

PQI - 3303 - Fenômenos de Transporte III

Aula 9 - Adsorção

José Luís de Paiva / Marcelo Seckler

Departamento de Engenharia Química da EPUSP

1

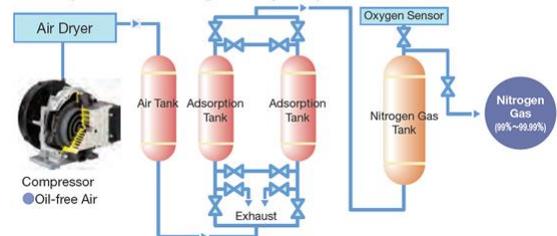
ADSORÇÃO



https://www.iche.org/sites/default/files/images/webinar/shutterstock96238502_1.jpg

Nitrogen Generator Flow Chart

PSA (Pressure Swing Adsorption)

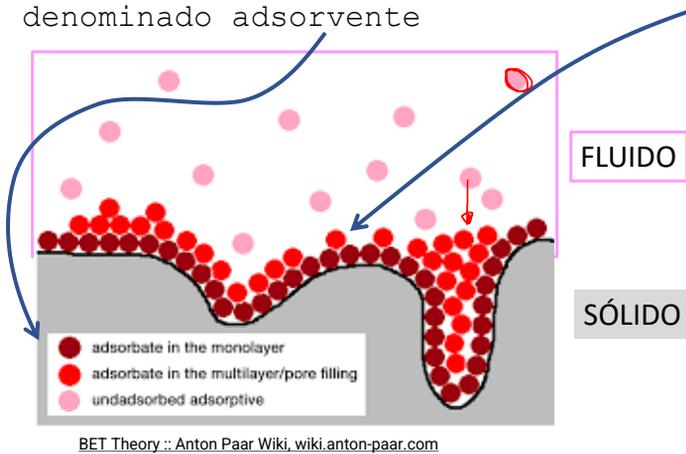


https://www.hitachi-ies.co.jp/english/products/n2/psa/image/psa_01.png

2

Adsorção

- Transferência de um soluto de uma fase fluida para a superfície de uma fase (geralmente) sólida, por meio de forças intermoleculares.
- O soluto adsorvido é denominado adsorbato e o sólido é denominado adsorvente

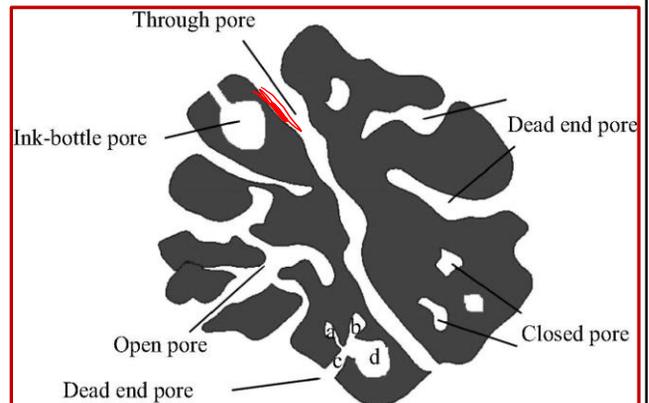


https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/2/2d/Activated_Carbon.jpg/1280px-Activated_Carbon.jpg

3

Adsorção na indústria

- Os sólidos são materiais particulados
- As partículas são porosas
- Poros têm dimensões sub-micrométricas, por isso a sua área é elevada, pode atingir 3000 m²/g
- Operação de separação:
 - *Adsorção: uma mistura fluida é purificada pela transferência seletiva de 1 ou + solutos para a fase sólida.*
 - *Desadsorção: o sólido é regenerado, produzindo uma corrente concentrada do soluto.*
- Operação de estocagem de gases:
 - *Nas superfície, há grande contração de volume em relação à fase gasosa.*
 - *Estocagem de CO₂, CH₄, H₂.*

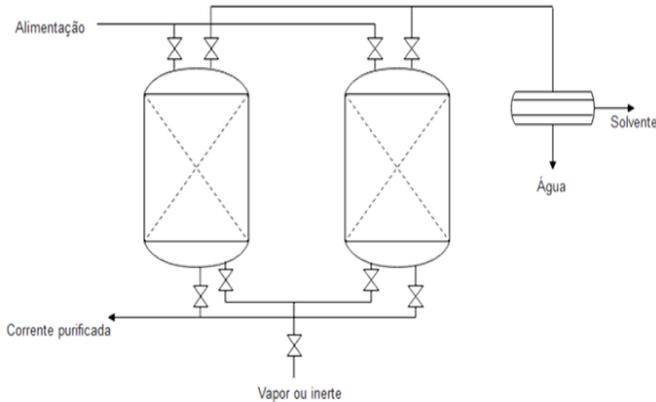


https://ars.els-cdn.com/content/image/1-s2.0-S2095268617300514-gr7_lrg.jpg

4

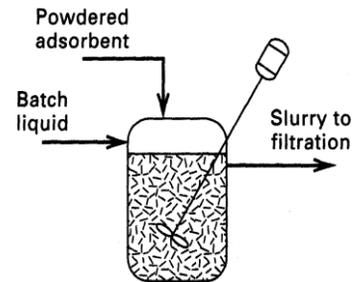
Modos de operação

- Em leito fixo



- *Contínuo em relação ao fluido, em bateladas em relação ao sólido*

- Em bateladas



- Contínuo (em leito móvel)

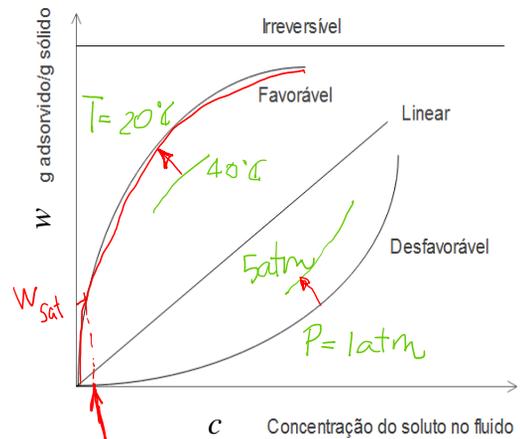
5

Isotermas de equilíbrio

- No separador temos duas fases:
 - *Fase fluida: solvente e soluto*
 - *Fase sólida: adsorvente e soluto (adsorbato)*
- No equilíbrio termodinâmico, o soluto se distribui entre as fases de acordo com o coeficiente de distribuição m

$$m = \frac{c}{w} = \frac{\text{g soluto/cm}^3 \text{ solução}}{\text{g soluto/g sólido}}$$

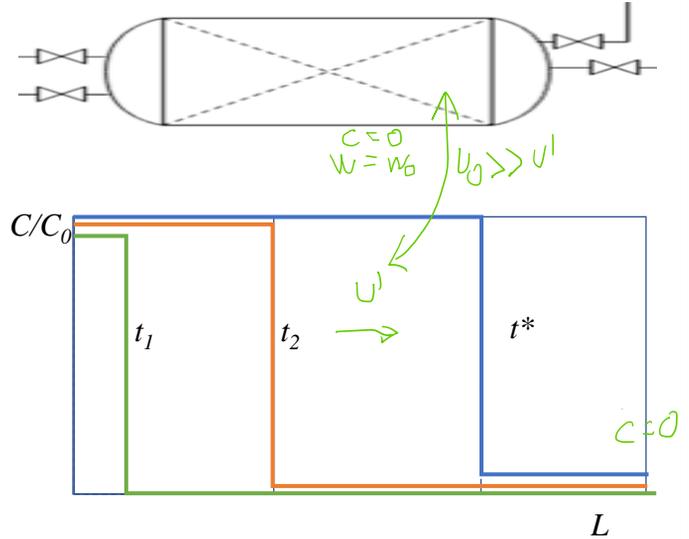
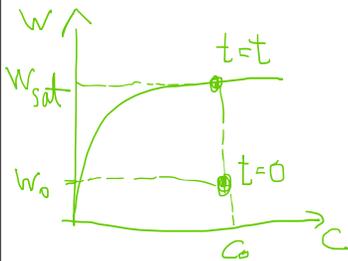
- Ao plotar c vs. w para uma dada T , P , obtemos uma **isoterma de adsorção**
- Forma da curva é importante!
- Adsorção é exotérmica, logo maiores temperaturas são desfavoráveis
- Maiores pressões são favoráveis



6

Adsorção em leito fixo ideal

- Leito fixo cilíndrico de comprimento L
- Fluido com concentração de soluto c_0
- Alimentação em plug-flow com velocidade superficial u_0
- Transporte de massa instantâneo



7

Adsorção em leito fixo ideal

- Quantidade de soluto alimentada Q no tempo t^* :

$$Q = F_A t^* = u_0 C_0 A t^*$$

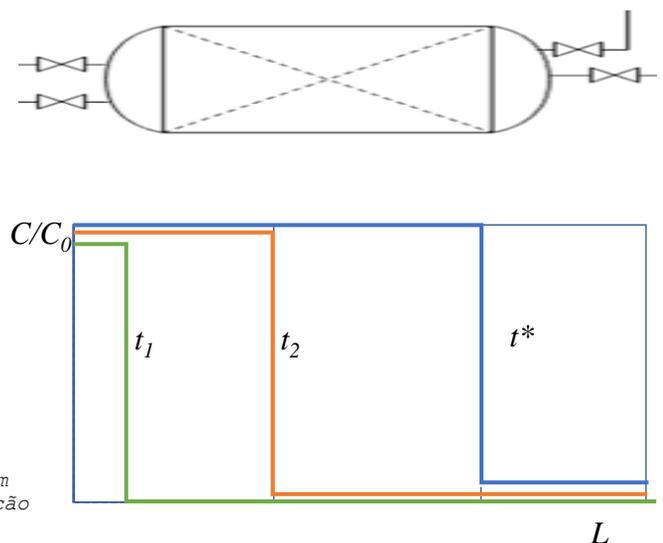
- Quantidade de soluto adsorvida:

$$Q = L A \rho_b (W_{sat} - W_0)$$

- Combinando obtemos o tempo estequiométrico t^* :

$$t^* = \frac{L \rho_b (W_{sat} - W_0)}{u_0 C_0}$$

- t^* é o tempo para saturar um leito de tamanho L alimentado com um gás com concentração inicial C_0 e velocidade superficial u_0 , estando o leito inicialmente com uma concentração W_0 de soluto. W_{sat} é a concentração no sólido em equilíbrio com o gás a C_0 . Não há limitação de transporte de massa no leito



8

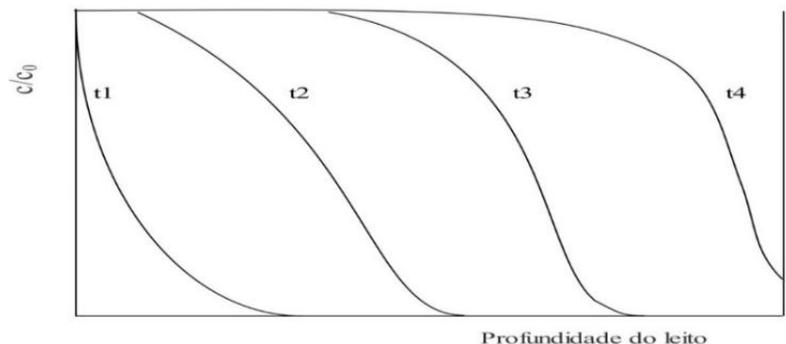
Exercício em grupos na aula

- 3) (12.2.1 – Cussler – 2ª ed – adaptado) Uma solução colorida deve ser clarificada pela adsorção de 99 % do corante em carvão ativo. A massa de solução é 1000 kg e a fração mássica inicial de corante na solução é 0,0096. Sabe-se que a relação de equilíbrio é expressa por: $q = 2,75.y^{0,60}$, sendo q expresso em kg de corante/kg de sólido e y expresso em kg de corante/100kg de solvente. Determine a quantidade de carvão necessária para a operação de remoção em duas situações: a) operação batelada, b) operação em leito fixo considerando-se curva de ruptura (avanço) na forma de degrau. *Respostas: 56 kg e 3,5 kg.*

9

Leito fixo real

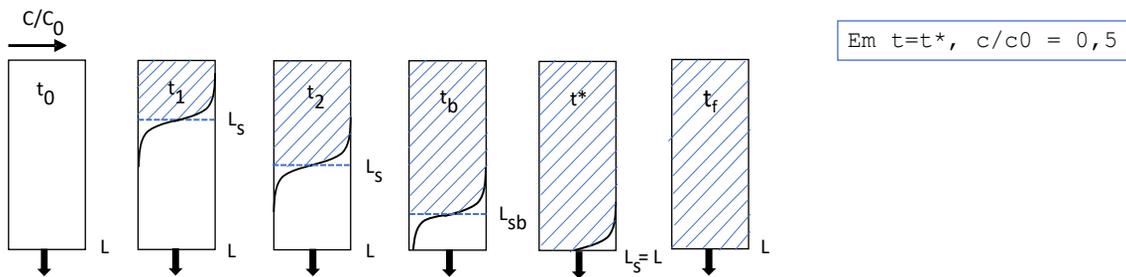
- Zona de transferência de massa:
 - *Se desenvolve quando o transporte de massa não é instantâneo*
 - *é definida como a região (ou o intervalo de tempo) onde ocorre uma variação significativa da concentração ($\sim 0,05 < C/C_0 < \sim 0,95$)*



10

Tempo estequiométrico

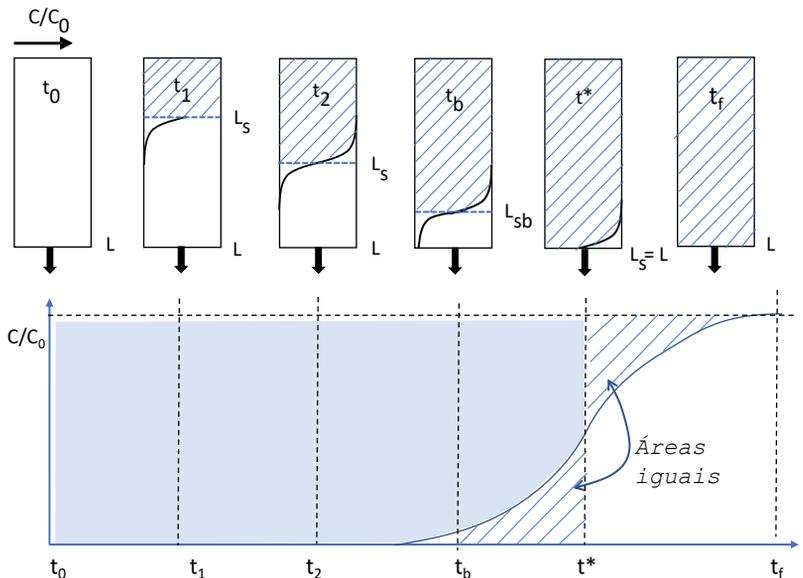
- *Comprimento de leito estequiométrico L_s*
 - É o comprimento de leito ideal que retém a mesma quantidade de soluto que o leito real. Em geral, o perfil de concentrações é uma curva simétrica, de modo que L_s situa-se onde o perfil ideal cruza o perfil real em $c/c_0=0,5$.
- *Tempo estequiométrico (t^*)*
 - No tempo estequiométrico, $L_s = L$, sendo L o comprimento do leito.
 - Em t_f ($t_f > t^*$) o leito fica saturado



11

Curva de ruptura (breakthrough curve)

- *Os perfis não são medidos, é melhor usar informação na saída do leito → curva de ruptura*
- De $t=0$ a $t=t_2$, $c/c_0=0$
- Em t_b a frente de TM começa a se manifestar na saída. Projetista escolhe c/c_0 , p.ex. 0,05.
- Em $t=t_b$, $c/c_0 = 0,05$
- t^* tempo estequiométrico
- Em $t=t^*$, $c/c_0 = 0,5$
- t_f leito saturado
- Interrompe-se a operação no **tempo de ruptura t_b**



12

Curva de ruptura (breakthrough curve)

- A quantidade adsorvida Q é obtida por balanço de massa do soluto na fase fluida

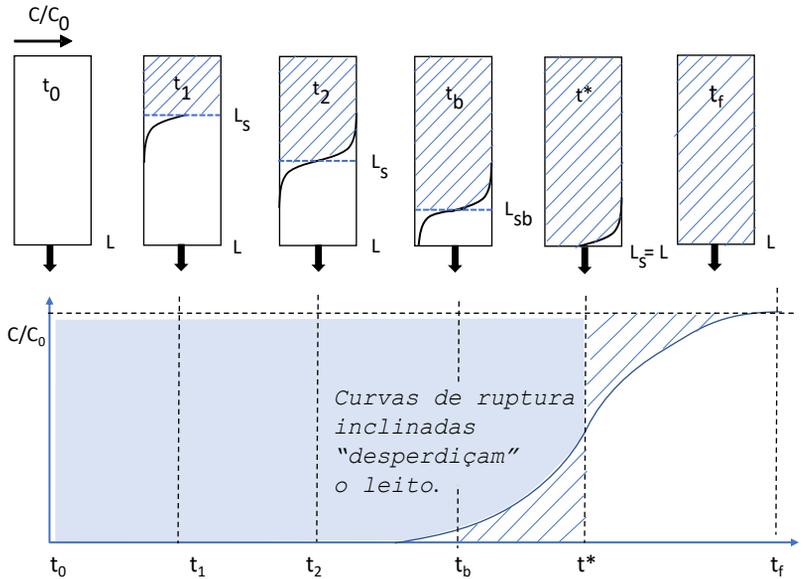
$$Q = \int_{t=0}^{t=ts} (FA_{,e} - FA_{,s}) dt$$

$$= FA_{,e} \int_{t=0}^{t=ts} \left(1 - \frac{FA_{,s}}{FA_{,e}}\right) dt$$

$$= u_0 C_0 A \int_{t=0}^{t=ts} \left(1 - \frac{c}{c_0}\right) dt$$

$$= u_0 C_0 A \left[(ts - t) - \int_{t=0}^{t=ts} \frac{c}{c_0} dt \right]$$

- Q é proporcional à área sobre a curva (pintada)
- Leito ideal: $Q = u_0 C_0 A t^*$

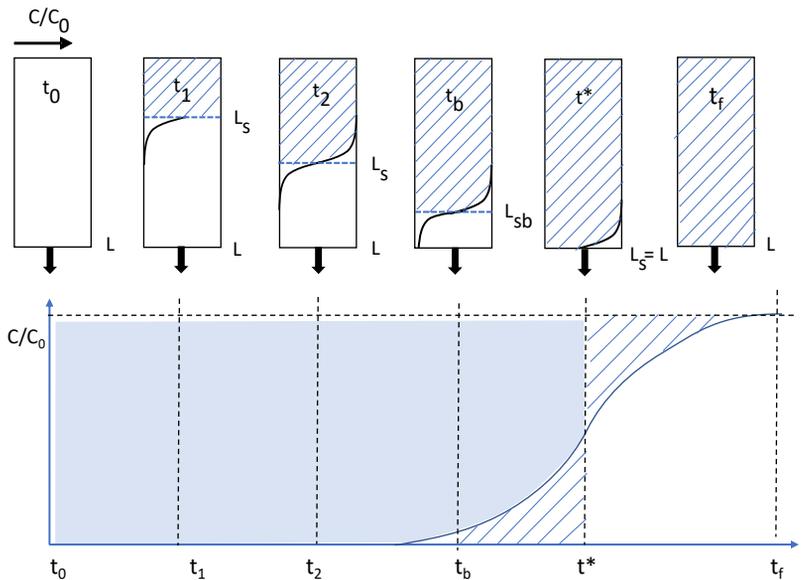


13

Aumento de escala

- Hipóteses
 - zona de transferência de massa tem a mesma forma e se desloca para a saída do leito com velocidade constante u'
 - O perfil de concentrações é simétrico
- Mede-se a curva de ruptura em escala de bancada
- Define-se "comprimento do leito não empregado, LUB:

$$LUB = L - L_{sb}$$
- LUB não varia com o comprimento do leito, é um critério de projeto.



14

Aumento de escala

- $LUB \stackrel{\text{def}}{=} L - L_{sb}$
- A velocidade da frente de avanço é
 - $L_s = u't$; $c/c_0 = 0$
 - $L_{sb} = u't_b$ $c/c_0 = 0,05$ (projetista define)
 - $L = u't^*$ $c/c_0 = 0,5$

Logo

$$LUB = u'(t^* - t_b) = \frac{L}{t^*}(t^* - t_b)$$

• Ou

$$t_b = t^* \left(1 - \frac{LUB}{L}\right)$$

- Procedimento de projeto
 - c/c_0 máximo é especificado
 - Curva de ruptura é determinada experimentalmente
 - Com $c/c_0 = 0,05$ (ou o que for especificado) $\rightarrow t_b$
 - Com $c/c_0 = 0,5 \rightarrow t^*$
 - Com t_b e $t^* \rightarrow LUB$.
- LUB não muda com tamanho da coluna
- Projeto para maior capacidade é realizado usando leito estequiométrico e aumentando o comprimento do leito em LUB metros.

15

Resumo

- Adsorção é o transporte de um soluto de um fluido para a superfície de um sólido poroso
- O fenômeno de adsorção é regido por:
 - *Equilíbrio sólido-fluido, descrito por isotermas de adsorção*
 - *Taxa de transporte de massa*
- Adsorção é usada em operações de separação de fluidos e de estocagem de gases
 - Em separações, modos de operação
 - *Em bateladas*
 - *Contínuo (usualmente múltiplos estágios)*
 - *Leito fixo (contínuo em relação ao fluido e descontínuo em relação ao sólido)*
 - Adsorção em leito fixo
 - *Foi apresentado um método de projeto baseado em determinação experimental da curva de ruptura*
 - *O comprimento de leito não-usado (LUB) é invariante \rightarrow critério de projeto*
- Próxima etapa: modelo fenomenológico para o separador

16

Exercício em grupos na aula

- 1) (Exemplo 25.2 MSH – 5ª ed.) A adsorção de n-butanol de ar foi estudada em um pequeno leito fixo (10,16 cm de diâmetro) com 300 e 600 g de carbono, correspondendo a leitos de 8 e 16 cm de profundidade. a) A partir dos dados de concentração do efluente, estime a capacidade de saturação do leito e a fração de leito usada para $C/C_0 = 0,05$. b) Estime o tempo de “break-point”, para um leito de 32 cm de profundidade. Dados do n-butanol para o Carbono Columbia JXC 4/6: $u_0 = 58$ cm/s, $C_0 = 365$ ppm, $T = 25^\circ\text{C}$, $P = 737$ mm Hg, $D_p = 0,37$ cm, $S = 1194$ m²/g, $\rho_b = 0,461$ g/cm³, $\varepsilon = 0,457$.

300 g	t (h)	1,0	1,5	2,0	2,4	2,8	3,3	4,0	5,0
	C/C ₀	0,005	0,01	0,027	0,050	0,10	0,20	0,29	0,56
600 g	t (h)	5,0	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5
	C/C ₀	0,0019	0,003	0,0079	0,018	0,039	0,077	0,15	0,24

$$C_0 = 1,07 \cdot 10^{-6} \text{ g_butanol cm}^{-3}\text{ar}$$

17

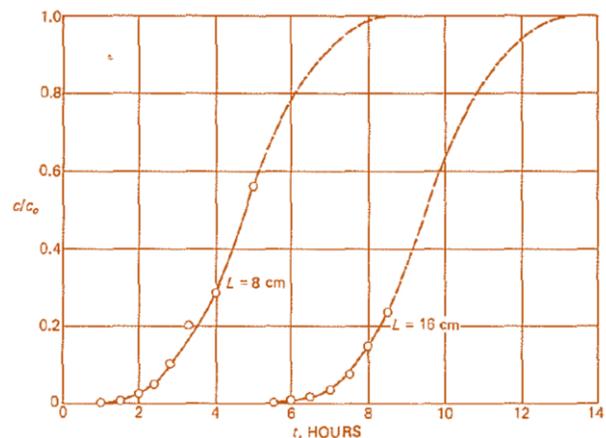
• Conhecidos

- Curvas de ruptura para $L=8\text{cm}$ e $L=16\text{cm}$
- Ruptura em $c/c_0 = 0,05$
- $u_0 = 58 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$ baseado na coluna vazia
- $c_0' = 365\text{ppm molar} \rightarrow$
- $c_0 = 1,07e - 6 \frac{\text{g butanol}}{\text{cm}^3\text{ar}}$ (ar~vapor)
- $T = 25^\circ\text{C}$, $P = \frac{737}{760} = 0,97 \text{ atm}$
- $\rho_{\text{leito}} = 0,461 \frac{\text{g adsorvente}}{\text{cm}^3 \text{ leito}}$
- *Pede-se*
 - Para o leito de 8 cm: Capacidade, fração do leito usada
 - Tempo de breakthrough para $L=32\text{ cm}$

• Roteiro

- Para o leito de 8cm: 1. usar experimentos para determinar tempos de ruptura, estequiométrico e LUB. 2. Usar definição de tempo estequiométrico para obter a conc. de saturação e daí a capacidade do leito.

- Para o leito de 32cm: A concentração de saturação e o comprimento não utilizado LUB não variam com o tamanho da coluna. Use estas informações para calcular o tempo de ruptura deste leito mais longo.



18