

ADSORÇÃO DA PARAFINA C₁₂ EM COLUNA DE LEITO FIXO DE ZEÓLITA 5A

Allison Gonçalves Silva¹ (Unifacs), Luiz Antônio Magalhães Pontes¹ (Unifacs), Elba Gomes dos Santos¹ (Unifacs), Rodrigo Fonseca Lima² (UFBA), Teddy de Souza Paranhos¹ (Unifacs).

¹Universidade Salvador - UNIFACS, Departamento de Engenharia e Arquitetura, Laboratório de Catálise e Meio Ambiente, Avenida Cardeal da Silva 132, Federação, Salvador-BA, Brasil, CEP: 40220-141, Tel: +55- (71) 3203-2577, e-mail: allison.goncalves@unifacs.br

²Universidade Federal da Bahia – UFBA, Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica, Salvador-BA.

O estado da Bahia vem apresentando, nos últimos anos, um elevado crescimento industrial, principalmente em indústrias demandantes de recursos humanos especializados em engenharias e, especificamente, em engenharia química. Na região metropolitana de Salvador encontram-se, a segunda maior refinaria e o maior complexo petroquímico do país. O Recôncavo baiano foi durante muito tempo o maior produtor de petróleo nacional. Este petróleo tem características peculiares que o tornam um dos melhores do mundo pelo alto teor de parafinas, sua baixa acidez e teores de nitrogênio e enxofre. A Refinaria Landulfo Alves - RLAM utiliza este petróleo para a produção de combustíveis, para produção de nafta petroquímica de muito boa qualidade e para especialidades tais como lubrificantes e parafinas. As n-parafinas tem maior valor agregado que os combustíveis, e são utilizadas na produção de linear alquilbenzeno (LAB) e de outras especialidades parafínicas na indústria de terceira geração de petroquímicos, na indústria moveleira e alimentícia. Uma das mais importantes utilizações desta parafina é na produção de detergentes biodegradáveis a base de linear alquilbenzeno – LAB. O LAB é produzido na DETEN Química a partir do n-dodecano obtido na Refinaria com o petróleo característico baiano. A planta de separação de parafinas da RLAM apresenta gargalos tecnológicos causados por problemas de produção e especificação de produtos. Um deles é o adsorvente que é uma peneira molecular do tipo zeólita 5A, desenvolvida a mais de trinta anos, que separa as parafinas de isoparafinas e aromáticos presentes na corrente de querosene. Desta forma, o presente trabalho de pesquisa tem como objetivo principal, o estudo da adsorção da parafina C₁₂, em fase vapor, utilizando a zeólita 5A na forma de pellet. Através de um planejamento fatorial experimental foi possível verificar a influência das variáveis de entrada: concentração de n-dodecano no sistema experimental; vazão de operação e temperatura sobre a capacidade de adsorção do material adsorvente. Os dados experimentais ilustraram que dentre as variáveis de entrada estudadas, a temperatura e a concentração apresentam efeitos significativos nos valores de capacidade de adsorção, uma vez que, sendo a adsorção um processo isotérmico, o aumento da temperatura provoca um deslocamento do equilíbrio para a fase vapor do sistema. Os resultados obtidos servirão para comparação com novos materiais adsorventes comerciais e desenvolvidos em laboratório para adsorção de parafinas lineares.

Adsorção, zeólita 5A, leito fixo, n-dodecano, planejamento experimental.

1. INTRODUÇÃO

O petróleo explorado nos campos da Bahia apresenta como principal característica, um alto teor de parafinas. Desta forma, durante o seu refino, ocorre a separação de diferentes correntes contendo uma composição relativamente alta de parafinas lineares.

A partir desta corrente é possível se obter n-parafinas utilizando-se um processo de separação adequado. Estas parafinas lineares são vendidas com um maior valor agregado que os combustíveis produzidos na mesma faixa de destilação, possibilitando um aumento considerável da lucratividade do processo de refino. Na faixa do querosene, é possível separar uma corrente de n-parafinas com 10 a 13 átomos de carbono (contendo principalmente n-dodecano, C₁₂) através da adsorção seletiva sobre uma peneira molecular zeolítica (zeólita 5A).

Este processo é realizado na temperatura de aproximadamente 300-330°C, sendo que a corrente de hidrocarbonetos é vaporizada antes da sua admissão nas colunas de adsorção. As n-parafinas na faixa C₁₀-C₁₂ recuperadas por este processo são comercializadas como matéria-prima para obtenção de LAB, que é precursor para síntese de detergentes biodegradáveis (Sohn, 2003). A refinaria da Bahia é a única empresa brasileira que produz esta matéria prima e a DETEN é a única empresa que produz o LAB e o LAS.

A corrente utilizada para recuperação de n-parafinas apresenta em sua composição parafinas cíclicas, ramificadas e compostos aromáticos, que não são adsorvidos nos poros da zeólita, porém utilizados na própria refinaria para produção de QAV-1 (querosene de aviação). Desta maneira, além do processo de separação por adsorção agregar um maior valor a corrente de querosene, ainda tem como objetivo a produção de combustível

de aviação, limitando o mesmo a presença de parafinas lineares, as quais acarretam problemas nas turbinas de aviões a jato (Lens e Aicher, 2005).

A utilização da zeólita 5A como adsorvente no processo para obtenção de n-parafinas tem aproximadamente 60 anos e apresenta algumas limitações, tais como: alto consumo de energia para vaporizar e condensar as correntes de entrada e de saída; a natureza do adsorvente e a temperatura do processo. Devido a estes fatos a zeólita sofre desativação pela formação de depósitos de compostos carbonáceos, coque (Misk et al. 2000; Boucheffa et al. 1997; Uguina et al. 2002), requerendo regenerações periódicas e algumas vezes a troca do adsorvente elevando consideravelmente o custo do processo.

Desta forma, o presente trabalho de pesquisa apresenta como principal objetivo, estudar a separação de n-dodecano/ciclohexano em leito fixo de zeólita 5A, em fase vapor, verificando a influência dos seguintes parâmetros operacionais: temperatura de operação, vazão de alimentação e concentração de n-parafina, sobre a capacidade de adsorção. Os resultados obtidos serão analisados através de curvas de ruptura e análise de superfície de resposta. Os dados obtidos deverão, em trabalhos futuros, ser comparados com novos materiais adsorventes, para a adsorção das parafinas lineares.

2. REVISÃO DA LITERATURA

A adsorção é classificada de acordo com os tipos de interações que ocorrem durante o processo de atração entre o adsorvato e o adsorvente. Geralmente pode-se distinguir-se dois tipos de adsorção: a adsorção física (físissorção) e adsorção química (quimissorção). A adsorção física caracteriza-se por uma baixa interação entre o fluido e o sólido e as forças atuantes são da mesma ordem de grandeza que as forças de van Der Waals, sendo empregada nos processos de separação de compostos de misturas por ser rápida e facilmente reversível. Ruthven (1984) relata que as forças envolvidas na adsorção física incluem tanto as forças de van Der Waals (dispersão-repulsão) como interações eletrostáticas (polarização, dipolos e quadripolos).

A grande vantagem que a adsorção possui quando comparada com outros processos de separação, reside no fato desta apresentar uma elevada seletividade molecular, permitindo a separação de vários componentes com um baixo consumo energético. O primeiro passo para o desenvolvimento de um processo de separação utilizando adsorção é, geralmente, a escolha do material adsorvente, ou até mesmo, o desenvolvimento de um adsorvente adequado para a separação desejada. Este material deve possuir uma elevada seletividade, estabilidade térmica, resistência mecânica e elevada capacidade de adsorção para promover a separação desejada e de maneira econômica (Ruthven, 1984).

A concepção mais natural de aplicação industrial para adsorção como processo de separação, consiste em uma coluna (leito) recheada de partículas de adsorvente, a ser percolada pela mistura da qual se deseja extrair ou remover um ou mais componentes. Os processos de separação em escala comercial podem ser classificados em dois grupos (dependendo somente do modo de operação): processos cíclicos em batelada e processos contínuos em contracorrente (Cavalcante Jr., 2000).

O processo em batelada é o mais antigo e amplamente utilizado. Como exemplo do processo cíclico em batelada tem-se a adsorção em leito fixo. Nesta técnica o adsorvente é saturado e regenerado em colunas de leito fixo, alternadamente, em um processo cíclico. Esta tem sido empregada em processos de separação em grande escala, como também, para estimar parâmetros em escala laboratorial (Gutsche e Hartmann, 1996). São exemplos deste processo a eliminação de fenol de efluentes líquidos ou de VOCs (Compostos orgânicos voláteis) de efluentes gasosos, a recuperação de metais de água de extração de petróleo (Santos, 2005) e a separação de parafinas lineares de uma fração de querosene (Sohn, 2003).

Desta forma, a utilização de materiais, como as zeólitas, é de fundamental importância. Os primeiros adsorventes microporosos utilizados foram a sílica gel, alumina ativada e o carvão ativado. Entre 1949 e 1954 R. M. Milton e D. W. Breck descobriram algumas zeólitas de interesse comercial, as do tipo A, X e Y. Em 1954 a Union Carbide comercializou zeólitas sintéticas como uma nova classe de materiais industriais para a separação e purificação (Silva, 1999).

Zeólitas são aluminosilicatos que englobam um grande número de minerais naturais e sintéticos os quais apresentam em sua constituição metais alcalinos ou alcalinos terrosos, estruturados em redes cristalinas tridimensionais, compostas de tetraedros do tipo TO_4 ($T = Si, Al, B, Ge, Fe, Co$ etc) unidos nos vértices através de átomos de oxigênio.

Em 1959 a Union Carbide colocou no mercado o processo “ISOSIV” para a separação de parafinas lineares de iso-parafinas, cicloparafinas ou compostos aromáticos, representando o primeiro grande processo de separação usando a seletividade do peneiramento molecular (Silva, 1999).

A separação de n-parafinas da corrente de querosene é realizada por diversas razões. Na faixa de hidrocarbonetos mais pesados, as normais parafinas são desejadas, principalmente para a produção de plásticos, linear alquilbenzeno, detergentes alcoólicos, etoxilatos e etc. (Sohn, 2003).

3. METODOLOGIA

3.1 Materiais e Reagentes

O adsorvente utilizado foi uma zeólita comercial do tipo 5A na forma de *pellet* cilíndrico (Alfa Aesar). Algumas de suas características físicas foram determinadas, tais como a densidade aparente e real (determinadas por picnometria), área superficial e diâmetro médio de poros por adsorção física de N_2 a 77K, através do equipamento ASAP 2020.

Os reagentes utilizados na etapa de adsorção foram n-dodecano (Alfa Aesar, 99%) e o ciclohexano (Merck, 99,5%) como componente inerte. Utilizou-se n-hexano (Quimex, 98,5%), para dessorver o n-dodecano, regenerando o leito para as suas condições iniciais.

3.2 Aparato Experimental

Para a realização dos experimentos de adsorção e obtenção das curvas de ruptura, foi montado um aparato experimental, ilustrado esquematicamente na Figura 1.

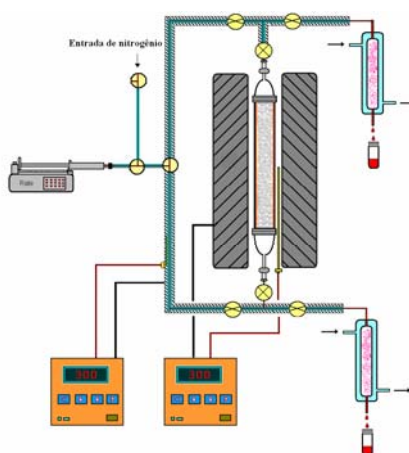


Figura 1. Diagrama esquemático do sistema de adsorção utilizado.

O equipamento experimental é constituído por uma bomba dosadora, apresentando como recipiente uma seringa de aço inox 316, com capacidade de fluxo de $100\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (Coler Parmer). Um forno para aquecimento da coluna de leito fixo confeccionada em aço inox 316, com altura de 18cm e diâmetro interno de 1,6cm. Todas as linhas são aquecidas com o intuito de manter as correntes de entrada e saída vaporizadas, ajustadas a partir de leituras de termopares. A corrente de saída vaporizada é alimentada diretamente a um condensador de aço inox, refrigerado com fluxo contínuo de água corrente, para se obter uma corrente líquida. As amostras coletadas são posteriormente analisadas em um cromatógrafo gasoso CG CP-3800 Varian, detector FID e coluna capilar CP SIL 5B metilsilicone de 30m.

A coluna de leito fixo foi empacotada com 23g de zeólita 5A, sendo a primeira etapa realizada, foi à ativação do adsorvente, a uma temperatura de 360°C , sob vazão de nitrogênio de $60\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, durante um período de 24 horas, visando à remoção de compostos pré-adsorvidos (Silva e Rodrigues, 1997a).

Após ativação do leito adsorvente, este foi submetido a uma passagem de n-hexano, a 300°C com vazão de $1\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, durante 30 minutos. Esta etapa inicial é fundamental para que a coluna de adsorção tenha as mesmas condições operacionais em todas as corridas além de regenerar o leito, deslocando as parafinas lineares dos poros da zeólita 5A (Sonh, 2003).

Após a passagem de n-hexano no leito, fechava-se a válvula de acesso do dessorvente e abrindo-se a válvula para alimentação de n-dodecano/ciclohexano. As amostras eram coletadas em intervalos de tempos definidos, em frascos de vidros com tampa e vedação apropriadas.

3.3 Planejamento Experimental

Foi utilizado um planejamento fatorial experimental, o qual permitiu um estudo mais abrangente das variáveis de entrada, realizando uma quantidade mínima de experimentos. As variáveis de entrada estudadas foram: temperatura de operação do leito, vazão de alimentação e concentração de n-dodecano obtendo como resposta a capacidade de adsorção de n-dodecano.

O planejamento experimental utilizado foi o do tipo 2^3 , realizando mais dois experimentos no ponto central, totalizando 10 corridas experimentais. Os valores reais e codificados das variáveis estudadas são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Níveis e valores reais do planejamento fatorial experimental.

Variáveis de entrada	Nível (-1)	Nível (0)	Nível (+1)
Temperatura do experimento (°C)	250	275	300
Vazão (mL.min ⁻¹)	1	3	5
Concentração de n-parafinas (%m/m)	10	20	30

A faixa de operação escolhida para a temperatura foi fundamentada em dados de Pal et al., (1983), Miano (1996), Symoniak et al., (1972), os quais utilizaram temperaturas entre 250 – 360°C.

A concentração de entrada foi obtida de acordo com dados de correntes industriais na faixa de querosene, no caso do n-dodecano encontra-se entre 10-30% em massa (Symoniak et al., 1972). A vazão foi proposta de acordo as condições experimentais do sistema, levando em consideração, que toda a solução de n-dodecano/ciclohexano fosse vaporizada, tanto na linha de alimentação, como na própria coluna.

4. RESULTADOS

Algumas propriedades físicas do adsorvente foram determinadas pelo método de picnometria (densidade real e aparente) e por adsorção de N₂ a 77K (área superficial e diâmetro médio de poros). Os valores obtidos encontram-se na Tabela 2:

Tabela 2. Propriedades Físicas da zeólita 5A.

Parâmetros Físicos Experimentais			Referências
ρ_r	2,61 g/cm ³	2,22 g/ cm ³	Silva et al., (2000)
ρ_{ap}	1,71 g/cm ³	1,45 g/ cm ³	Silva e Rodrigues (1997b)
ε_p	0,35	0,35	Silva et al., (2000)
Área superficial	439 m ² /g	459 m ² /g	Alpay et al., (1996)
d_p	4 – 4,4Å*	4,4Å	Ruthven (1984)

*Parâmetro determinado pelo método t-plot

A reprodutibilidade das corridas experimentais foi obtida através de dois experimentos nas mesmas condições de operação. Na Figura 2 é apresentado uma curva de ruptura, demonstrando a reprodutibilidade dos ensaios experimentais, e a confiabilidade dos experimentos.

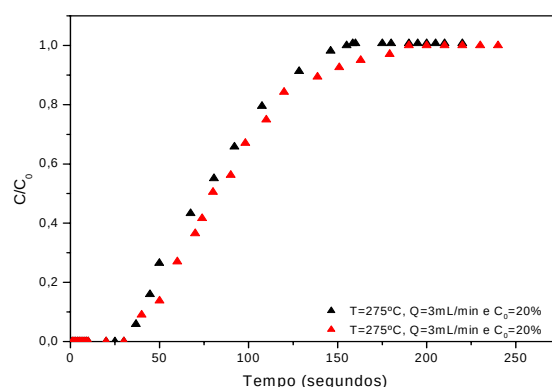
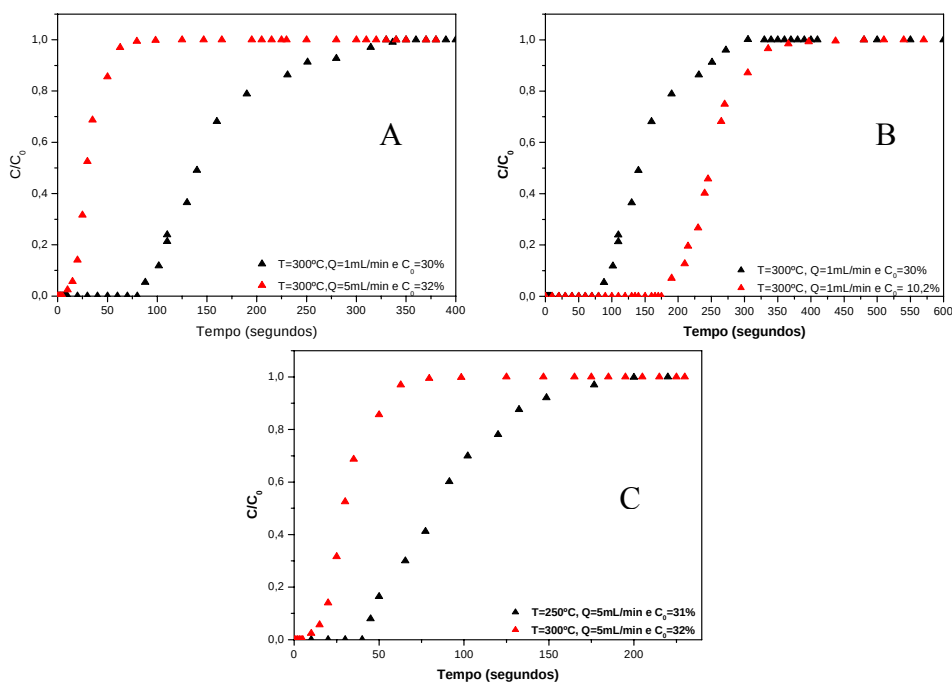


Figura 2. Reprodutibilidade dos ensaios experimentais

No intuito de verificar o comportamento do leito com diferentes condições experimentais, foram obtidas curvas de ruptura. Os resultados são apresentados nas Figuras 3 (A), (B) e (C).



Figuras 3 - Curvas de Ruptura e a influências das variáveis: (A) vazão, (B) concentração de entrada, e (C) temperatura.

O efeito da vazão de operação pode ser verificado na Figura 3 (A), a qual indica uma forte influência nas resistências difusionais. Desta maneira um aumento da vazão resulta numa redução da resistência de transferência de massa no filme, conseqüentemente, uma redução da zona de transferência de massa (Vjayaraghavan, 2005). O aumento da vazão é acompanhado pela diminuição da capacidade de retenção da coluna, devido ao fato do tempo de residência do fluido no leito ser menor.

O efeito da concentração de n-dodecano, sobre as curvas de ruptura está ilustrado na Figura 3 (B). Pode-se verificar, nesta Figura, que um aumento da concentração de entrada na fase fluida provocou uma diminuição no tempo sobre a curva de ruptura. Este fato deve-se que, quando se têm maiores concentrações de n-dodecano na entrada da coluna, têm-se uma saturação mais rápida do leito fixo de zeólita 5A. De acordo (Kleinubing, 2006) a força motriz para adsorção é a diferença entre o adsorvato da fase fluida e o adsorvente e desta forma, altas concentrações presentes na fase fluida, fornecem uma elevada força motriz para o processo de adsorção e isto explica menores tempos de saturação do material adsorvente.

Observa-se na Figura 3(C) que, quando ocorre um aumento da temperatura de operação, diminui-se o tempo de saturação na curva de ruptura, ilustrado. Isto ocorre devido o processo de adsorção ser exotérmico e um aumento da temperatura provocar o deslocamento do equilíbrio para fase vapor.

Os valores de capacidade de adsorção obtidos encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3. Dados das condições operacionais e de capacidade de adsorção.

Corrida	Temperatura (°C)	Vazão mL.min ⁻¹	C ₀ (% m/m)	Adsorção (g/100g)
1	250	1	30	5,9
2	250	1	10	4,0
3	250	5	30	9,4
4	250	5	10	3,7
5	300	1	30	14,0
6	300	1	10	4,5
7	300	5	30	14,6
8	300	5	10	3,7
9	275	3	20	9,5
10	275	3	20	9,4

Os valores máximos de capacidade adsorção foram encontrados nos experimentos 1, 3, 9 e 10, ilustrados na Tabela 3, onde se verificou o efeito da temperatura.

O elevado valor de capacidade de adsorção observado nos experimentos 5 e 7 devem-se ao fato de um novo lote de material adsorvente ser utilizado na coluna de leito fixo.

Os valores de capacidade de adsorção obtidos, dentro das condições operacionais utilizadas, estão de acordo com os reportados na literatura, segundo (Pal et al. 1983), obtendo dados de adsorção mediante o método gravimétrico, na faixa de temperatura de 250-300°C, obtendo valores de 6-9g/100g de n-dodecano.

Foi feita uma análise da significância estatística dos dados, apresentados na Tabela 4, que foram utilizados para gerar um modelo empírico através da regressão.

Tabela 4. Análise de variância (ANOVA).

% Variância explicada	95,60%
Coefficiente de correlação	0,978
Teste F calculado	221,52
Teste T tabelado (95%) de confiança	4,74
$F_{\text{calculado}}/F_{\text{tabelado}}$	46,73

Observa-se que a % de variância é de 95,60%, ou seja, 95,60% da variação em torno da média é explicada pela regressão, sobrando somente 4,4% de resíduos. De acordo com (Barros Neto et al. 2001) quanto maior for a fração descrita pela regressão, melhor será o ajuste do modelo, o qual pode ser observado, pelo coeficiente de determinação, 0,978.

Outra relação estabelecida é a do teste F realizado. Verificou-se que o valor obtido para o F calculado foi de 221,52 apresentando ser maior que o valor de F tabelado (com 95% no nível de confiança) de 4,74, mostrando que o modelo matemático obtido é estatisticamente preditivo e significativo, segundo (Barros Neto et al. 2001, Massart et al. 1978).

Através da regressão dos dados experimentais obtidos, foi possível obter um modelo matemático codificado em função das variáveis independentes, conforme descrito na Equação (1).

$$\text{Cap. adsorção} = 7,86 + 3,49 (C_0) - 0,38 (Q) - 1,73 (T) - 0,64 (C_0 Q) - 1,59 (C_0 T) - 0,42 (Q T) \quad (1)$$

Onde C_0 é a concentração de entrada do n-dodecano, T a temperatura do sistema e Q a vazão de operação.

Desta forma, verifica-se que de acordo com a Equação 1 e com a análise das superfícies de respostas, que apenas a temperatura de operação e a concentração de entrada apresentaram influência significativa sobre a capacidade de adsorção.

A partir do modelo linear, Equação empírica (1) foi possível obter as superfícies de resposta, as quais ilustram a influência das variáveis de entrada: temperatura de operação do leito, vazão de alimentação e concentração de n-dodecano obtendo como resposta a capacidade de adsorção de n-dodecano. Estas estão mostradas nas Figuras 4(A), (B) e (C).

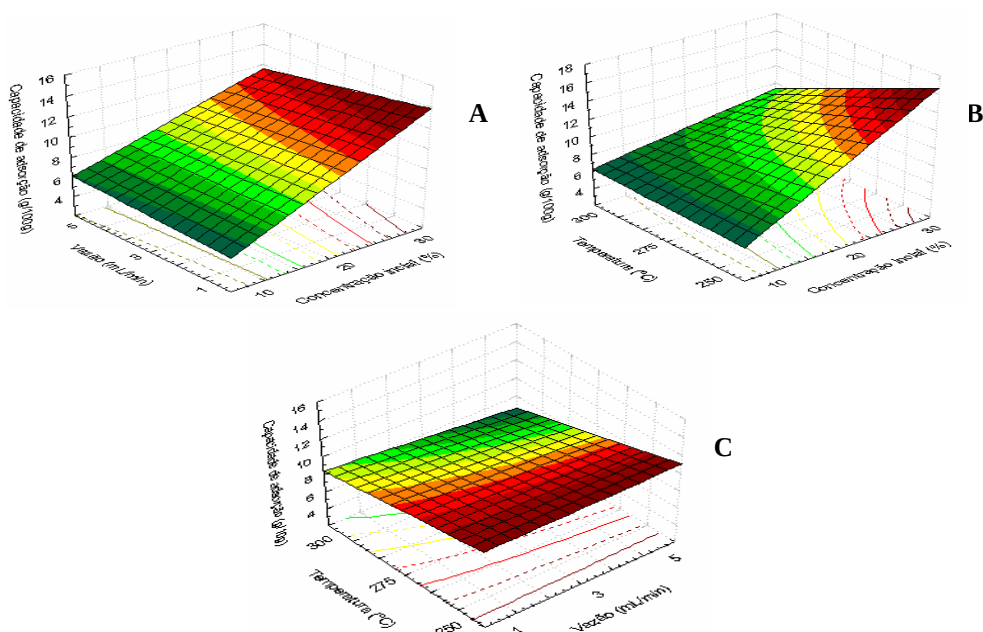


Figura 4. Influência das variáveis: concentração de entrada, vazão, temperatura, sobre a resposta, capacidade de adsorção de n-dodecano em leito fixo.

Na Figura 4 (A) observa-se o efeito da concentração de entrada e a vazão de alimentação sobre o valor da capacidade de adsorção. Verifica-se, através da superfície de resposta, que um aumento da concentração inicial, favorece a maiores valores da variável resposta. Este fato é explicado pela diferença de concentração entre as fases fluida e sólida, elevando desta a força motriz, aumentando à capacidade de adsorção.

Verifica-se na Figura 4 (B), o efeito da temperatura de operação e da concentração da fase fluida, estando à vazão fixa no ponto central. É observado que a concentração de entrada influencia bastante no valor da capacidade de adsorção, não sendo significativo a influência da temperatura.

É observado na Figura 4(C), que as variáveis temperatura e vazão apresentam influência sobre a variável resposta. Nesta Figura é verificado que temperaturas de operação na faixa de 250-275°C é obtido maiores valores de capacidade, devido o processo de adsorção ser exotérmico desta forma, um aumento da temperatura favorece o deslocamento do equilíbrio para a fase vapor. Em qualquer faixa de vazão de operação, foram obtidos valores significativos sobre a variável resposta.

5. CONCLUSÃO

Medidas da capacidade de adsorção, através da técnica de análise das curvas de ruptura e estudo estatístico da influência das variáveis de entrada: temperatura de operação, vazão de alimentação e concentração da fase fluida, foi realizada com sucesso.

Através das curvas de ruptura, foi verificado o efeito das condições do processo de adsorção, onde foi possível observar que quando se tem maiores concentrações de entrada de n-parafina, maiores vazões de operação e maiores temperaturas, têm-se menores tempos de ruptura e uma saturação mais rápida do leito adsorvente de zeólita 5A.

Mediante análise do planejamento fatorial experimental, foi possível verificar que, das variáveis de entrada estudadas: temperatura, concentração e vazão de operação, apenas a concentração de n-dodecano e a temperatura do sistema apresentaram efeitos significativos sobre a variável resposta: capacidade de adsorção, não sendo observado efeitos da variável vazão de operação. A concentração de n-dodecano apresentou um efeito positivo sobre a capacidade de adsorção do sistema, pois o aumento desta variável do nível (-1) para (+1) provocou um aumento na variável resposta estudada de 4,0g/100g para 14g/100g. A temperatura apresentou um efeito negativo sobre o sistema de adsorção, provocando uma diminuição de -1,73 quando ocorre um aumento dos níveis (-1) para (+1).

Os dados de capacidade de adsorção estão coerentes com os reportados na literatura, demonstrando que o sistema de adsorção, apresenta medidas excelentes referente à adsorção de n-parafina em leito fixo utilizando zeólita 5A como adsorvente.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o suporte fornecido pelo CNPq, FAPESB, Petrobras e ANP/PRH-23 pelo o auxílio a bolsa de pesquisa a FINEP (Financiadora de Estudos e Projetos) e a RECAT pelo o apoio.

7. REFERÊNCIAS

- ALPAY, E., HAQ, N., KERSHENBAUM, L.S., KIRKBY, N.F. Adsorption parameters for strongly adsorbed hydrocarbon vapours on some commercial adsorbents. **Gas Separation Purification**, v.10, p. 25-33, January 1996.
- BARROS NETO, B., SCARMINIO, J. S., BRUNS, R., **Planejamento e Otimização de experimentos**. Campinas, Ed. da Unicamp, 2001. 401p
- BOUCHEFFA, Y., THOMAZEAU, C., CARTRAUD, P., MAGNOUX, P., GUINET, M. Fomation of carbonaceous compounds from propene and isobutene over 5A zeolite. Influence of temperature on their compositions and locations. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 36, p. 3198-3204, February 1997.
- CAVALCANTE JR., Industrial Adsorption Separation Process: Fundamentals, modeling and applications, **Latin American Applied Research**, v. 30, p.357-364, 2000.
- GUTSCHE, R., HARTMANN, K. Generalized Criteria for predicting the dynamics of continuous-flow chemical system – I. **Application to Adsorber System. Chemical Engineering Science**, v.51, p. 3519-3536, 1996.
- KLEINUBING, S. J. **Remoção de cádmio, chumbo e cobre utilizando zeólita natural cliptilolita em coluna de leito fixo**. Jul. 2006. 103p. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas. Orientador Meuris Gurgel Carlos da Silva, P.D. Faculdade de Engenharia Química, Campinas, 2006.

- LENZ, B., AICHER, T. Catalytic autothermal reforming of Jet Fuel. **Journal of Power Sources**, v. 149, p. 44 – 52, September 2005.
- MASSART, D.L., DIJKSTRA, A., KAUFMAN, L. **Evaluation and Optimization of Laboratory Methods and Analytical Procedures, a survey of statistical and mathematical techniques**. New York, Elsevier Scientific Publishing Company, 1978.
- MIANO, F. Adsorption of hydrocarbon vapour mixtures onto zeolite 5A. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.110, p. 95-104, October 1996
- MISK, M., JOLY, G., MAGNOUX, P., GUINET, M., JULLIAN, S. Formation of coke from propene over 5A adsorbents – influence of binder on the coke composition, location and removal. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 40, p. 197 – 204, June 2000.
- PAL, T. K., ROESCH, J., FETTING, F., MUKHERJEA, R. N. Investigation of adsorption of n-heptane, n-dodecane and their mixtures on 5A molecular sieves. **German Chemical Engineering**, v.6, p. 371 – 381, 1983.
- RUTHVEN, D. M. **“Adsorption: Theory and Practice”**, In: I Encontro Brasileiro sobre Adsorção, Fortaleza, CE (1996).
- RUTHVEN, D. M., **Principles of Adsorption and Adsorption Process**, John Wiley & Sons, New York, 1984.
- SANTOS, E. G. **Estudos da adsorção de contaminantes Orgânicos provenientes da água de extração do petróleo, em coluna de leito fixo, utilizando biomassas como adsorvente**. Jun. 2005. p.220 Tese de Doutorado. Universidade Federal de Campina Grande. Orientadora: Odelsia L. Sanches de Alsina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Campina Grande, 2005.
- SANTOS, E. G. **Estudos da adsorção de contaminantes Orgânicos provenientes da água de extração do petróleo, em coluna de leito fixo, utilizando biomassas como adsorvente. Falta o mês, 2005. XXp.** Tese de doutorado. Orientador (a): Odelsia L. Sanches de Alsina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Campina Grande.
- SILVA, A.O.S. **Síntese, caracterização e propriedades catalíticas de aluminofosfatos contendo nióbio**. Agosto, 1999. 137p. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Orientador: Antônio Souza de Araújo, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Natal.
- SILVA, J. A. C., MATA, V. G., DIAS, M. M., LOPES, J. C. B., RODRIGUES, A. E. Effect of coke in the equilibrium and kinetics of sorption on 5A molecular sieves zeólitas. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 39, p. 1030-1034, 2000.
- SILVA, J. A. C., RODRIGUES, A. E. Equilibrium and kinetics of n-hexano sorption in pellets of 5A zeolite. **AIChE Journal**, v. 43, nº10, p. 2524 – 2534, October 1997b.
- SILVA, J. A. C., RODRIGUES, A. E. Fixed-bed adsorption of n-pentane/isopentane mixture in pellets of 5A zeolite. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 36, p. 2524 – 2534, may 1997a.
- SOHN, S. W. **“Kerosene IsoSiv Processes for production normal paraffins”**, in **Handbook of petroleum refining processes**. MEYERS, R. A (Ed). McGraww-Hill, 3ª Ed., New York, 2003.
- SYMONIAK, M. F., TORKE, D., HOLMES, E. S., HEIGHTS, Y. **“Isoparaffin-nparaffin separations process”**. U.S Patente nº 3,700,589, Oct. 24, 1972).
- UGUINA, M.A., SOTELO, J.L., CALLEJA, G., DÍAZ, J.A., CASTILLO, E. Effects of Operating Conditions on Coke deactivation of 5A molecular sieves in n-decane adsorption/desorption. **Adsorption**, v.8, p.133 – 140, April 2002.
- VIJAYARAGHAVAN, K., JEGAN, J., PALANIVELU, K., VELAN, M., Biosorption of Copper, Cobalt and Nickel by Marine Alga Ulva reticulata in a packed Column. **Chemosphere**, v.60, p. 419- 426, 2005.

ADSORPTION OF PARAFFIN C₁₂ ON ZEOLITE 5A IN COLUMN OF FIXED BED

The State of Bahia come presenting, in the last years, one high industrial growth, mainly in litigious industries of specialized human resources in engineering and, specifically, in chemical engineering. In the metropolitan region of Salvador are located, the second bigger refinery and the biggest petrochemical complex of the country. The eastern Brazil was during much time the national oil biggest producer. This oil has peculiar characteristics that become it one of the best ones of the world for the high paraffin content, low acidity and low nitrogen and sulphur content. The Landulfo Alves Refinery – RLAM uses this oil for the fuel production, for petrochemical production of very good quality nafta and for specialties such as lubricant and paraffins. The n-paraffins have bigger aggregate value that the fuels, and are used in the production of linear alquilbenzene (LAB) and other paraffins specialties in the petrochemical third generation industry, in the food industry. One of the most important uses of this paraffin is in the biodegradable detergents production that contains linear alquilbenzene – LAB. The LAB is produced in DETEN-Chemistry from the n-dodecano gotten in the refinery with the Bahia characteristic oil. The paraffin separation plant of the RLAM presents technological deficiencies caused by

production problems and specification of products. One of them is one molecular sieves adsorbent of the type 5A zeolite, developed more than the thirty years, that separate the paraffins of isoparaffins and aromatical in the kerosene chain. Of this form, the present work of research has as main objective the adsorption study of C₁₂ paraffin, in vapor phase, using the 5A zeolite in the pellet form. Through an experimental factorial planning it was possible to verify the entrance variable influence: n-dodecano concentration in the experimental system; operation outflow and temperature on the adsorption capacity of the adsorbent material. The experimental data had illustrated that amongst the studied entrance variable, the temperature and the concentration presented significant effect in the values of adsorption capacity once that, being the adsorption an isothermal process, the increase of the temperature provokes a displacement of the equilibrium for the system vapor phase. The gotten results will serve for comparison with new commercial adsorbents materials and developed in laboratory for adsorption of linear paraffins.

Adsorption, zeolite 5A, fixed-bed, n-dodecane, experimental design.

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo deste artigo.