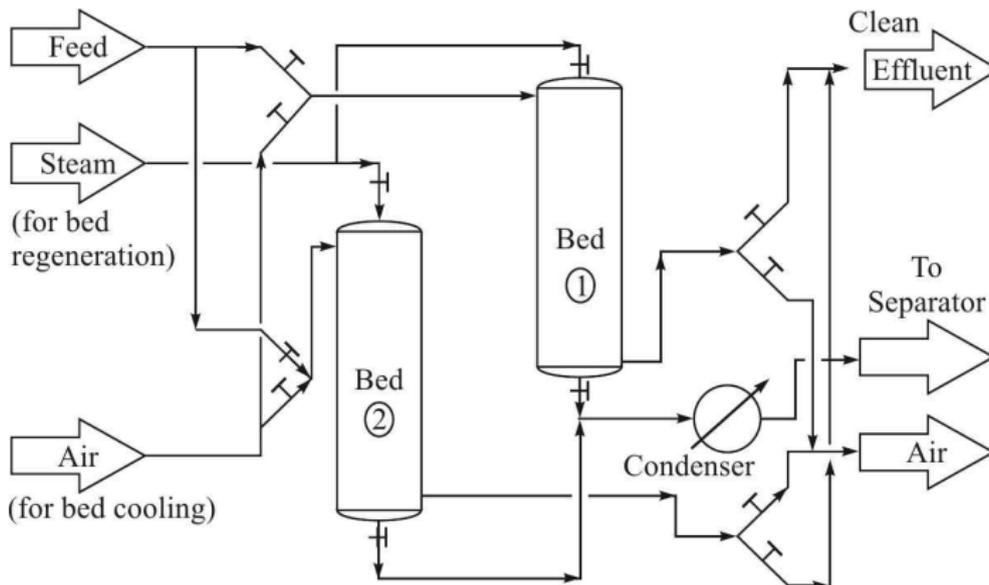


Figura 1: Fluxograma de um sistema de leito duplo para adsorção-dessorção. Os leitos operam em ciclos de adsorção e dessorção.

Fonte: Dutta (2007).

Introdução

Classificação

- **Adsorção física (fisissorção):**
 - Forças de *Van der Waal* e eletrostáticas.
- **Adsorção química (quimissorção):**
 - Ligações químicas.
 - Ex.: Reações químicas heterogêneas catalíticas.
- Fisissorção é reversível ao passo que quimissorção pode **não** ser!



Introdução

Características

- **Pressão (ou concentração) e temperatura** são as variáveis mais importantes:
 - **Adsorção:** $\uparrow P$ e $\downarrow T$ (Exotérmica)
 - **Dessorção:** $\downarrow P$ e $\uparrow T$ (Endotérmica)
 - Operações de regeneração: **PSA e TSA.**
- **Adsorventes:**
 - Área superficial específica [m^2/g];
 - Tamanho e distribuição de partículas;
 - Porosidade e distribuição de tamanho de poros;
 - Tipos: Carvão ativado, PMC, sílica-gel, alumina ativada, PMZ (zeólita), silicato e adsorvente polimérico.



Introdução

Aplicação e Seleção de Adsorventes

1 Facilidade de separação:

Se $K \approx 1$ então destilação é proibitiva e adsorção pode ser uma escolha atrativa.

2 Concentração de soluto:

Baixa concentração de soluto leva o balanço em favor da adsorção.

3 Condições de processo:

Desejável se somente condições brandas (T e P) são permitidas para separação.



Introdução

Aplicação e Seleção de Adsorventes

4 Características dos adsorventes:

- (i) alta **capacidade** de adsorção;
- (ii) reversibilidade de adsorção;
- (iii) seletividade;
- (iv) fácil regeneração;
- (v) baixo custo;
- (vi) insolubilidade e
- (vii) boa resistência mecânica quando usado na forma de pérolas ou pellets.



Adsorventes Comerciais



Adsorventes Comerciais e Aplicações

Tabela 1: Adsorventes importantes comercialmente e suas características.

Adsorvente	Características	Usos Comerciais
<i>Carvão ativado</i>	Superfície hidrofóbica, odores e sabores orgânicos do ar e água	Remoção de poluentes orgânicos de líquidos e gases
<i>Peneira molecular de carbono (PMC)</i>	Separação baseada na diferença de difusividade intrapartícula	Produção de N ₂ a partir de ar
<i>Sílica-gel</i>	Adsorvente de alta capacidade hidrofílica	Secagem de ar e outros gases
<i>Alumina ativada</i>	Adsorvente de alta capacidade hidrofílica	Secagem de correntes gasosas

Fonte: Dutta (2007).



Adsorventes Comerciais e Aplicações

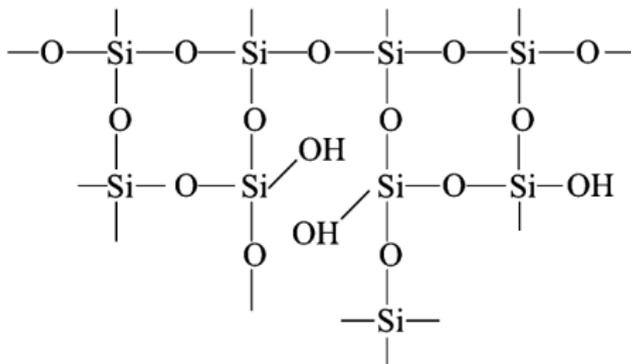


Figura 2: A rede estrutural da sílica-gel.

Fonte: Dutta (2007).

Adsorventes Comerciais e Aplicações

Tabela 2: Adsorventes importantes comercialmente e suas características (continuação).

Adsorvente	Vantagens	Desvantagens
<i>Carvão ativado</i>	Adsorvente hidrofóbico mais barato, carro-chefe do controle de poluição	Difícil regeneração se ocorre deposição, pode pegar fogo na regeneração com ar
<i>Peneira molecular de carbono (PMC)</i>	Único adsorvente prático para adsorção seletiva de O_2 sobre N_2	Única aplicação comercial é em separação de ar
<i>Silica-gel</i>	Maior capacidade do que peneiras moleculares de zeólitas (PMZs)	Não muito efetivo para a redução de umidade a níveis baixíssimos
<i>Alumina ativada</i>	Maior capacidade do que PMZs	Não tão efetivo quanto PMZs para remoção de traços de umidade

Fonte: Dutta (2007).



Adsorventes Comerciais e Aplicações

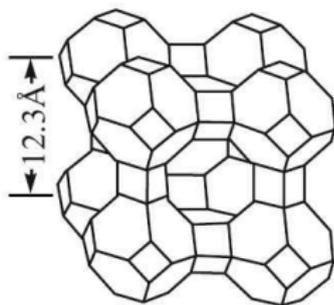
Tabela 3: Adsorventes importantes comercialmente e suas características (continuação).

Adsorvente	Características	Usos Comerciais
<i>Peneira molecular de zeólita (PMZ)</i>	Superfície hidrofílica, canais regulares polares	Desidratação, separação de ar, separação de moléculas baseada em tamanho e forma
<i>Silicato</i>	Superfície hidrofóbica	Remoção de orgânicos de correntes gasosas
<i>Adsorvente polimérico</i>	Copolímero de estireno-divinilbenzeno é o mais frequente	Remoção de orgânicos de correntes gasosa

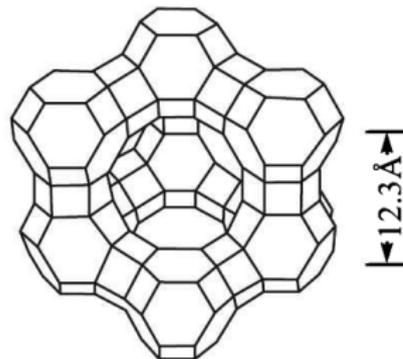
Fonte: Dutta (2007).



Adsorventes Comerciais e Aplicações



(a) Zeólita A



(b) Zeólita X

Figura 3: As estruturas de zeólitas.

Fonte: Dutta (2007).

Adsorventes Comerciais e Aplicações

Tabela 4: Adsorventes importantes comercialmente e suas características (continuação).

Adsorvente	Vantagens	Desvantagens
<i>Peneira molecular de zeólita (PMZ)</i>	Separação de moléculas baseada em polaridade e geometria	Menor capacidade adsortiva do que muitos outros adsorventes
<i>Silicato</i>	Pode ser regenerado por queima mais facilmente	Bastante caro
<i>Adsorvente polimérico</i>	Menos propenso a deposição do que carvão ativado	Muito mais dispendioso do que carvão ativado

Fonte: Dutta (2007).



Adsorventes Comerciais e Aplicações

Tabela 5: Sistemas comerciais de separação por adsorção.

Separação	Adsorvente
Separação de gás a granel (>1% soluto)	
<i>n</i> -parafinas/ <i>iso</i> -parafinas, aromáticos	Zeólita
N ₂ /O ₂	Zeólita
O ₂ /N ₂	Peneira molecular de carbono
CO, CH ₄ , N ₂ , Ar, NH ₃ de H ₂	Zeólita
HCs de emissões	Carvão ativado
Purificação de gás (<1% soluto)	
H ₂ O/gás craqueado, gás natural, gás sintético	Sílica-gel, alumina, zeólita
CO ₂ /C ₂ H ₄ , gás natural	Zeólita
HCs, solventes/correntes de ventilação	Carvão ativado
Compostos sulfurados/gás natural, H ₂ , gás liquefeito de petróleo, etc.	Zeólita
SO ₂ /correntes de ventilação	Carvão ativado
Poluentes do ar interior (COVs)/ar	Carvão ativado
Emissões de ventilação de tanque/ar ou N ₂	Carvão ativado
Odores/ar	Carvão ativado

Fonte: Dutta (2007).



Adsorventes Comerciais e Aplicações

Tabela 6: Sistemas comerciais de separação por adsorção (continuação).

Separação	Adsorvente
<i>Separação de líquido a granel (>1% soluto)</i>	
<i>n</i> -parafinas/ <i>iso</i> -parafinas, aromáticos	Zeólita
<i>p</i> -xileno/ <i>o</i> -xileno, <i>m</i> -xileno	Zeólita
Olefinas/parafinas	Zeólita
Frutose/glucose	Zeólita
<i>Purificação de líquido (<1% soluto)</i>	
H ₂ O/orgânicos, orgânicos oxigenados, orgânicos halogenados	Sílica-gel, alumina, zeólita
Orgânicos, orgânicos halogenados/H ₂ O	Alumina ativada, sílica-gel
Odores e sabores/H ₂ O	Carvão ativado
Compostos sulfurados/orgânicos	Zeólita
Contaminantes coloridos/frações de petróleo, xaropes, óleo vegetais	Carvão ativado
Produtos de fermentação/efluentes fermentados	Carvão ativado

Fonte: Dutta (2007).



Equilíbrio de Adsorção



Equilíbrio de Adsorção

- Variáveis importantes:
 - q é a massa adsorvida (de soluto) por unidade de massa de adsorvente (sólido);
 - p é a pressão parcial de soluto para gases;
 - c é a concentração de soluto, ou seja, massa de soluto por unidade de volume de solução.
- q é dado em função de p , para gases, ou c , para líquidos.
- Representação do equilíbrio:
 - **isoterma de adsorção:** $q \times p$ a $T = \text{constante}$;
 - **isóbara de adsorção:** $q \times T$ a $P = \text{constante}$;
 - **isóstera de adsorção:** $\ln(p) \times 1/T$ a $q = \text{constante}$.



Equilíbrio de Adsorção

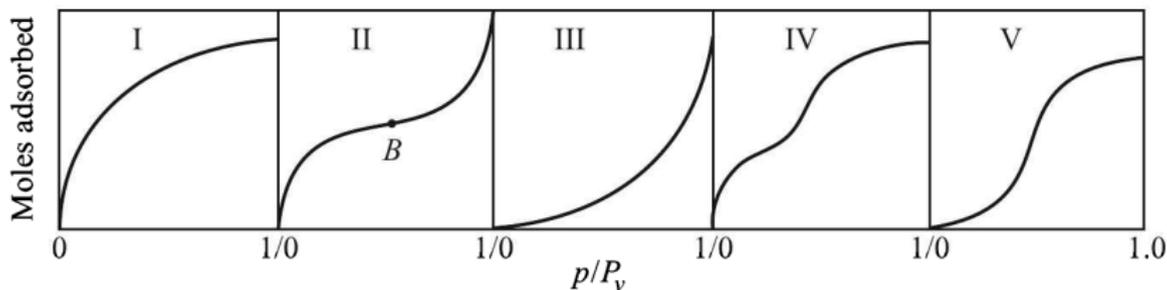


Figura 4: Os 5 tipos básicos de isothermas (p = pressão do adsorvato; P_v = pressão de vapor saturado do adsorvato).

Fonte: Dutta (2007).

Equilíbrio de Adsorção

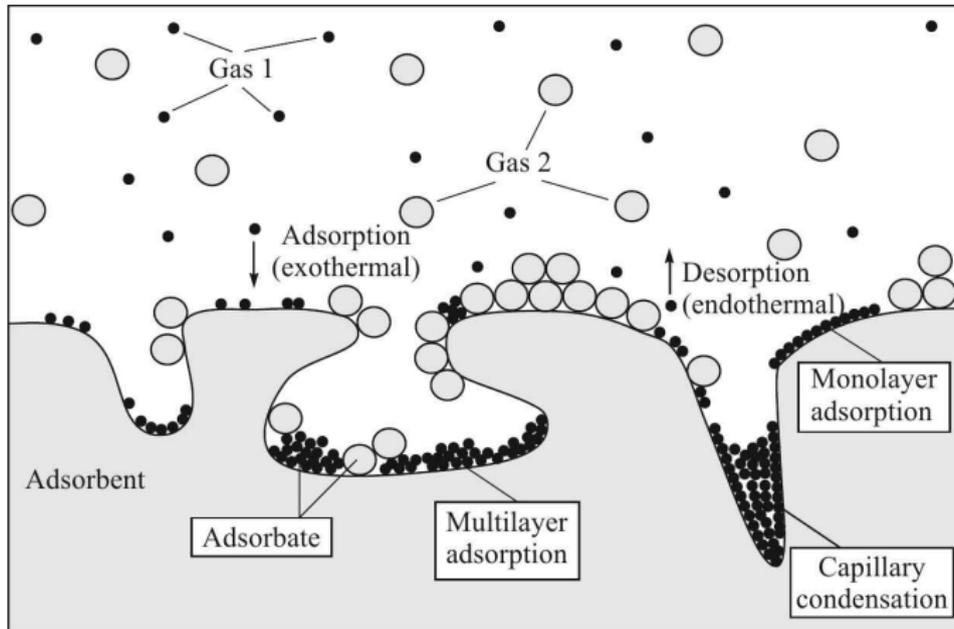


Figura 5: Ilustração da adsorção em mono- e multicamadas e da condensação capilar.

Fonte: Dutta (2007).

Equilíbrio de Adsorção

Isotermas de Adsorção

■ Isoterma de *Langmuir*:

- adsorção é proporcional a fração de área livre da superfície:

$$q = q_m \cdot \frac{Kp}{1 + Kp} \quad (1)$$

onde q_m e K são parâmetros “ajustáveis”.

- q_m representa a **quantidade máxima adsorvida** por massa de adsorvente (para $p \gg 1$);
- para $p \ll 1$, é uma isoterma “linear”: $q = q_m K \cdot p$;
- indica adsorção em monocamadas.

Equilíbrio de Adsorção

Isotermas de Adsorção

■ Isoterma de *Langmuir*:

- linearização da equação resulta em:

$$\frac{p}{q} = \frac{1}{q_m} \cdot p + \frac{1}{q_m K} \quad (2)$$

onde $1/q_m$ é o coef. angular e $1/(q_m K)$ é o coef. linear.



Equilíbrio de Adsorção

Isotermas de Adsorção

■ Isoterma de *Freundlich*:

- quantidade adsorvida no equilíbrio segue uma lei de potência:

$$q = K' \cdot p^{1/n} \quad (3)$$

onde K' e n são parâmetros “ajustáveis”.

- é uma isoterma “linear” para $n = 1$;
- linearização resulta em:

$$\log q = \frac{1}{n} \log p + \log K' \quad (4)$$

onde $1/n$ é o coef. angular e $\log K'$ é o coef. linear



Equilíbrio de Adsorção

Isotermas de Adsorção

■ Isoterma de *Toth*:

- útil para adsorventes heterogêneos como carvão ativado:

$$q = q_m \cdot \frac{p}{(b + p^n)^{1/n}} \quad (5)$$

onde q_m , b e n são parâmetros “ajustáveis”.



Equilíbrio de Adsorção

Isotermas de Adsorção

■ Isoterma de SIPS:

- combina as equações de *Langmuir* e *Freundlich*:

$$q = q_m \cdot \frac{(K''p)^{1/n}}{1 + (K''p)^{1/n}} \quad (6)$$

onde q_m , K'' e n são parâmetros “ajustáveis”.



Equilíbrio de Adsorção

Isotermas de Adsorção

■ Isoterma de BET:

- indica adsorção em multicamadas para vários sistemas:

$$q = q_m \cdot \frac{c'\chi}{(1 - \chi)[1 + (c' - 1)\chi]} \quad (7)$$

onde:

- q é soluto adsorvido por massa de adsorvente;
- q_m é soluto adsorvido em monocamada por massa de adsorvente;
- $\chi = p/P_v$;
- P_v é pressão de vapor do soluto a dada T;
- c' é constante dependente de T.

Equilíbrio de Adsorção

Calor de Adsorção

- **calor isostérico de adsorção** é o tipo de calor de adsorção mais importante;
- equação de *Clausius-Clapeyron*:

$$(\Delta H)_{\text{iso}} = -RT^2 \frac{d \ln p}{dT} = R \frac{d \ln p}{d(1/T)} \quad (8)$$

- pode ser determinado a partir de isotermas a diferentes temperaturas.



Operação em Batelada e Leito Fixo



Zona de Adsorção e Ponto de Ruptura

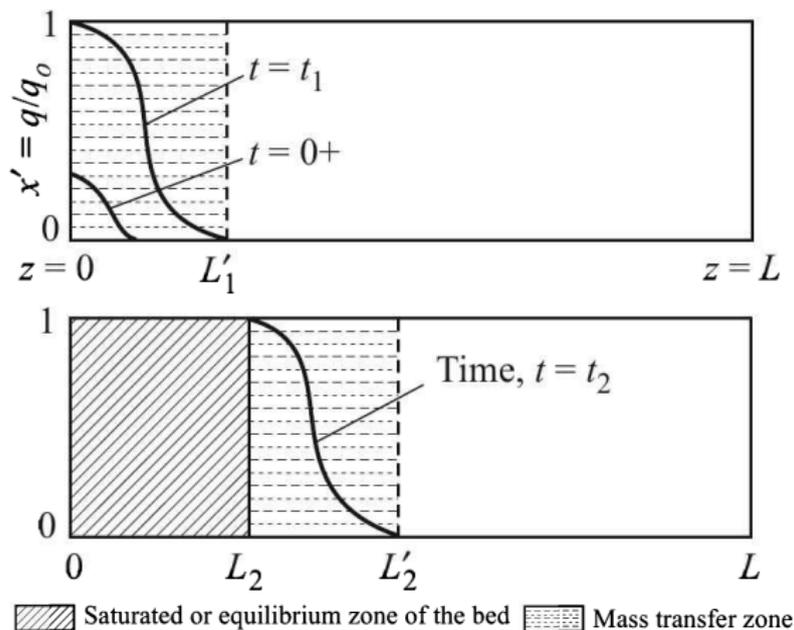


Figura 6: Perfis de concentração da fase sólida a diferentes tempos.

Fonte: Dutta (2007).

Zona de Adsorção e Ponto de Ruptura

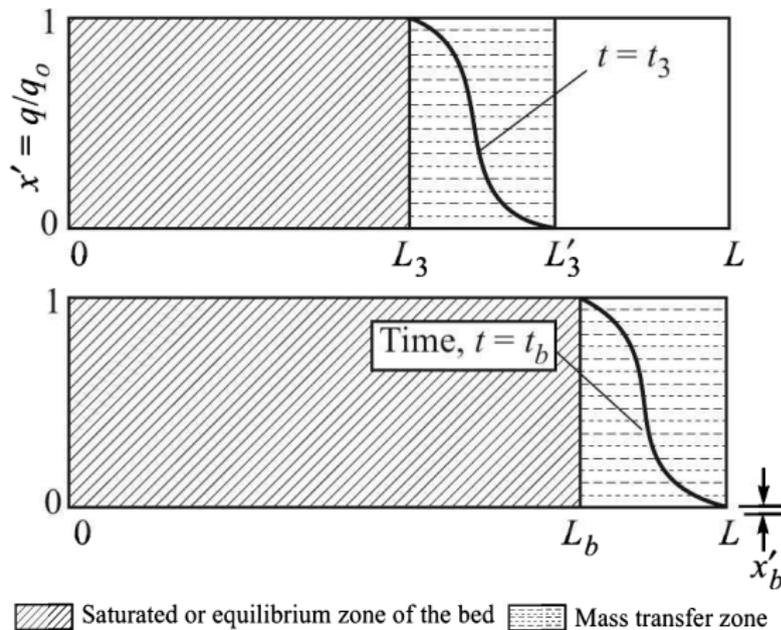


Figura 7: Perfis de concentração da fase sólida a diferentes tempos (continuação).

Fonte: Dutta (2007).



Zona de Adsorção e Ponto de Ruptura

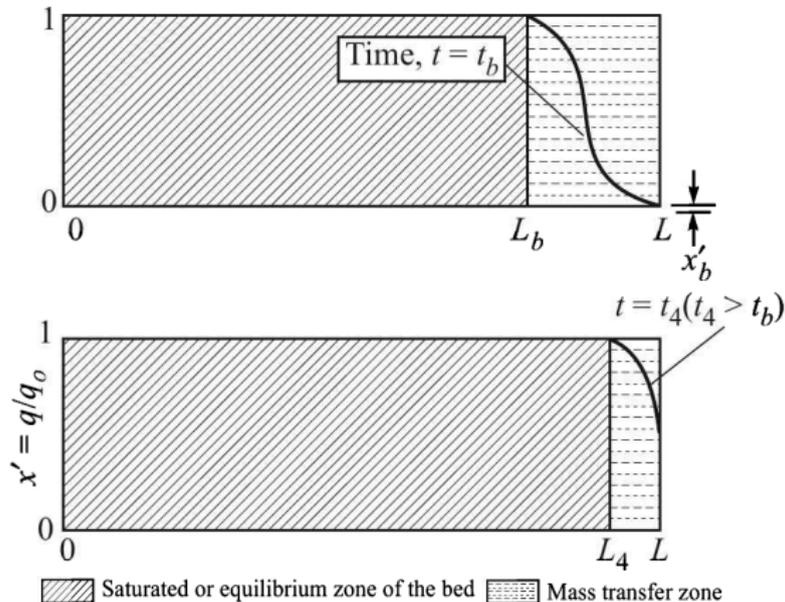


Figura 8: Perfis de concentração da fase sólida a diferentes tempos (continuação). Os perfis antes e após o tempo de ruptura, t_b , são mostrados acima e abaixo, respectivamente.

Fonte: Dutta (2007).

Zona de Adsorção e Ponto de Ruptura

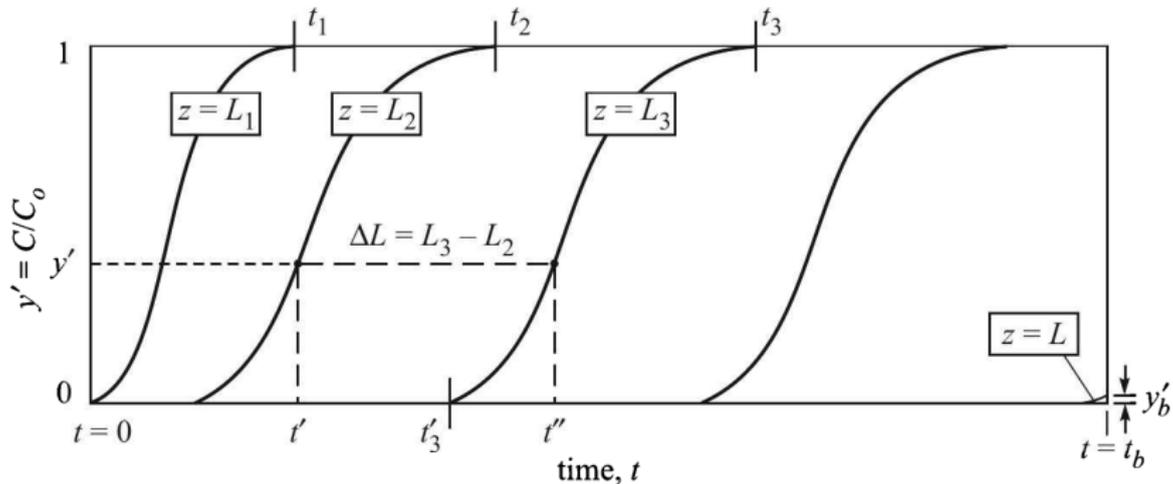


Figura 9: Evolução da concentração de soluto no gás a diferentes posições axiais (y'_b = concentração normalizada no ponto de ruptura).

Fonte: Dutta (2007).

Zona de Adsorção e Ponto de Ruptura

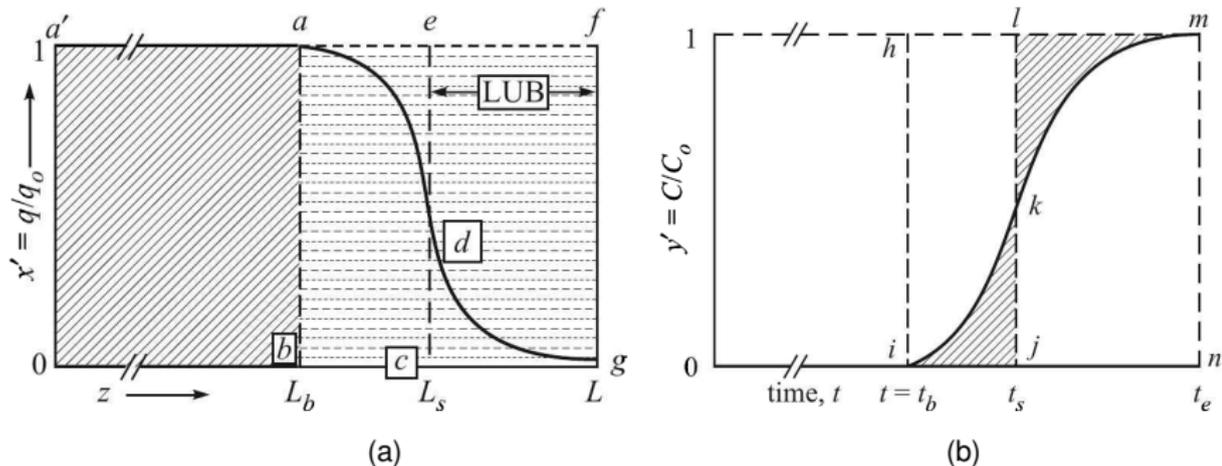


Figura 10: (a) zona de adsorção no tempo de ruptura ($t = t_b$), e (b) concentração do soluto no efluente em função do tempo.

Fonte: Dutta (2007).

Zona de Adsorção e Ponto de Ruptura

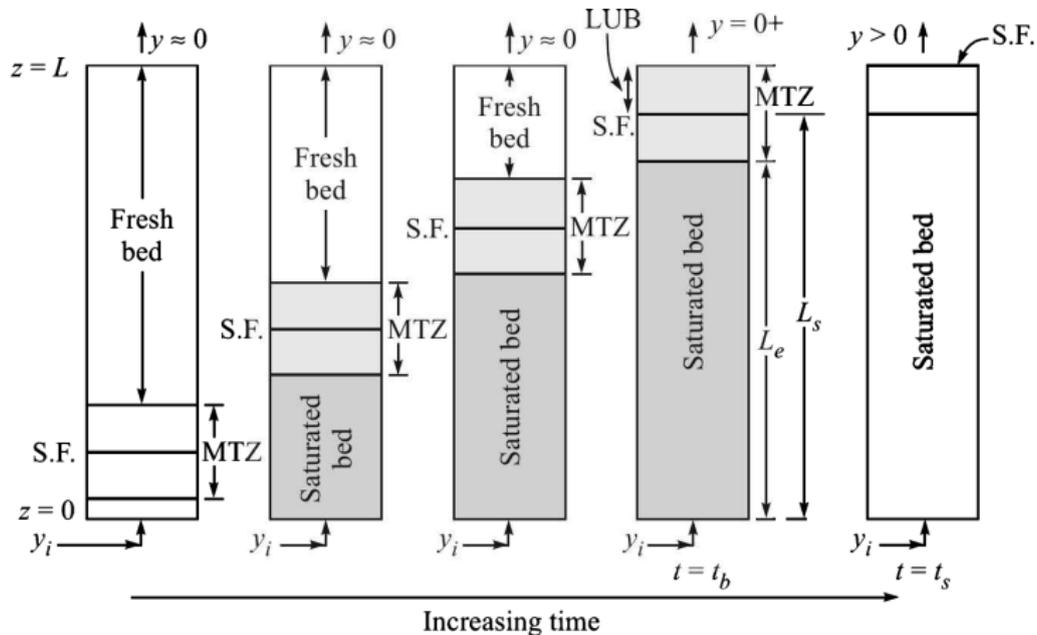


Figura 11: Propagação da zona de adsorção (MTZ) e da frente estequiométrica (SF) através de um leito recheado de adsorvente.

Fonte: Dutta (2007).

Equipamentos e Processos de Adsorção



Equipamentos de Adsorção

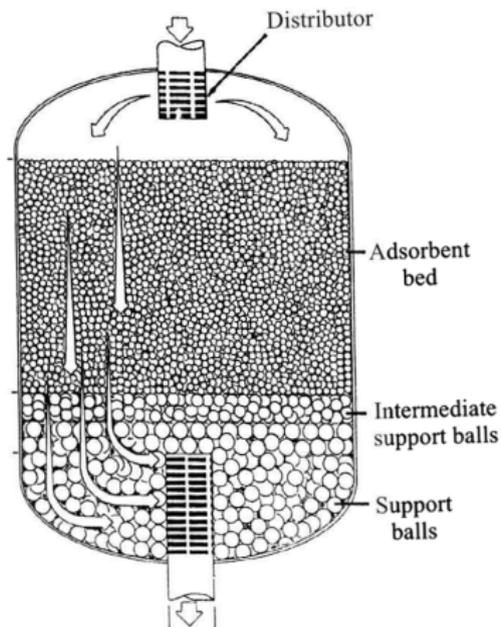


Figura 12: Construção de um leito recheado de adsorção. Suporte do leito: esferas cerâmicas de 2 tamanhos; distribuidor radial de gás.

Fonte: Dutta (2007).

Equipamentos de Adsorção

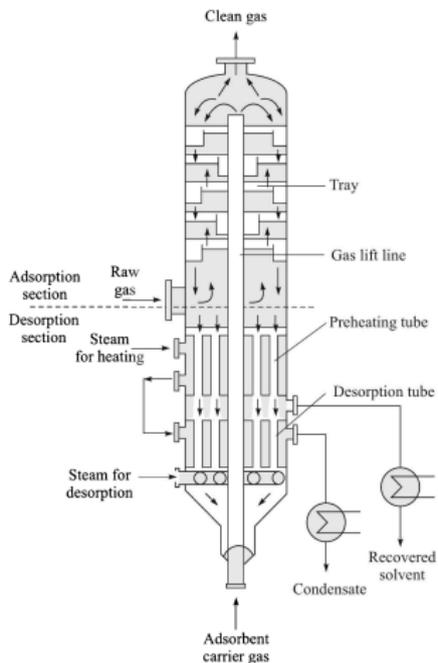


Figura 13: Unidade contínua de adsorção em leito móvel.

Fonte: Dutta (2007).

Regeneração de Adsorventes

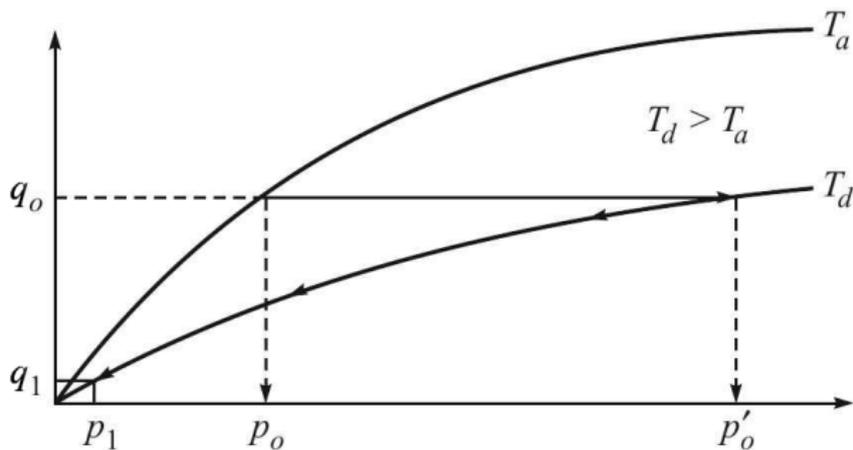


Figura 14: Isotermas de adsorção de um ciclo ideal de TSA.

Fonte: Dutta (2007).

Regeneração de Adsorventes

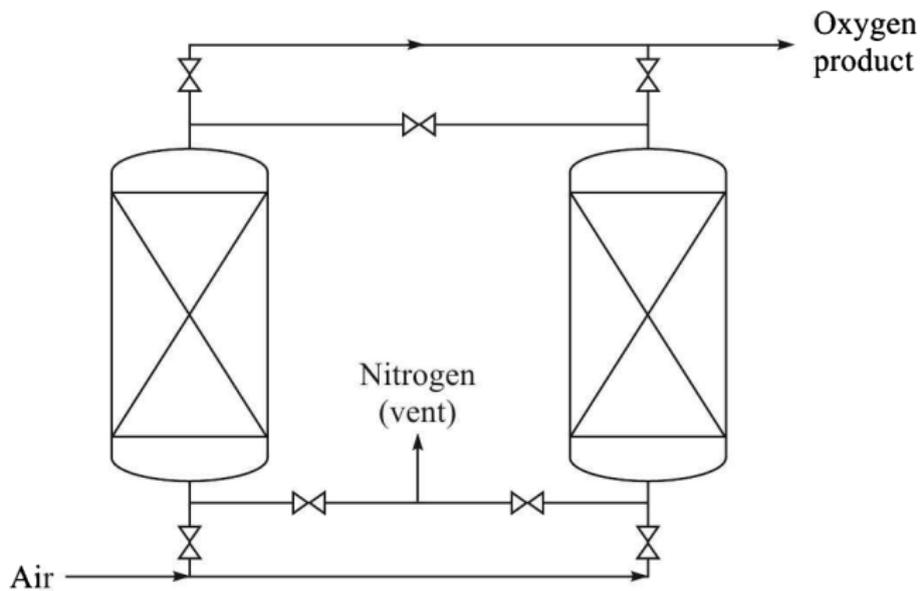


Figura 15: Esquema de uma unidade de PSA em 2 leitos para produção de oxigênio.

Fonte: Dutta (2007).

