

PQI – 3303 – Fenômenos de Transporte III

Aula 9 – Adsorção

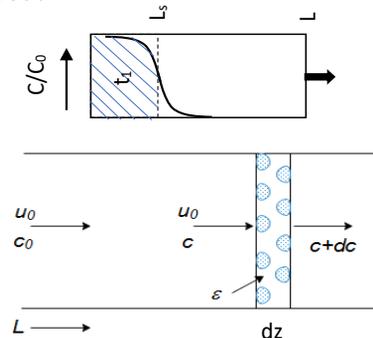
José Luís de Paiva / Marcelo Seckler

Departamento de Engenharia Química da EPUSP

1

Modelo fenomenológico para adsorção em leito fixo

- Descrição do processo
 - Fluido contendo soluto com concentração c_0 alimenta o leito continuamente com velocidade superficial u_0 , T e P conhecidos.
 - Leito preenchido com partículas de adsorvente, inicialmente com concentração de soluto w_0
- Hipóteses
 - Escoamento pistonado e incompressível
 - Adsorvente tem afinidade apenas pelo soluto,
 - Leito formado por partículas uniformes
 - Leito isotérmico
- Balanço de massa para a fase fluida num elemento de volume de leito $dV=AdL$, de profundidade dz .
- C é a concentração de soluto no fluido.
- $\varepsilon = V_{\text{fluido}}/V_{\text{leito}}$ é a porosidade do leito.



2

Balanço de massa para o soluto no fluido

- Para escoamento unidimensional

$$\frac{\partial C}{\partial t} + v \frac{\partial C}{\partial z} + \dot{m}_A = 0$$

- v é a velocidade real do fluido:

$$v = \frac{u_0}{\varepsilon}$$

- \dot{m}_A é a taxa de desaparecimento do soluto da fase líquida em kg soluto por m³ de fluido.

- A taxa de adsorção é proporcional ao afastamento do equilíbrio C-C* (força motriz):

$$\dot{m}_A \varepsilon = K_c a (C - C^*)$$

- Logo

$$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + K_c a (C - C^*) = -u_0 \frac{\partial C}{\partial z}$$

- A área específica interfacial a para partículas de tamanho D_p e esfericidade f vale:

$$a = \frac{6(1 - \varepsilon)}{D_p \phi_s}$$

- E o coeficiente global de transferência de massa K_c :

$$\frac{1}{K_c} = \frac{1}{k_{c,ext}} + \frac{1}{k_{c,int}}$$

- A resistência ao TM no fluido ($k_{c,ext}$) pode ser estimada pela correlação:

$$Sh = 1,17 Re^{0,585} Sc^{1/3}$$

- A resistência ao TM no interior dos poros ($k_{c,int}$) pode ser estimada por

$$k_{c,int} = \frac{D_{ef}}{D_p/10}; D_{ef} \approx \frac{D_{AB}}{10}$$

- onde D_{ef} é a difusividade efetiva

3

Concentração na fase sólida

- \dot{m}_A é a taxa específica de desaparecimento do soluto da fase líquida:

$$\dot{m}_A = \frac{1}{dV_{fluido}} \frac{dm_{adsorvida}}{dt}$$

- O aumento de concentração de soluto no sólido pode ser escrito como:

$$\partial W \stackrel{def}{=} \frac{dm_{adsorvida}}{dm_{sólido}} = \frac{dm_{adsorvida}}{\rho_p (1 - \varepsilon) dV_{leito}}$$

- ρ_p = densidade da partícula
- W = massa adsorvida/massa de sólido

- A massa de soluto $dm_{adsorvida}$ que deixa o fluido é a mesma que entra no sólido, daí:

$$\dot{m}_A dt dV_{fluido} = dW \rho_p (1 - \varepsilon) dV_{leito}$$

- Rearranjando obtemos a taxa de desaparecimento em função da concentração da fase sólida:

$$\dot{m}_A = \rho_p \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\partial W}{\partial t}$$

- E a taxa também pode ser escrita como

$$\dot{m}_A \varepsilon = \rho_p (1 - \varepsilon) \frac{\partial W}{\partial t} = K_c a (C - C^*)$$

4

Solução do balanço de massa com TM

Resumindo, temos $C = C(z, t)$, com:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \dot{m}_A = -v \frac{\partial C}{\partial z}$$

$$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + K_c a (C - C^*) = -u_0 \frac{\partial C}{\partial z}$$

Ou

$$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + \rho_p (1 - \varepsilon) \frac{\partial W}{\partial t} = -u_0 \frac{\partial C}{\partial z}$$

- Cond. Inicial: em $t=0$, $C=0$ para todo z
 $C(z, 0) = 0$
- Cond. Contorno: em $z=0$ $C=C_0$ para todo t
 $C(0, t) = C_0$

- Solução numérica do balanço:
 - Pode ser aplicada para qualquer isoterma

- Solução analítica do balanço, há soluções para casos particulares
 - Isoterma irreversível
 - Isoterma linear
- Isotermas de interesse industrial usualmente situam-se entre estes dois casos-limite

5

Soluções analíticas

- Adimensionais importantes:
 - Tempo adimensional

$$\tau = \frac{u_0 c_0 \left(t - \frac{L\varepsilon}{u_0} \right)}{\rho_p (1 - \varepsilon) L (W_{sat} - W_0)}$$

- Em geral $L\varepsilon/u_0 \ll t$, então

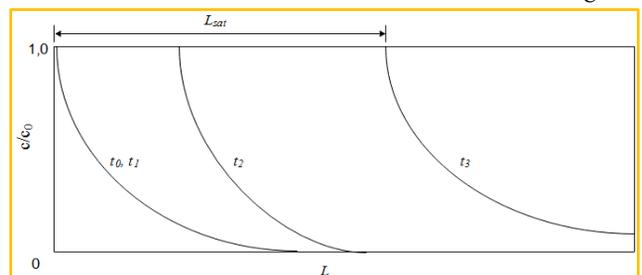
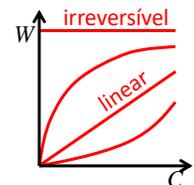
$$\tau = \frac{u_0 c_0 t}{\rho_p (1 - \varepsilon) L (W_{sat} - W_0)} = \frac{t}{t^*}$$

- Para deduzir, revise a definição de t^* e lembre que $\rho_b = \rho_p (1 - \varepsilon)$
- τ representa a razão entre o tempo e o tempo estequiométrico t^* .
- Para resistência desprezível ao transporte de massa, o breakthrough ocorre em $\tau=1$, caso contrário em $\tau < 1$

- Número de unidades de transferência

$$N = \frac{K_c a L}{u_0}$$

- Solução para isoterma irreversível:
 - Isoterma: $W = \text{constante}$



6

Solução para isoterma irreversível

- No intervalo $t=0$ a $t=t_1$ forma-se o perfil desenvolvido. Em t_1 a entrada do leito atinge a saturação.

$$t_1 = \frac{W_{sat}\rho_p(1-\varepsilon)}{K_c a c_0}$$

- Após t_1 , o perfil desloca-se para a direita com velocidade v_z sem alteração do seu formato de decaimento exponencial.

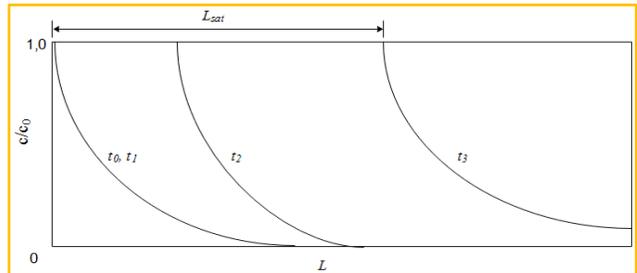
$$v_z = \frac{u_0 c_0}{\rho_p(1-\varepsilon)W_{sat}}$$

- E o comprimento do leito saturado, como antes

$$L_{sat} = v_z(t - t_1)$$

- Com algumas manipulações, a solução da equação para o trecho desenvolvido é

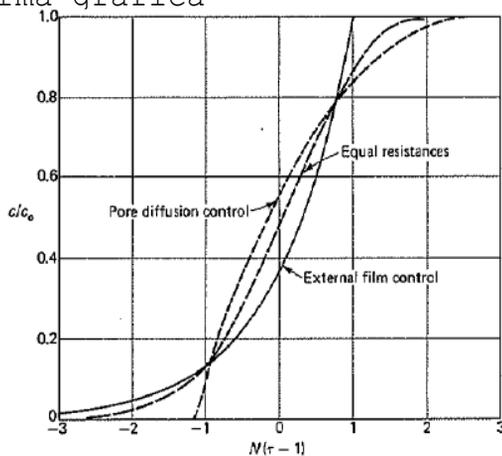
$$\ln \frac{C}{C_0} = N(\tau - 1) - 1$$



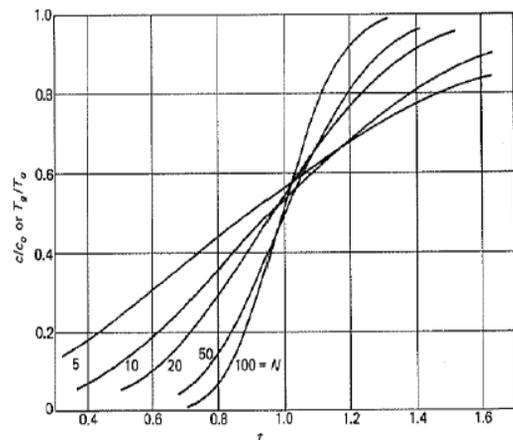
7

Solução para isoterma linear

- Neste caso a solução é complexa, sendo mais conveniente a forma gráfica



Isoterma de adsorção irreversível



Isoterma de adsorção linear

Fonte: McCabe, Smith and Harriot - Unit Operations in Chemical Engineering, 6th ed. , 2001 - Mc Graw Hill.

8

Resumo

- Há 3 abordagens para descrever adsorvedores de leito fixo
- 1. "Método empírico"
 - analogia com um leito ideal
 - curva de ruptura em forma de degrau, isto é, sem limitação de transporte de massa
 - uso de dados experimentais em leito fixo para o projeto de equipamentos.
- 2. Modelo fenomenológico, solução analítica
 - balanços de massa
 - taxas de transporte de massa proporcionais ao afastamento do equilíbrio.
 - Resolução analítica para dois casos extremos
 - isoterma de equilíbrio irreversível
 - isoterma de equilíbrio linear
- 3 Modelo fenomenológico, resolução numérica
 - flexível quanto ao tipo de isoterma.

9

2A (25.1 MSH– 5ª ed - adaptado) Considere a adsorção em leito de carvão ativo (6 a 10 mesh, 1,651 a 3,327 mm) de metil etil cetona (MEC) diluída em ar a 25 °C e 1 atm. A vazão de ar é de 11 000 ft³/min, com 0,43 lb MEC/ 1000 ft³ de ar. A velocidade superficial é de 0,5 ft/s. Estime ~~as dimensões do leito para um ciclo de operação de 8 horas.~~ Considere isoterma de adsorção linear. Dados: densidade do leito = 30 lb/ft³, $\varepsilon = 0,4$, $D_{MEC/ar} = 0,087 \text{ cm}^2/\text{s}$, $v = 0,147 \text{ cm}^2/\text{s}$, saturação de 0,20 g/g de carvão (25 °C) e 0,16 g/g de carvão (40 °C). **O leito tem 3 ft de comprimento**

- Conhecidos
- Condições
 - MEC em ar - carvão, isoterma linear
 - $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ atm}$
 - $C_0 = 0,43 \cdot 10^{-3} \text{ lb ft}^{-3}$
 - $G = 11.000 \text{ ft}^3 \text{ min}^{-1}$
 - $u_0 = 0,5 \frac{\text{ft}}{\text{s}}$ baseado na coluna vazia
- Leito
 - $D_p = 0,249 \text{ cm}$
 - $\rho_b = 0,48 \frac{\text{g adsorvente}}{\text{cm}^3 \text{ leito}} = 30 \frac{\text{lb}}{\text{ft}^3}$, $\varepsilon = 0,4$
 - $L = 3 \text{ ft}$
- Propriedades Fis. Quim. Termod.
 - $v = 0,147 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$
 - $D_{MEC, ar} = 0,087 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$
 - Isoterma linear
 - $w_{sat} = 0,20 \text{ g MEC g}_{\text{carvão}}^{-1}$
- Pede-se
 - Tempo de operação
 - Fração do leito não utilizada

10

Exercício 2A - Roteiro

- Calcular N

$$N = \frac{K_c a L}{u_0}$$

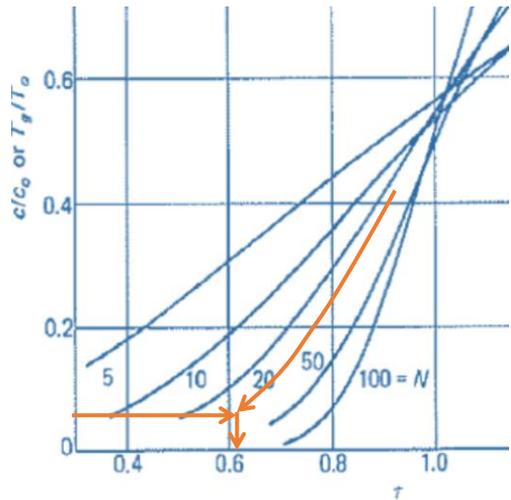
- Determinar área da interface
- Determinar coeficiente global de troca
 - Determinar coef. individual externo
 - Determinar coef. individual interno
- Escolher c/c_0 na ruptura e usar solução gráfica do balanço para isoterma linear para determinar τ
- Com as duas eqs. abaixo obter t_b

$$\tau = \frac{t_b}{t^*}$$

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

- Com t_b e t^* determinar LUB

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



11

4A (25.2 MSH- 5ª ed - adaptado) Emprega-se um leito de carvão (10 a 20 mesh, 0,833 a 1,651 mm) para adsorção de fenol presente em água a 20 °C. A velocidade superficial é de 0,5 cm/s. Estime o número de unidades de transferência para um leito de 12 ft de profundidade. Considere adsorção irreversível e difusividade efetiva na partícula igual a 0,2 vezes a difusividade no líquido. Dados: esfericidade das partículas = 0,85 , $\varepsilon = 0,4$, $D_{\text{fenol/água}} = 8,52 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, $\mu = 1 \text{ cP}$. *Resposta: 3,5*

Calcule o tempo de ruptura e a fração não usada do leito para uma alimentação com concentração de 0,01 g/cm³, sabendo que a isoterma é $w_{\text{sat}} = 0,1 \text{ g fenol/g adsorvente}$

- Condições conhecidas
- fenol em água - carvão, isoterma linear
 - $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = \text{__ atm}$
 - $C_0 = 10^{-2} \text{ gcm}^{-3}$
 - $G = \text{__ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
 - $u_0 = 0,5 \text{ cm s}^{-1}$
- Leito
 - $D_p = 0,1242 \text{ cm}$, esfericidade 0,85
 - $\rho_b = \frac{\text{g adsorvente}}{\text{cm}^3 \text{ leito}}$, $\varepsilon = 0,4$
 - $L = 12 \text{ ft} = 366 \text{ cm}$
- Propriedades fis. Quim. Termod.
 - $\mu = 0,01 \text{ poise}$
 - $D_{\text{fenol, água}} = 8,52 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$
 - $D_{ef} = 0,2 D_{\text{fenol, água}}$
 - Isoterma irreversível
 - $w_{\text{sat}} = 0,1 \text{ g_fenol g_carvão}^{-1}$
- Pede-se
 - N
 - t_b e LUB para $c_0 = 0,01$ e $w_{\text{sat}} = 0,1$

12

Exercício 4A - Roteiro

- Calcular N

$$N = \frac{K_c a L}{u_0}$$

- Determinar área da interface
- Determinar coeficiente global de troca
 - Determinar coef. individual externo
 - Determinar coef. individual interno
- Escolher c/c_0 na ruptura e usar solução do balanço para isoterma irreversível para determinar τ

$$\ln \frac{C}{C_0} = N(\tau - 1) - 1$$

- Com as duas eqs. abaixo obter t_b

$$\tau = \frac{t_b}{t^*}$$

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

- Com t_b e t^* determinar LUB
- $t_b = t^* \left(1 - \frac{LUB}{L}\right)$
- Solução mais rigorosa: obter t_b a partir da definição de τ :

$$\tau = \frac{u_0 c_0 \left(t - \frac{L\varepsilon}{u_0}\right)}{\rho_p (1 - \varepsilon) L (W_{sat} - W_0)}$$