

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Nº 38

P

P

E

Q



TESE DE DOUTORADO

SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DO PROCESSAMENTO CATALÍTICO DO GLICEROL EM REATOR DE LEITO GOTEJANTE PARA A OBTENÇÃO DE 1,2-PROPANODIOL E ETILENOGLICOL

Rafael Araújo Melo

Orientadores: Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho

Prof. Dr. Cesar Augusto Moraes de Abreu

Recife/PE

Abril/2015

RAFAEL ARAÚJO MELO

**SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DO PROCESSAMENTO
CATALÍTICO DO GLICEROL EM REATOR DE LEITO
GOTEJANTE PARA A OBTENÇÃO 1,2-PROPANODIOL E
ETILENOGLICOL**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Linha de pesquisa: Catálise, cinética química, reatores químicos e simulação

Orientadores: Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho

Prof. Dr. Cesar Augusto Moraes de Abreu

Recife/PE
Abril/2015

Catalogação na fonte
Bibliotecária Margareth Malta, CRB-4 / 1198

M528s Melo, Rafael Araújo.

Simulação computacional do processamento catalítico do glicerol em reator de leito gotejante para a obtenção de 1,2-propanodiol e etilenoglicol / Rafael Araújo Melo. - Recife: O Autor, 2015.

164 folhas, il., gráf., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho.

Coorientador: Prof. Dr. Cesar Augusto Moraes de Abreu.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2015.

Inclui Referências e Apêndices.

1. Engenharia Química. 2. Hidrogenólise. 3. Glicerol. 4. Catalisador. 5. Reator de leito gotejante. I. Lima Filho, Nelson Medeiros de. (Orientador). II. Abreu, Cesar Augusto Moraes de. (Coorientador). III. Título.

UFPE

660.2 CDD (22. ed.)

BCTG/2015-186

RAFAEL ARAUJO MELO

**SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DO PROCESSAMENTO
CATALÍTICO DO GLICEROL EM REATOR DE LEITO
GOTEJANTE PARA A OBTENÇÃO 1,2-PROPANODIOL E
ETILENOGLICOL**

Linha de Pesquisa: Reatores Químicos e Catálise

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, defendida e aprovada em 10 de Abril de 2015 pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:

Profº. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho/DEQ-UFPE

Profº. Dr. Cesar Augusto Moraes de Abreu/DEQ-UFPE

Profº. Dr. Jornandes Dias da Silva/LATEA-UPE/POLI

Drª. Laísse Carvalho de Albuquerque Maranhão/DEQ-UFPE

Profº. Dr. Mohand Benachour/DEQ-UFPE

Profº. Dr. Sérgio Lucena/DEQ-UFPE

AGRADECIMENTOS

À Deus por ter me permitido chegar até aqui, e cumprir com êxito mais essa etapa de minha vida.

Aos meus pais Fausto Eduardo e Elvia Tenório pelo apoio, incentivo e por sempre se preocuparem com a minha educação. A minha esposa Manuela Maria pelo apoio e dedicação. A meu filho Lucas Gomes Melo pelo carinho.

Aos professores que ministraram as disciplinas da pós-graduação: Sandra Sarmento e Maurício Motta (Transporte de Quantidade de Movimento), Luiz Stragevitch (Termodinâmica), Nelson Medeiros e Mohand Benachour (Reatores Químicos), Sérgio Lucenae Yeda Medeiros (Transferência de Calor), José Marcos e Humberto Dória (Métodos Matemáticos), César Augusto Moraes de Abreu (Transferência de Massa), Sônia de Albuquerque (Seminário) e aos palestrantes dos seminários.

Aos meus orientadores Nelson Medeiros e César Abreu. Em especial ao meu orientador Nelson Medeiros de Lima Filho pelo seu profissionalismo, pela confiança depositada em mim, por todo apoio e incentivo dedicado durante toda a elaboração deste trabalho. A quem presto também minha profunda admiração e respeito.

As chefias de núcleo Ana Cristina Diniz (Nuale) e Patrícia Weigert (Nuale), ao chefe de divisão João Carlos Antunes (Dicla) e ao coordenador Marcos Aurélio (Cgcre) pela liberação para a escrita desta tese.

Aos colegas do Inmetro pelo apoio nos momentos difíceis.

Aos amigos do Laboratório de Processos Catalíticos como Deivson, Luiz e Rodrigo.

RESUMO

O uso de sistemas contínuos é extensivamente empregado na indústria química uma vez que essa prática acarreta em processos mais eficientes que os descontínuos. No patamar atual, a reação de hidrogenólise do glicerol foi conduzida em reatores descontínuos do tipo leito de lama, tais reatores são indicados apenas para uso em produções em baixa escala como laboratórios e pequenas unidades industriais. Esse trabalho visou à possibilidade da implantação desta reação em reator de leito gotejante (contínuo) e consequentemente a introdução deste processo em grandes plantas industriais. A operação em larga escala tem como finalidade reduzir o preço unitário do produto tornando o processo mais eficiente e eficaz uma vez que este é produzido a um custo unitário menor e em uma escala maior acarretando em maiores margens de lucro. A avaliação técnica do processamento do glicerol foi feita por meio de simulação computacional com lei de velocidade determinada em laboratório e mapeando os efeitos de transferência de massa para esse sistema específico. Os resultados da simulação indicam conversões de 86% do glicerol, rendimento de 38% e seletividade de 20% para o etilenoglicol (Ru(3%)Ca(5%)/C) e conversão de 95% com rendimento de 58% e seletividade de 42% em 1,2-propandiol (Ru(4%)/C).

Palavras-chave: Hidrogenólise. Glicerol. Catalisador. Reator de leito gotejante.

ABSTRACT

The use of continuous systems are used extensively in the chemical industry since this practice leads to more efficient than batch processes. At the current level, the reaction hydrogenolysis of glycerol was conducted in batch-type reactors slurry, this reactors are indicated only for use in small-scale productions such as laboratories and small industrial plant. This study aimed to the possibility of implementing this reaction in a trickle bed reactor (continuous) and therefore the introduction of this procedure in large industrial plants. The large scale operation is intended to reduce the unit price of the product making the most efficient and effective process since it is produced at a lower unit cost and on a larger scale resulting in greater profit margins. The technical evaluation of glycerol processing was made by means of computer simulation in rate law determined in the laboratory and mapping the mass transfer effects for that particular system. The simulation results indicate conversions of 86% glycerol and 38% yield and selectivity of 20% for ethylene glycol (Ru (3%) Ca (5%) / C) and 95% of conversion with 58% yield and selectivity 42% for 1,2-propanediol (Ru (4%) / C).

Keywords: hydrogenolysis; Glycerol; Catalyst; Trickle Bed Reactor

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Reação de hidrogenólise com rompimento das ligações C-C e C-O	23
Figura 2 - Mecanismo de hidrogenólise do glicerol proposto (MIYAZAWA et al., 2006)	24
Figura 3 - Mecanismo de hidrogenólise do glicerol (LAN MA et al., 2008)	24
Figura 4 - Mecanismo de hidrogenólise do Glicerol (MARIS et al., 2008)	25
Figura 5 - Esquema de um reator de leito gotejante não ideal (MEDEROS et al.; 2009)	35
Figura 6 - Esquema de um reator de leito gotejante operando em contracorrente. (MEDEROS et al., 2009).	37
Figura 7 - Modos de escoamento em reatores de leito gotejante (SCHWIDDER et al., 2012).....	39
Figura 8 - Circulação das fases ao redor de uma partícula em um reator de leito gotejante.	43
Figura 9 - Trajetória da molécula de Glicerol até o Sítio Ativo	45
Figura 10 - Forno Lindenberg Blue de calcinação e redução dos catalisadores.....	56
Figura 11 - Reator de Leito de Lama. PAAR Inst. Cient., USA.	57
Figura 12 - Cromatógrafo em fase líquida HPLC-VARIAN, modelo 22.....	58
Figura 13 - Sistema de aquecimento HPLC-VARIAN, modelo 22.....	58
Figura 14 - Fluxograma das operações de preparação dos catalisadores.....	60
Figura 15 - Esquema experimental do reator. PAAR Inst. Cient., USA.	63
Figura 16 - Cromatograma característico das análises de reagentes e produtos do processo de hidrogenólise do Glicerol. Condições: Coluna AMINEX HPX-87H, fase móvel H_2SO_4 a 0,02N, Vazão 0,6mL mim ⁻¹ , 50°C e detector índice de refração.....	64
Figura 17 - Principais efeitos envolvidos na fenomenologia dos processos conduzidos em reatores de leito gotejante (LANGE et al., 2004).....	72
Figura 18 - Limite entre regimes de fluxos gotejante e pulsante no reator de leito fixo a partir das velocidades de líquido e gás.....	76
Figura 19 - Fluxograma das etapas de simulação da hidrogenólise glicerol em reator de leito gotejante. 80	
Figura 20 - Representação da equação de Van't Hoff para as reações as reações de hidrogenólise do glicerol.....	84
Figura 21 - Mecanismo de reação postulado para a elaboração das curvas de ajuste de modelo.	86
Figura 22 - Evolução das concentrações das espécies químicas na hidrogenólise do glicerol. Condições: Cat = Ru3Ca5%/C, T = 180 °C e P = 70 bar.....	91
Figura 23 - Evolução das concentrações das espécies químicas para a hidrogenólise do glicerol. Condições: Cat = Ru(4%)/C, NaOH 4 g L-1 T = 180 °C e P = 70 bar.....	91
Figura 24 - Simulação da operação não reativa em reator de leito gotejante. Evolução da concentração do glicerol. Influência da vazão da fase líquida. Condições: Da = 0, hL = 1 e x = 1.	94
Figura 25 - Simulação da operação não reativa em reator de leito gotejante. Perfil de concentração do glicerol. Condições: Da = 0, Pe = 10 e hL=1.	95

Figura 26 - Simulação de operação reativa em reator de leito gotejante. Perfil de concentração glicerol. Efeito da velocidade de reação com baixa dispersão. Condições: $Pe = 100$, $hL = 1$ e $\tau = 20$	96
Figura 27 - Simulação das operações reativas em reator de leito gotejante. Perfil de concentração do glicerol. Efeito da dispersão axial. Condições: $Da = 5$, $hL = 1$ e $\tau = 20$	98
Figura 28 - Simulação das operações reativas em reator de leito gotejante. Perfil de concentração do glicerol. Efeito da dispersão com reação química. Condições: $Pe = 1$, $hL = 1$ e $\tau = 20$	99
Figura 29 - Simulação das operações reativas em reator de leito gotejante. Perfil de concentração do glicerol. Evolução do sistema em estado transiente. Condições: $Pe = 100$, $Da = 5$, $hL = 1$ e $\tau < 0,5$	100
Figura 30 - Simulação das operações reativas em reator de leito gotejante. Perfil de concentração do glicerol. Evolução do sistema em estado transiente. Condições: $Pe = 2,5$, $Da = 5$, $hL = 1$ e $\tau < 0,5$	101
Figura 31 - Simulação das operações reativas em reator de leito gotejante em regime estacionário. condições: $L = 2,7\text{kg/m}^2\text{s}$, $G = 0,5\text{kg/m}^2\text{s}$, $\theta = 10$, $\epsilon = 0,33$, $d_{cat} = 4,65\text{mm}$, $T = 180^\circ\text{C}$, $P = 70\text{bar}$, $pH = 7$ e Catalisador Ru(3%)Ca(5%)/C	102
Figura 32 - Posicionamento das vazões da fase líquida em regime gotejante. Simulação do sistema reativo. ($L = 0,1\text{ kg/m}^2\text{s}$; $1,0\text{ kg/m}^2\text{s}$; $2,0\text{ kg/m}^2\text{s}$; $4,0\text{ kg/m}^2\text{s}$; $6,0\text{ kg/m}^2\text{s}$, $8,0\text{ kg/m}^2\text{s}$ $G = 0,1\text{ kg/m}^2\text{s}$).....	105
Figura 33 - Simulação das operações reativas em reator de leito gotejante em regime estacionário. Perfil de concentração do glicerol para a reação de hidrogenólise. Condições: $G = 0,1\text{kg/m}^2\text{s}$, $\theta = 10$, $\epsilon = 0,33$, $d_{cat} = 4,65\text{mm}$, $T=180^\circ\text{C}$, $P=70\text{bar}$, $pH7$ e Catalisador Ru(3%)Ca(5%)/C.	106
Figura 34 - Simulação das operações reativas em reator de leito gotejante em regime estacionário. Perfil de concentração do etilenoglicol para a reação de hidrogenólise. Condições: $G = 0,1\text{kg/m}^2\text{s}$, $\theta = 10$, $\epsilon = 0,33$, $d_{cat} = 4,65\text{mm}$, $T=180^\circ\text{C}$, $P=70\text{bar}$, $pH7$ e Catalisador Ru(3%)Ca(5%)/C.	110
Figura 35 - Simulação das operações reativas em reator de leito gotejante em regime estacionário. Perfil de concentração do metano para a reação de hidrogenólise. Condições: $G = 0,1\text{kg/m}^2\text{s}$, $\theta = 10$, $\epsilon = 0,33$, $d_{cat} = 4,65\text{mm}$, $T=180^\circ\text{C}$, $P=70\text{bar}$, $pH7$ e Catalisador Ru(3%)Ca(5%)/C.	110
Figura 36 - Simulação das operações reativas em reator de leito gotejante em regime estacionário. Perfil de concentração do 1,2 - propanodiol para a reação de hidrogenólise. Condições: $G = 0,1\text{kg/m}^2\text{s}$, $\theta = 10$, $\epsilon = 0,33$, $d_{cat} = 4,65\text{mm}$, $T=180^\circ\text{C}$, $P=70\text{bar}$, $pH7$ e Catalisador de Ru(3%)Ca(5%)/C.	111
Figura 37 - Simulação de operação reativa em reator de leito gotejante. Perfil de concentração do glicerol para a reação de hidrogenólise. Condições: $L = 4,0\text{ kg/m}^2\text{s}$, $G = 0,1\text{kg/m}^2\text{s}$, $\theta = 10$, $\epsilon = 0,33$, $T=180^\circ\text{C}$, $P=70\text{bar}$, $pH7$ e Catalisador Ru(3%)Ca(5%)/C.	114
Figura 38 - Simulação das operações reativas em reator de leito gotejante em regime estacionário. Perfil de concentração do etilenoglicol para a reação de hidrogenólise. Condições: $L = 4,0\text{ kg/m}^2\text{s}$, $G = 0,1\text{kg/m}^2\text{s}$, $\theta = 10$, $\epsilon = 0,33$, $T=180^\circ\text{C}$, $P=70\text{bar}$, $pH7$ e Catalisador Ru(3%)Ca(5%)/C.	115
Figura 39 - Simulação das operações reativas em reator de leito gotejante em regime estacionário. Perfil de concentração do 1,2-propanodiol para a reação de hidrogenólise. Condições: $L = 4,0\text{ kg/m}^2\text{s}$, $G = 0,1\text{kg/m}^2\text{s}$, $\theta = 10$, $\epsilon = 0,33$, $T=180^\circ\text{C}$, $P=70\text{bar}$, $pH7$ e Catalisador Ru(3%)Ca(5%)/C.	115
Figura 40 - Simulação das operações reativas em reator de leito gotejante em regime estacionário. Perfil de concentração do metano para a reação de hidrogenólise. Condições: $L = 4,0\text{ kg/m}^2\text{s}$, $G = 0,1\text{kg/m}^2\text{s}$, $\theta = 10$, $\epsilon = 0,33$, $T=180^\circ\text{C}$, $P=70\text{bar}$, $pH7$ e Catalisador Ru(3%)Ca(5%)/C.	116

- Figura 41** - Simulação das operações reativas em reator de leito gotejante em regime transiente. Perfil de concentração do glicerol para a reação de hidrogenólise. Condições: $L = 4,0 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $G = 0,1 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $d_{\text{cat}} = 4,65\text{mm}$, $\epsilon = 0,33$, $T = 180 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 70\text{bar}$, $\text{pH} = 7$ e Catalisador Ru(3%)Ca(5%)/C 117
- Figura 42** - Simulação das operações reativas em reator de leito gotejante em regime transiente. Perfil de concentração do etilenoglicol para a reação de hidrogenólise. Condições: $L = 4,0 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $G = 0,1 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $d_{\text{cat}} = 4,65\text{mm}$, $\epsilon = 0,33$, $T = 180 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 70\text{bar}$, $\text{pH} = 7$ e Catalisador Ru(3%)Ca(5%)/C 118
- Figura 43** - Simulação das operações reativas em reator de leito gotejante em regime transiente. Perfil de concentração do 1,2 - propanodiol para a reação de hidrogenólise. Condições: $L = 4,0 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $G = 0,1 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $d_{\text{cat}} = 4,65\text{mm}$, $\epsilon = 0,33$, $T = 180 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 70\text{bar}$, $\text{pH} = 7$ e Catalisador Ru(3%)Ca(5%)/C 118
- Figura 44** - Simulação das operações reativas em reator de leito gotejante em regime transiente. Perfil de concentração do metano para a reação de hidrogenólise. Condições: $L = 4,0 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $G = 0,1 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $d_{\text{cat}} = 4,65\text{mm}$, $\epsilon = 0,33$, $T = 180 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 70 \text{ bar}$, $\text{pH} = 7$ e Catalisador Ru(3%)Ca(5%)/C 119
- Figura 45** - Simulação das operações reativas em reator de leito gotejante em regime transiente. Evolução da concentração dos componentes em reator de leito gotejante. Condições: $G = 0,1 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $d_{\text{cat}} = 4,65\text{mm}$, $\epsilon = 0,33$, $T = 180 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 70\text{bar}$, $\text{pH} = 7$ e Catalisador Ru(3%)Ca(5%)/C 120
- Figura 46** - Simulação das operações reativas em reator de leito gotejante em regime transiente. Evolução da concentração dos componentes para a reação de hidrogenólise. Condições: $G = 0,1 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $d_{\text{cat}} = 4,65\text{mm}$, $\epsilon = 0,33$, $T = 180 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 70\text{bar}$, $\text{pH} = 7$ e Catalisador Ru(3%)Ca(5%)/C 121
- Figura 47** - Simulação das operações reativas em reator de leito gotejante em regime estacionário. Perfil de concentração das espécies químicas para a reação de hidrogenólise. Condições: $L = 2,7 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $G = 0,5 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $\theta = 10$, $d_{\text{cat}} = 4,65 \text{ mm}$, $\epsilon = 0,33$, $T = 180 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 70\text{bar}$, $\text{NaOH } 4\text{g L}^{-1}$ e Catalisador Ru(4%)/C 122
- Figura 48** - Simulação das operações reativas em reator de leito gotejante em regime estacionário. Perfil de concentração do glicerol para a reação de hidrogenólise. Condições: $G = 0,1 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $\theta = 10$, $d_{\text{cat}} = 4,65\text{mm}$, $\epsilon = 0,33$, $T = 180 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 70\text{bar}$, $\text{NaOH } 4\text{g/L}$ e Catalisador Ru(4%)/C 124
- Figura 49** - Simulação das operações reativas em reator de leito gotejante em regime estacionário. Perfil de concentração do 1,2 - propanodiol para a reação de hidrogenólise. Condições: $G = 0,1 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $\theta = 10$, $d_{\text{cat}} = 4,65\text{mm}$, $\epsilon = 0,33$, $T = 180 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 70 \text{ bar}$, $\text{NaOH } 4\text{g/L}$ e Catalisador Ru(4%)/C 125
- Figura 50** - Simulação das operações reativas em reator de leito gotejante em regime estacionário. Perfil de concentração do etilenoglicol para a reação de hidrogenólise. Condições: $G = 0,1 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $\theta = 10$, $d_{\text{cat}} = 4,65\text{mm}$, $\epsilon = 0,33$, $T = 180 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 70 \text{ bar}$, $\text{NaOH } 4\text{g/L}$ e Catalisador Ru(4%)/C 125
- Figura 51** - Simulação das operações reativas em reator de leito gotejante em regime estacionário. Perfil de concentração do metano para a reação de hidrogenólise. Condições: $G = 0,1 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $\theta = 10$, $d_{\text{cat}} = 4,65\text{mm}$, $\epsilon = 0,33$, $T = 180 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 70\text{bar}$, $\text{NaOH } 4\text{g/L}$ e Catalisador Ru(4%)/C 126
- Figura 52** - Simulação das operações reativas em reator de leito gotejante em regime estacionário. Perfil de concentração do glicerol para a reação de hidrogenólise. Condições: $L = 4,0 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $G = 0,1 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $\theta = 10$, $\epsilon = 0,33$, $T = 180 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 70\text{bar}$, $\text{NaOH } 4\text{g/L}$ e Catalisador Ru(4%)/C 129

- Figura 53** - Simulação das operações reativas em reator de leito gotejante em regime estacionário. Perfil de concentração do etilenoglicol para a reação de hidrogenólise. Condições: $L = 4,0 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $G = 0,1 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $\theta = 10$, $\epsilon = 0,33$, $T = 180^\circ\text{C}$, $P = 70\text{bar}$, $\text{NaOH } 4\text{g/L}$ e Catalisador Ru(4%)/C 130
- Figura 54** - Simulação das operações reativas em reator de leito gotejante em regime estacionário. Perfil de concentração do 1,2-propanodiol para a reação de hidrogenólise. Condições: $L = 4,0 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $G = 0,1 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $\theta = 10$, $\epsilon = 0,33$, $T = 180^\circ\text{C}$, $P = 70 \text{ bar}$, $\text{NaOH } 4\text{g/L}$ e Catalisador Ru(4%)/C 130
- Figura 55** - Simulação das operações reativas em reator de leito gotejante em regime estacionário. Perfil de concentração do etilenoglicol para a reação de hidrogenólise. Condições: $L = 4,0 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $G = 0,1 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $\theta = 10$, $\epsilon = 0,33$, $T = 180^\circ\text{C}$, $P = 70\text{bar}$, $\text{NaOH } 4\text{g/L}$ e Catalisador Ru(4%)/C 131
- Figura 56** - Simulação das operações reativas em reator de leito gotejante em regime transiente. Perfil de concentração do glicerol para a reação de hidrogenólise. Condições: $L = 4,0 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $G = 0,1 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $d_{\text{cat}} = 4,65\text{mm}$, $\epsilon = 0,33$, $T = 180^\circ\text{C}$, $P = 70\text{bar}$, $\text{NaOH } 4\text{g/L}$ e Catalisador Ru(4%)/C 132
- Figura 57** - Simulação das operações reativas em reator de leito gotejante em regime transiente. Perfil de concentração do etilenoglicol para a reação de hidrogenólise. Condições: $L = 4,0 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $G = 0,1 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $d_{\text{cat}} = 4,65\text{mm}$, $\epsilon = 0,33$, $T = 180^\circ\text{C}$, $P = 70\text{bar}$, $\text{NaOH } 4\text{g/L}$ e Catalisador Ru(4%)/C 132
- Figura 58** - Simulação das operações reativas em reator de leito gotejante em regime transiente. Perfil de concentração do 1,2 - propanodiol para a reação de hidrogenólise. Condições: $L = 4,0 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $G = 0,1 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $d_{\text{cat}} = 4,65\text{mm}$, $\epsilon = 0,33$, $T = 180^\circ\text{C}$, $P = 70\text{bar}$, $\text{NaOH } 4\text{g/L}$ e Catalisador Ru(4%)/C 133
- Figura 59** - Simulação das operações reativas em reator de leito gotejante em regime transiente. Perfil de concentração do metano para a reação de hidrogenólise. Condições: $L = 4,0 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $G = 0,1 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $d_{\text{cat}} = 4,65\text{mm}$, $\epsilon = 0,33$, $T = 180^\circ\text{C}$, $P = 70\text{bar}$, $\text{NaOH } 4\text{g/L}$ e Catalisador Ru(4%)/C 133
- Figura 60** - Simulação das operações reativas em reator de leito gotejante em regime transiente. Evolução da concentração dos componentes para a reação de hidrogenólise. Condições: $G = 0,1 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $d_{\text{cat}} = 4,65\text{mm}$, $\epsilon = 0,33$, $T = 180^\circ\text{C}$, $P = 70\text{bar}$, $\text{pH} = 7$ e Catalisador Ru(4%)/C 134
- Figura 61** - Simulação das operações reativas em reator de leito gotejante em regime transiente. Evolução da concentração dos componentes para a reação de hidrogenólise. Condições: $G = 0,1 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $d_{\text{cat}} = 4,65\text{mm}$, $\epsilon = 0,33$, $T = 180^\circ\text{C}$, $P = 70\text{bar}$, $\text{pH} = 7$ e Catalisador Ru(4%)/C 135

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Resultados da hidrogenólise do Glicerol a T=453K, CG0=20% em massa de Glicerol, P=80bar t=10h e m _{cat} =0,15g.....	26
Tabela 2 - Comparação das eficiências as hidrogenólise do glicerol com os catalisadores e seus suportes. Condições operacionais: T = 200°C P = 15bar e CG0 = 80% de Glicerol, t = 24h. Rendimento e seletividade do 1,2-propanodiol.....	28
Tabela 3 - Hidrogenólise do glicerol. Condições operacionais: T = 160°C P = 80bar e CG0 = 20% de Glicerol, t = 8h (LAN MA et al., 2008).....	29
Tabela 4 - Hidrogenólise do glicerol. Condições operacionais: T=160°C P=80bar e CG0=20% de glicerol, t=8h.....	29
Tabela 5 - Hidrogenólise do glicerol. Avaliação da influência da massa do catalisador e a T = 200°C, P = 15bar e C _G ⁰ = 80% de glicerol t = 24h cat Ru5%/C. Rendimento e seletividade referentes ao 1,2- propanodiol.....	30
Tabela 6 - Hidrogenólise do glicerol. Avaliação do efeito das temperaturas de reação a P = 15bar e CG0 = 80% de Glicerol t = 24h cat Ru5%/C. Rendimento e seletividade referentes ao 1,2 – propanodiol (KIATSIMKUL at. al., 2005).....	31
Tabela 7 - Hidrogenólise do glicerol. Influência da temperatura Condições: P = 80bar, C _G ⁰ = 20% de glicerol t = 8h cat Ru/Al ₂ O ₃ +Re(CO) 1C.....	31
Tabela 8 - Hidrogenólise do glicerol. Avaliação das pressões de reação a T = 200°C e C _G ⁰ = 80% de glicerol t = 24h cat Ru5%/C. Rendimento e seletividade referentes ao 1,2–propanodiol (MOHANPRASAD at. al., 2005).....	32
Tabela 9 - Hidrogenólise do glicerol. Avaliação das pressões de reação a P = 80bar, T = 160°C, CG0 = 20% de glicerol t = 8h cat Ru/Al ₂ O ₃ +Re(CO) (LAN MA et al., 2008).....	32
Tabela 10 - Hidrogenólise do glicerol. Avaliação das concentrações de glicerol na reação a T = 200°C, P = 15bar e t = 24h cat Ru5%/C. Rendimento e seletividade referentes ao 1,2–propanodiol (MOHANPRASAD at. al., 2005).....	33
Tabela 11 - Avaliação da temperatura de redução P = 30bar e t = 12h	34
Tabela 12 - Resumo das vantagens e desvantagens da operação em fluxos concorrentes e descendentes feito por MEDEROS et al., (2009).....	36
Tabela 13 - Vantagens e desvantagens do modo operacional em contracorrente para reatores de leito gotejante por MEDEROS et al. (2009)	38
Tabela 14 - Efeito dos parâmetros hidrodinâmicos sobre a eficiência de molhabilidade (SCHWIDDER et al., 2012).....	40
Tabela 15 - Descrição das características operacionais do forno Lindenberg Blue usado na calcinação/Redução	55
Tabela 16 - Catalisadores preparados e seus sais precursor.....	61
Tabela 17 - Volumes atômicos dos átomos que compõem a molécula de glicerol usados para o cálculo do coeficiente de difusão.....	67
Tabela 18 - Valores das constantes de equilíbrio dos processos de hidrogenólise.....	84
Tabela 19 - Hidrogenólise do Glicerol. Concentração das espécies químicas. Condições: T = 180 °C, P = 70 bar, pH = 7. Catalisador Ru(3%)Ca(5%)/C e m _{cat} = 10g	88
Tabela 20 - Hidrogenólise do Glicerol. Conversão e rendimentos. Condições: T = 180 °C, P = 70 bar, pH = 7. Catalisador Ru(3%)Ca(5%)/C e m _{cat} = 10g.....	89
Tabela 21 - Hidrogenólise do glicerol. Seletividades. Condições: T = 180 °C, P = 70 bar, pH = 7. Catalisador Ru(3%)Ca(5%)/C e m _{cat} = 10g.....	89
Tabela 22 - Hidrogenólise do Glicerol. Concentração das espécies químicas nas condições. Condições: T = 180 °C, P = 70 bar, NaOH 4g/L, Catalisador Ru(4%)/C e m _{cat} = 10g.....	89
Tabela 23 - Hidrogenólise do Glicerol. Conversão e rendimentos. Condições: T=180°C, P=70bar, NaOH 4g/L, Catalisador Ru(4%)/C e m _{cat} =10g	90

Tabela 24 - Hidrogenólise do glicerol. Seletividades. Condições: T = 180 °C, P = 70 bar, NaOH 4g/L, Catalisador Ru(4%)/C e m_{cat} = 10g.....	90
Tabela 25 - Hidrogenólise do glicerol. Valores dos parâmetros do modelo. Condições: T=180°C, P=70bar, NaOH 4g/L m_{cat} =10g catalisador Ru4% e pH = 7 catalisador Ru(3%)Ca(5%)/C.	92
Tabela 26 - Parâmetros operacionais da hidrogenólise do glicerol. Condições: L = 2,7 kg/m2s, G = 0,5 kg/m2s, θ = 10, ε = 0,33 e d_{cat} = 4,65 mm, T = 180 °C, P = 70 bar, pH = 7, XG = 0,86 e Catalisador Ru(3%)Ca(5%)/C.....	102
Tabela 27 - Parâmetros indicativos do regime operacional do reator de leito gotejante. Condições: L = 2,7 kg/m2s, G = 0,5 kg/m2s, θ = 10, ε = 0,33 e d_{cat} = 4,6 5mm, T = 180 °C, P = 70bar, pH = 7 e Catalisador Ru(3%)Ca(5%)/C.	103
Tabela 28 - Simulação das operações reativas em reator de leito gotejante em regime estacionário. Condições: G = 0,1kg/m2s, θ = 10, ε = 0,33, d_{cat} = 4,65mm, T=180°C, P=70bar, pH7 e Catalisador Ru(3%)Ca(5%)/C.....	107
Tabela 29 - Simulação das operações reativas em reator de leito gotejante em regime estacionário. Condições: G = 0,1kg/m2s, θ = 10, ε = 0,33, d_{cat} = 4,65mm, T=180°C, P=70bar, pH7 e Catalisador Ru(3%)Ca(5%)/C.	107
Tabela 30 - Parâmetros do modelo para a simulação da reação de hidrogenólise glicerol. Condições: G = 0,1kg/m2s, θ = 10, ε = 0,33, d_{cat} = 4,65mm, T=180°C, P=70bar, pH7 e Catalisador Ru(3%)Ca(5%)/C.	108
Tabela 31 - Simulação das operações reativas em reator de leito gotejante em regime estacionário. Condições: L = 4,0 kg/m2s, G = 0,1 kg/m2s, θ = 10, ε = 0,33, T = 180 °C, P = 70 bar, pH = 7 e Catalisador Ru(3%)Ca(5%)/C.	112
Tabela 32 - Simulação das operações reativas em reator de leito gotejante em regime estacionário. Condições: L = 4,0 kg/m2s, G = 0,1 kg/m2s, θ = 10, ε = 0,33, T = 180 °C, P = 70 bar, pH = 7 e Catalisador Ru(3%)Ca(5%)/C.	113
Tabela 33 - Parâmetros do modelo para a simulação da reação de hidrogenólise glicerol. Condições: L = 4,0 kg/m2s, G = 0,1 kg/m2s, θ = 10, ε = 0,33, T = 180 °C, P = 70 bar, pH = 7 e Catalisador Ru(3%)Ca(5%)/C.	114
Tabela 34 - Simulação das operações reativas em reator de leito gotejante em regime estacionário. Condições: L = 2,7 kg/m2s, G = 0,5kg/m2s, θ = 10, d_{cat} = 4,65mm, ε = 0,33, T=180°C, P=70bar, NaOH 4g/L e Catalisador Ru(4%)/C.	122
Tabela 35 - Parâmetros indicativos do regime operacional do reator de leito gotejante. Condições: L = 2,7 kg/m2s, G = 0,5kg/m2s, θ = 10, d_{cat} = 4,65mm, ε = 0,33, T=180°C, P=70bar, NaOH 4g/L e Catalisador Ru(4%)/C.	123
Tabela 36 - Parâmetros do modelo usados na simulação da reação de hidrogenólise glicerol. Condições: G = 0,1 kg/m2s, θ = 10, d_{cat} = 4,65mm, ε = 0,33, T = 180 °C, P = 70bar, NaOH 4g/L e Catalisador Ru(4%)/C.	126
Tabela 37 - Simulação das operações reativas em reator de leito gotejante em regime estacionário. Condições: G = 0,1kg/m2s, d_{cat} = 4,65mm, θ = 10, ε = 0,33, T = 180 °C, P = 70bar, NaOH 4g/L e Catalisador Ru(4%)/C.	127
Tabela 38 - Simulação das operações reativas em reator de leito gotejante em regime estacionário Condições: L = 4,0kg/m2s, G = 0,1kg/m2s, θ = 10, ε = 0,33, T=180°C, P=70bar, NaOH 4g/L e Catalisador Ru(4%)/C.	128
Tabela 39 - Parâmetros do modelo para a simulação da reação de hidrogenólise glicerol com L = 4,0kg/m2s, G = 0,1kg/m2s, θ = 10, ε = 0,33, T=180°C, P=70bar, NaOH 4g/L e Catalisador Ru(4%)/C.....	128
Tabela 40 - Simulação das operações reativas em reator de leito gotejante em regime estacionário. Condições: L = 4,0kg/m2s, G = 0,1kg/m2s, θ = 10, ε = 0,33, T=180°C, P=70bar, NaOH 4g/L e Catalisador Ru(4%)/C.	129

LISTA DE SÍMBOLOS

C_i^0	Concentração inicial do componente	$\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$
C_i	Concentração instantânea do componente	$\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$
C_{is}	Concentração instantânea do componente adsorvido no Sítio Ativo	$\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$
C_t	Concentração total de sítios na superfície do catalisador	$\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$
C_v	Concentração de sítios vazios na superfície do catalisador	$\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$
C_i^*	Concentração adimensional do componente	
ΔG_R°	Variação da Energia Livre de Gibbs na Reação	$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
ΔH_{fi}°	Variação de entalpia padrão de formação do componente	$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
ΔH_R°	Variação da Entalpia na Reação	$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
k_i	Constante de Velocidade da reação de produção ou consumo do componente com base no volume do catalisador	$\frac{\text{m}_\text{cat}^3}{\text{mol} \cdot \text{s}}$
k_i'	Constante de Velocidade da reação de produção ou consumo do com base no reator de leito de lama	s^{-1}
k_{-AG}	Constante inversa de adsorção do Glicerol	s^{-1}
k_{iD}	Constante direta de dessorção dos produtos	s^{-1}
k_{-iD}	Constante inversa de dessorção dos produtos	$\frac{\text{m}^3}{\text{mol} \cdot \text{s}}$
K_{Ai}	Constante de equilíbrio de adsorção do componente	$\frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$
K_{Di}	Constante de equilíbrio de dessorção dos produtos	$\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$
K	Constante de equilíbrio da reação 1	

r_i	Lei de velocidade do componente	$\frac{\text{mol}}{\text{m}^3\text{s}}$
r_{Ai}	Taxa de adsorção do componente	$\frac{\text{mol}}{\text{m}^3\text{s}}$
r_{Di}	Taxa de dessorção do componente	$\frac{\text{mol}}{\text{m}^3\text{s}}$
S_i°	Entropia padrão do componente	$\frac{\text{J}}{\text{mol. K}}$
ΔS_R°	Variação da Entropia da Reação	$\frac{\text{J}}{\text{mol. K}}$
P	Pressão	bar
P_i^{Vap}	Pressão de vapor	bar
P_c	Pressão crítica	bar
t	Tempo	s
τ	Tempo de residência	s
θ	Tempo adimensional	
S_i	Seletividade do componente	
R_i	Rendimento do componente	
X_G	Conversão do glicerol	
L	Comprimento do reator	m
L_c	Comprimento característico	m
d_{cat}	Diâmetro da partícula de catalisador	m
d_L	Diâmetro do leito	m
d_h	Diâmetro hidráulico	m
Re_i	Número de Reynolds da fase i (líquida ou gasosa)	
Sh_i	Número de Sherwood da fase i (líquida ou gasosa)	
Pe	Número de Peclet	
Sc	Número de Schimidt	
Gai	Número de Galileu da fase i (líquida ou gasosa)	

Dai	Número de Damköhler da espécie química	
U_i	Velocidade superficial da fase i (líquida ou gasosa)	$\frac{m}{s}$
L	Fluxo mássico do líquido	$\frac{kg}{m^2s}$
G	Fluxo mássico do Gás	$\frac{kg}{m^2s}$
ε	Porosidade do leito	
η	Fator de efetividade	
ϕ	Módulo de Thiele	
f_e	Molhabilidade do leito	
h_e	Retenção líquida estática	
h_D	Retenção líquida dinâmica	
h_L	Retenção líquida total	
ρ_i	Densidade da espécie i (líquido, gás ou catalisador)	$\frac{kg}{m^3}$
D_{AB}	Difusividade	$\frac{m^2}{s}$
D_e	Difusividade efetiva	$\frac{m^2}{s}$
D_{AX}	Coeficiente de dispersão axial	$\frac{m^2}{s}$
g	Aceleração gravitacional	$\frac{m}{s^2}$
M_i	Massa molecular	$\frac{g}{mol}$
V_A	Volume atômico	$\frac{m^3}{mol}$
Φ_B	Parâmetro de associação	
ε_{cat}	Porosidade do catalisador	
δ	Constrictividade	

τ	Tortuosidade	
T	Temperatura	°C
T_c	Temperatura crítica	°C
R	Constante dos gases	$\frac{J}{K \cdot mol}$
V_m	Volume molecular	$\frac{m^3}{mol}$

Sumário

INTRODUÇÃO.....	20
CAPÍTULO 1 – REVISÃO DA LITERATURA.....	23
1.1 - ASPECTOS GERAIS DA HIDROGENÓLISE	23
1.2 - MECANISMO DA REAÇÃO DE HIDROGENÓLISE DO GLICEROL.....	23
1.3 - INFLUÊNCIA DO pH E DO MEIO	25
1.4 - ATIVIDADES DOS METAIS NA HIDROGENÓLISE DO GLICEROL	26
1.5 - INFLUÊNCIA DO SUPORTE DO CATALISADOR	28
1.6 - EFEITO DA MASSA DE CATALISADOR.....	30
1.7 - EFEITO DA TEMPERATURA REACIONAL.....	30
1.8 - EFEITO DA PRESSÃO DE HIDROGÊNIO.....	32
1.9 - EFEITO DO PERCENTUAL DE ÁGUA.....	33
1.10 - EFEITO DA TEMPERATURA DE REDUÇÃO DO CATALISADOR	33
1.11 – ASPECTOS GERAIS DOS REATORES DE LEITO GOTEJANTE.....	34
1.11.1 – Reatores de leito gotejante com escoamento concorrente e descendente.....	34
1.12 – ESTUDO DOS EFEITOS DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA EXTERNO, INTERNO E DO FATOR DE MOLHABILIDADE.....	38
1.13 – TRANSFERÊNCIA DE MASSA EXTERNA AO PORO DO CATALISADOR.....	42
1.14 – TRASFERÊNCIA DE MASSA DENTRO DO PORO DO CATALISADOR	45
1.15 – FATOR DE EFETIVIDADE	46
1.16 – RETENÇÃO LÍQUIDA.....	48
1.17 - EQUAÇÕES USADAS PARA O CÁLCULO DA RETENÇÃO LÍQUIDA	49
1.18 – ESTUDO DA DISPERSÃO EM REATORES DE LEITO GOTEJANTE.....	51
1.18.1 – Correlações para estimativa da dispersão axial.....	52
CAPÍTULO 2 – MATERIAIS E METODOLOGIA.....	55
2.1 MATERIAIS.....	55
2.1.1 - Forno de calcinação/redução dos catalisadores	55
2.1.2 - Reator de calcinação/redução	56
2.1.3 - Reator de leito de lama	56
2.1.4 - Cromatografia líquida de alto desempenho	57
2.1.5 - Sais utilizados para a preparação dos catalisadores	58
2.1.6 - Gases utilizados na calcinação/redução.....	59
2.1.7 - Compostos utilizados nas operações reacionais e padrões externos para análise cromatográfica	59
2.1.8 - Outros reagentes utilizados.....	59

2.2 MÉTODOS	60
2.2.1 - Preparação dos catalisadores	60
2.2.3 - Operações reativas de hidrogênio do glicerol.....	61
2.3 VARIÁVEIS DE ANÁLISE DO PROCESSO	64
2.3.1 - Conversão	64
2.3.2 - Rendimento	65
2.3.2 - Seletividade	65
2.3.3 - Relações usadas para o cálculo da entalpia, entropia, energia livre de gibbs e da constante de equilíbrio para as reações em estudo.....	66
2.4 - CÁLCULO DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO USADO NO MÓDULO DE THIELE	67
2.5 - CÁLCULO DO VOLUME MOLAR/DENSIDADE DO GÁS NA TEMPERATURA E PRESSÃO DE TRABALHO DO REATOR.....	69
2.6 - ANÁLISE DO MÉTODO DAS DIFERENÇAS FINITAS	69
CAPÍTULO 3 - MODELAGEM MATEMÁTICA DAS OPERAÇÕES DE HIDROGENÓLISE DO GLICEROL EM REATOR DE LEITO GOTEJANTE	72
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	80
4.1 - FASES DO MEIO REACIONAL.....	81
4.2 - CARACTERIZAÇÃO TERMODINÂMICA DAS REAÇÕES DE HIDROGENÓLISE.....	82
4.2 - MODELAGEM MATEMÁTICA DO COMPORTAMENTO CINÉTICO DA HIDROGENÓLISE DO GLICEROL.....	85
4.3 - AJUSTE DO MODELO CINÉTICO E AVALIAÇÃO PARAMÉTRICA	87
4.4 - AVALIAÇÕES PRELIMINARES POR SIMULAÇÃO DAS OPERAÇÕES EM REATOR DE LEITO GOTEJANTE	93
4.4.1 - Simulação de operações não reativas concorrentes gás líquido. Efeito da dispersão axial.....	93
4.4.2 - Simulação de operações reativas estacionárias em reator de leito gotejante. Efeito da velocidade de reação.....	96
4.4.3 - Simulação das operações reativas estacionárias em reator de leito gotejante. Efeitos da velocidade de reação.....	97
4.4.4 - Simulação das operações reativas transitórias em reator de leito gotejante. Efeito do estado transitório.....	99
4.5 - SIMULAÇÃO DAS OPERAÇÕES DE HIDROGENÓLISE DO GLICEROL COM O CATALISADOR Ru(3%)Ca(5%)/C.....	101
4.5.1 - Simulação das operações de hidrogenólise do glicerol com o catalisador Ru(3%)Ca(5%)/C.....	101
4.5.2 - Simulação da hidrogenólise do glicerol em reator de leito gotejante. Influência da vazão de alimentação da fase líquida com o catalisador de Ru(3%)Ca(5%)/C ..	104

4.5.3 – Simulação da hidrogenólise do glicerol em reator de leito gotejante. Efeito do tamanho da partícula catalisador.....	112
4.5.4 – Simulação da hidrogenólise do glicerol em reator de leito gotejante em estado transiente.....	116
4.5.5 – Simulação transiente da operação de hidrogenólise em reator de leito gotejante. Efeito da vazão de alimentação variável.....	119
4.6 – SIMULAÇÃO DAS OPERAÇÕES DE HIDROGENÓLISE DO GLICEROL EM REATOR DE LEITO GOTEJANTE COM CATALISADOR DE Ru(4%)/C	121
4.6.1 – Simulação das operações de hidrogenólise do glicerol com catalisador de Ru(4%)/C	121
4.6.2 – Simulação da hidrogenólise do glicerol em reator de leito gotejante. Influência da vazão de alimentação da fase líquida com o catalisador de Ru(4%)/C.	123
4.6.3 – Simulação da hidrogenólise do glicerol em reator de leito gotejante. Efeito do tamanho da partícula catalisador.....	127
4.6.4 – Simulação da hidrogenólise do glicerol em reator de leito gotejante em estado transiente.....	131
4.6.5 – Simulação transiente da operação de hidrogenólise em reator de leito gotejante. Efeito da vazão de alimentação variável.....	134
CONCLUSÕES E SUGESTÕES	136
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	138
APÊNDICE A - PROCEDIMENTO DETALHADO DE CÁLCULO DA ENTALPIA, ENTROPIA, ENERGIA LIVRE DE GIBBS E DA CONSTANTE DE EQUILÍBRIO PARA AS REAÇÕES EM ESTUDO.....	144
APÊNDICE B – PROCEDIMENTO DETALHADO PARA A MODELAGEM MATEMÁTICA DAS TAXAS DE REAÇÃO.....	146
APÊNDICE C - PROCEDIMENTO DETALHADO PARA A DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DO MODELO CINÉTICO.....	149
APÊNDICE D - PROCEDIMENTO DETALHADO PARA MODELAGEM DO REATOR DE LEITO GOTEJANTE	152
APÊNDICE E – ROTINA DO MATLAB USADA PARA A SIMULAÇÃO DA LEI DE VELOCIDADE PARA A MAXIMIZAÇÃO DA PRODUÇÃO DE ETILENOGLICOL	154
APÊNDICE F – ROTINA DO MATLAB USADA PARA A SIMULAÇÃO DA LEI DE VELOCIDADE PARA A MAXIMIZAÇÃO DA PRODUÇÃO DE 1,2-PROPANODIOL	158

INTRODUÇÃO

A necessidade da substituição de combustíveis oriundos do petróleo por outros de fontes renováveis motivou o governo federal a incentivar a produção dos bicompostíveis. No caso do biodiesel, a iniciativa ocorreu através da Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, em que estabeleceu a obrigatoriedade da adição de um percentual mínimo de biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor, em qualquer parte do território nacional (diesel BX).

No patamar atual, desde 1º de novembro de 2014, o óleo diesel comercializado em todo o Brasil contém 7% de biodiesel. Esta regra foi estabelecida pelo Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), que aumentou de 5% para 7% o percentual obrigatório de mistura de biodiesel ao óleo diesel. A contínua elevação do percentual de adição de biodiesel ao diesel demonstra o sucesso do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel e da experiência acumulada pelo Brasil na produção e no uso em larga escala de bicompostíveis por ANP (2015).

Segundo a ANP (2015), o Brasil está entre os maiores produtores e consumidores de biodiesel do mundo, com uma produção anual, em 2013, de 2,9 bilhões de litros e uma capacidade instalada, no mesmo ano, para cerca de 7,9 bilhões de litros.

Diante deste fato, cria-se uma série de desafios oriundos da implantação de um novo processo em larga escala, na matriz energética brasileira. No caso do biodiesel, defrontando-se com a necessidade de se utilizar matéria-prima (óleo vegetal) homogênea em composição conduzindo a uma produção do óleo combustível (biodiesel) uniforme e recorre-se a valorização dos seus subprodutos vindos do processo industrial.

Na produção do biodiesel, a glicerina é o subproduto de maior ocorrência em volume (aproximadamente 10%). Obtido na etapa de transesterificação de óleo vegetal, a glicerina em crescente oferta apresenta como um intermediário disponível significando um passo lógico na direção da formulação de processos para a sua valorização industrial. Neste contexto, dentre as diferentes rotas de transformações da glicerina é a produção de glicóis por conversão da glicerina via reação de hidrogenólise se apresenta como uma opção de processamento para sua valorização (MARIS *et al*, 2007).

A hidrogenólise de polióis com catalisadores suportados serve de base para orientar novas rotas de processos para produções seletivas de compostos derivados de glicóis. Processamento do glicerol realizado em laboratório no nível de escala piloto de bancada permite precisar e quantificar os efeitos de diferentes fatores importantes ao desenvolvimento de novos processos catalíticos de transformação da glicerina industrial por meio de sua hidrogenólise.

A condução da reação de hidrogenólise do glicerol é operacional em reatores de leito de lama (descontínuos), porém esses equipamentos não são indicados para uma produção em larga escala e tem um custo operacional, de manutenção e de mão de obra elevado. Desta forma, no patamar tecnológico atual, esse processo está restrito a aplicação em escala laboratorial ou pequenas unidades industriais.

Diante do explanado, entendeu-se que o estudo desta reação em sistemas contínuos é oportuno uma vez que possibilitaria a implantação deste processo em grandes plantas industriais. Como reator específico, foi selecionado o reator de leito gotejante. Tal equipamento é indicado para reações catalíticas gás-líquido pois fornece a possibilidade de alta interação entre os reagentes presentes nas diferentes fases.

Na presente tese foram feitas simulações computacionais da reação de hidrogenólise do glicerol em um reator de leito gotejante a fim de se avaliar se é tecnicamente viável conduzir essa reação em tal reator. Os resultados indicam conversões de 86% do glicerol, rendimento de 38% e seletividade de 20% para o etilenoglicol ($\text{Ru}(3\%) \text{Ca}(5\%)/\text{C}$) e conversão de 95% com rendimento de 58% e seletividade de 42% em 1,2-propandiol ($\text{Ru}(4\%)/\text{C}$).

CAPÍTULO 1 – REVISÃO DA LITERATURA

1.1 - ASPECTOS GERAIS DA HIDROGENÓLISE

Sob altas temperaturas e pressões de hidrogênio, açúcares podem ser cataliticamente hidrogenados para formar vários polióis. Esse processo vem sendo explorado desde 1950 como uma rota potencial de rota para produção de glicerol, etilenoglicol e propileno glicol via fontes renováveis (biomassa). Hidrogenólises de açúcares são catalisadas por metais de transição e melhoradas pela adição de bases, segundo as reações abaixo (Figura 1). Nesse processo as ligações C-C e C-O, estão sujeitas a rompimentos (WANG *et al.*, 1995).

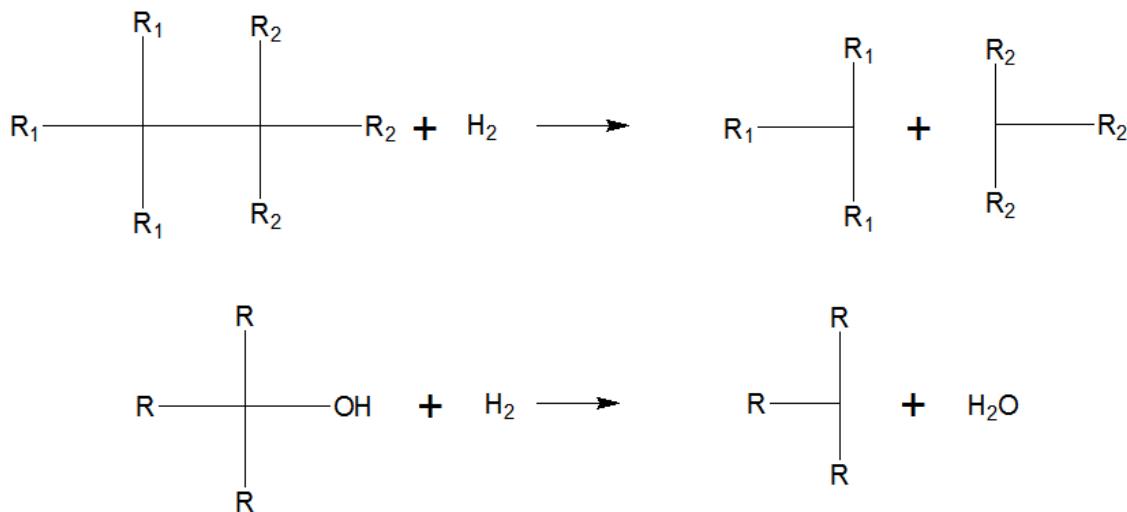


Figura 1 - Reação de hidrogenólise com rompimento das ligações C-C e C-O

1.2 - MECANISMO DA REAÇÃO DE HIDROGENÓLISE DO GLICEROL

Pesquisas da área da catálise têm se interessado pela reação de hidrogenólise do glicerol sendo encontrados na literatura acadêmica vários mecanismos propostos. Nos próximos parágrafos serão detalhadas as rotas e suas diferenças.

Para a evolução do processo, Miyazawa *et al.* (2006) propuseram um modelo de esquema reacional em que na rota entre o glicerol e os dióis ocorre a formação de produtos intermediários. Nesta etapa, indica-se uma reação de desidratação do glicerol e a formação do diol subsequente. O tipo de diol formado é consequência direta da posição de desidratação do carbono. Na Figura 2, escreve-se o mecanismo proposto.

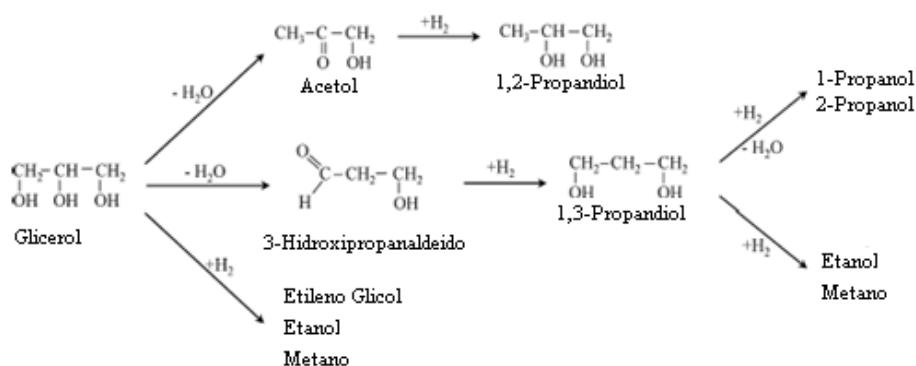


Figura 2 - Mecanismo de hidrogenólise do glicerol proposto (MIYAZAWA et al., 2006).

Lan Ma *et al.* (2008) propuseram outro modelo de esquema reacional. Como se pode observar na Figura 3. O intermediário é formado da desidratação do 3-hidroxipropanaldeído e não direto do Glicerol como proposto anteriormente.

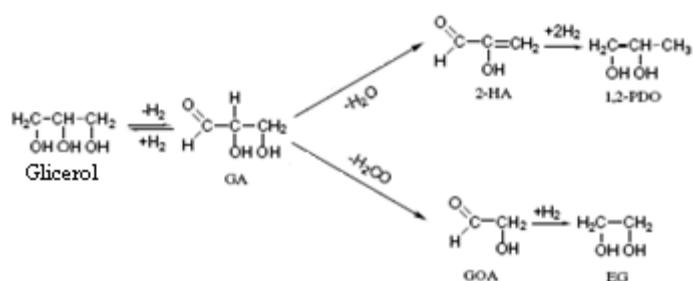


Figura 3 - Mecanismo de hidrogenólise do glicerol (LAN MA et al., 2008).

Posteriormente Maris *et al.* (2008) propuseram um mecanismo mais complexo incluindo a formação de produtos intermediários para a formação do etilenoglicol e dos propanodióis (Figura 4). Observa-se a concordância deste com o mecanismo proposto por Lan Ma *et al.* (2008), porém foram admitidas pequenas alterações nas rotas para a formação do 1,2-propanodiol e etilenoglicol.

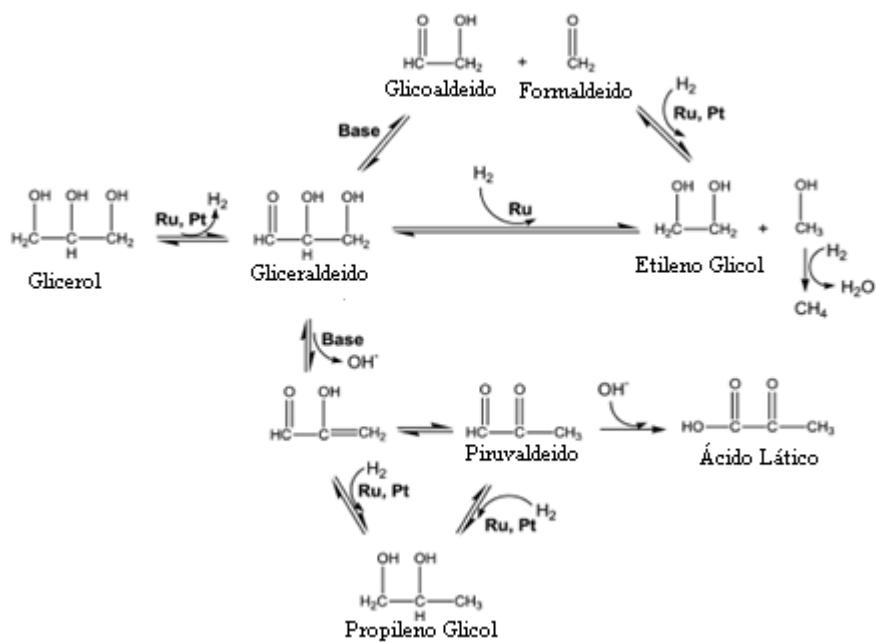


Figura 4 - Mecanismo de hidrogenólise do Glicerol (MARIS et al., 2008)

1.3 - INFLUÊNCIA DO pH E DO MEIO

Miyazawa *et al.* (2006) sugeriram o uso de uma resina de troca iônica para a promoção da reação de hidrogenólise do glicerol. Através de ensaios de bancada constatou-se que a formação de Etilenoglicol e do 1,3-propanodiol não foi influenciada pela presença da resina. Observou-se um grande aumento na produção de 1,2-propanodiol em sua presença sugerindo que as formações do etilenoglicol e do 1,3-propanodiol são

catalisadas apenas pelo Ru(5%)/C enquanto a formação do 1,2-propanodiol é catalisada também pela resina.

Maris *et al.* (2008) verificaram que a resina poderia ser substituída por um meio alcalino a fim de se produzir 1,2-propanodiol. A produção de 1,3-propanodiol ocorre em meio neutro, quando o processo é realizado em conjunto com outros fatores que inibem a formação do 1,2-propanodiol.

1.4 - ATIVIDADES DOS METAIS NA HIDROGENÓLISE DO GLICEROL

Mohanprasad *et al.* (2005) estudaram o efeito de metais nobres sobre a atividade catalítica da hidrogenólise do glicerol. Os produtos obtidos na presença de tais catalisadores foram: 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1-propanol e 2-propanol. Na Tabela 1, comparam-se as atividades de metais nobres em termos de conversão para a produção de dióis e alcoóis. Com o catalisador de rutênio obteve-se as maiores conversões do glicerol nas condições experimentais citadas. No entanto, catalisadores de platina e paládio converteram o glicerol com melhores seletividades em 1,2-propanodiol

Tabela 1 - Resultados da hidrogenólise do Glicerol a T = 453 K, C_G⁰=20% em massa de Glicerol, P = 80 bar, t = 10h e m_{cat} = 0,15 g.

Catalisador	X _G (%)	S _i (%)				
		1,2PD	1,3PD	1-PO	2-PO	Outros
Ru/C	6,3	17,9	0,5	0,2	0,0	81,4
Pt/C	1,1	87,6	1,9	0,1	0	10,4
Pd/C	0,7	93,1	1,4	0,0	0,0	5,5
Rh/C	0,3	58,6	3,4	0,0	0,0	38,0

Zhou *et al.* (2010) investigaram a influência da razão molar (Tabela 2) em catalisadores compostos de Cu, Zn e Al e constataram que pequenos teores de cobre aliados a altos teores de Al favorecem a conversão e a seletividade em 1,2-propadiol.

Rajesh *et al.* (2014) fizeram um estudo da influência da razão molar de sítios ativos de catalisadores constituídos de metais e sua influência na seletividade e rendimento na reação de propadiol. Observou-se uma elevada seletividade e rendimento para os catalisadores com maiores razões molares de zinco e zircônio (Tabela 3).

Tabela 2 - Resultados da hidrogenólise do Glicerol a T = 493 K, $C_G^0/C_{H2}^0 = 4$ razão molar, P = 40 bar, t = 4,6 h e $m_{cat} = 3,0$ g.

Cu/Zn/Al razão molar	X _G	S _{1,2PD}	S _{Acetol}	S _{EG}	S _{outros}
2:1:0,67	33,2	93,9	2,3	1,9	1,9
2:1:1,5	65,1	85,4	1,8	1,6	11,2
2:1:3	78,8	87,4	1,2	1,4	10,0
2:1:6	38,3	71,9	2,7	1,0	24,4
1:1:0,25	70,0	90,8	2,1	3,2	3,9
1:1:0,5	81,5	93,4	1,2	2,7	2,7
1:1:1	75,5	91,5	1,1	2,4	5,0
1:1:2	73,3	90,5	1,1	2,8	5,6
1:2:0,5	69,7	84,5	0,9	2,4	12,2

Tabela 3 - Resultados da hidrogenólise do Glicerol a T = 513 K, $C_G^0 = 80\%$ em massa de Glicerol, P = 40 bar t = 10 h e $m_{cat} = 3,0$ g.

Catalisador	X _G	S _{1,2PD}	S _{Acetol}	Outros	R _{1,2-PD}
Cu:Cr(3:1)	40	60	11	29	24
Cu:Zn:Cr(3:1:1)	51	69	18	13	35
Cu:Zn:Cr(3:2:1)	58	74	16	10	43
Cu:Zn:Cr(3:3:1)	49	75	15	10	44
Cu:Zn:Cr:Zr(3:2:1:1)	70	96	2	2	67
Cu:Zn:Cr:Zr(3:2:1:2)	81	97	2	1	79
Cu:Zn:Cr:Zr(3:2:1:3)	100	97	1	1	97
Cu:Zn:Cr:Zr(3:2:1:4)	100	83	6	11	83

1.5 - INFLUÊNCIA DO SUPORTE DO CATALISADOR

Mohanprasad *et al.* (2005) constataram a influência do suporte catalítico na conversão do glicerol. Da Tabela 4 observa-se, em relação aos catalisadores de rutênio (Ru(5%)/C, Ru(5%)/Al₂O₃), uma maior conversão para o carvão em relação à alumina. Este sistema oferece melhores conversões, quando comparados aos catalisadores de níquel, platina e paládio. Verificou-se para estes metais baixa seletividade de formação do 1,2-propanodiol.

Tabela 4 - Comparação das eficiências as hidrogenólise do glicerol com os catalisadores e seus suportes. Condições operacionais: T = 200 °C P = 15 bar e C_G⁰ = 80% de Glicerol, t = 24 h. Rendimento e seletividade do 1,2-propanodiol.

Fornecedor	Catalisador	X _G (%)	R (%)	S _i (%)
Johnson Matthey	Ru5%/C	43,7	17,5	40,0
Johnson Matthey	Ru5%/Alumina	23,1	13,8	59,7
Degussa	Pd5%/C	5	3,6	72,0
Degussa	5%Pt/C	34,6	28,6	82,7
PMC Chemicals	Pd10%/C	8,9	4,3	48,3
PMC Chemicals	Pd20%/C	11,2	6,4	57,1
Grace Davision	Níquel Raney	49,5	26,1	52,7
Grace Davision	Cobre Raney	48,9	33,8	69,1
Sud-Chemie	Cobre	53	21,1	39,8
Sud-Chemie	Óxido de Cromo	54,8	46,6	85,0
Johnson Matthey	Ni/C	39,8	27,3	68,6
Alfa-Acsar	Ni/Silica-Alumina	45,1	29,1	64,5

Lan Ma *et al.* (2008) avaliaram o uso de outros suportes na obtenção do etilenoglicol e propanodióis, objetivando a seletividade em detrimento da degradação demasiada do glicerol. Verificou-se que na presença do catalisador com suporte alumina

obteve-se maior seletividade em etilenoglicol, com baixas conversões. Um resumo dos resultados é mostrado na Tabela 5.

Tabela 5 - Hidrogenólise do glicerol. Condições operacionais: T = 160 °C P = 80 bar e C_G⁰ = 20% de Glicerol, t = 8 h (LAN MA *et al.*, 2008)

Catalisador	X _G (%)	S _i (%) na fase líquida					
		MeOH	EtOH	EG	2-PrOH	1-PrOH	1,2-PD
Ru/Al ₂ O ₃	18,3	2,0	6,1	29,3	2,2	22,5	34,5
Ru/ZrO ₂	19,5	0,6	5,8	13,2	3,8	33,0	36,3
Ru/C	29,7	1,1	6,7	14,4	3,2	22,9	50,9
Ru/Al ₂ O ₃ +Re ₂ (CO)10	53,4	0,4	6,8	7,8	5,1	23,4	50,1
Ru/ZrO ₂ +Re ₂ (CO)10	27,1	0,2	2,1	4,0	3,8	24,2	51,3
							12,6

Feng *et al.* (2008) pesquisaram a influência do suporte catalítico sobre a conversão do glicerol e a seletividade do processo. Os autores observaram alta conversão com o catalisador óxido de titânio, promovendo seletividade na direção da produção do etilenoglicol. Um resumo dos resultados destes autores está mostrado na Tabela 6.

Tabela 6 - Hidrogenólise do glicerol. Condições operacionais: T = 160 °C, P = 80 bar e C_G⁰ = 20% de glicerol, t = 8 h.

	X _G (%)	S _i (%)	
		1,2-PDO	EG
Ru/SiO ₂	3,1	55,2	12,5
Ru/NaY	10,8	36,5	27,0
Ru/C	42,8	39,8	37,4
Ru/ γ -Al ₂ O ₃	34,3	47,3	26,5
Ru/TiO ₂ (A)	90,1	20,6	41,3
Ru/TiO ₂ (A)b	80,8	27,2	32,9
Ru/TiO ₂ (A)c	66,3	47,7	26,0
TiO ₂	<1	-	-

1.6 - EFEITO DA MASSA DE CATALISADOR

Mohanprasad *et al.* (2005) verificaram a influência da massa do catalisador sobre o processamento para a reação de hidrogenólise do glicerol. Vemos na Tabela 7 que com o incremento da massa do catalisador, houve aumento significativo da conversão do glicerol. Porém, ressalva-se a ocorrência da redução da seletividade em 1,2-propanodiol, cujo valor atingiu um máximo de 95% com conversão de cerca de 46%.

Tabela 7 - Hidrogenólise do glicerol. Avaliação da influência da massa do catalisador e a $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 15\text{ bar}$ e $C_G^0 = 80\%$ de glicerol $t = 24\text{ h}$, cat Ru5%/C. Rendimento e seletividade referentes ao 1,2-propanodiol.

Massa de Catalisador (g)	$X_G(\%)$	R(%)	$S_i(\%)$
1,0	28,3	17,9	63,3
2,5	33,5	26,2	78,2
5,0	54,8	46,6	85,0
10	58,0	45,0	77,6
15	70,1	45,2	64,5
20	78,5	48,7	62,0

1.7 - EFEITO DA TEMPERATURA REACIONAL

A temperatura tem influência marcante sobre o processamento da hidrogenólise do glicerol. De acordo com os dados da Tabela 8, sob pressão constante, verificou-se grande sensibilidade da conversão e da seletividade em função da temperatura. A conversão aumenta significativamente com o aumento da temperatura e a seletividade diminui (Kiatsimkul *et al.*, 2005).

Tabela 8 - Hidrogenólise do glicerol. Avaliação do efeito das temperaturas de reação a $P = 15$ bar e $C_G^0 = 80\%$ de Glicerol $t = 24h$ cat Ru5%/C. Rendimento e seletividade referentes ao 1,2 – propanodiol (KIATSIMKUL at. al., 2005).

T (°C)	X _G (%)	R(%)	S _i (%)
150	7,2	2,3	31,9
180	28	9,8	35,1
200	54,8	46,6	85,0
230	72	35,1	48,7
200	87	7,7	8,8

Lan Ma *et al.* (2008) estudaram a influência da temperatura na obtenção do propanodiol utilizando dois catalisadores combinados observando a perda de seletividade em temperaturas mais elevadas (Tabela 9).

Comparando os dois resultados, apesar dos diferentes catalisadores, observa-se que a reação para a obtenção de 1,2 - propanodiol deve ser realizada em temperaturas em torno de 200°C. Para a obtenção do etilenoglicol, deve-se proceder a temperaturas mais baixas, em torno de 160°C, para manter ainda altas conversões.

Tabela 9 - Hidrogenólise do glicerol. Influência da temperatura Condições: $P = 80$ bar, $C_G^0 = 20\%$ de glicerol $t = 8h$ cat Ru/Al₂O₃+Re(CO) 1C.

T (°C)	X _G (%)	S _i (%) na fase líquida						
		MeOH	EtOH	EG	2-PrOH	1-PrOH	1,2-PD	1,3-PD
180	59,1	0,4	7,7	6,5	6,2	24,4	47,5	7,3
160	53,4	0,4	6,8	7,8	5,1	23,4	50,1	6,4
140	29,0	0,3	3,3	9,0	2,7	22,1	52,8	9,9
120	6,4	0,5	1,7	13	1,9	20,7	52,5	9,4

1.8 - EFEITO DA PRESSÃO DE HIDROGÊNIO

O efeito da pressão de hidrogênio foi estudado por Mohanprasad *et. al.* (2005) em operações sob pressões de 3, 7, 10, 15 e 20 bar, mantendo-se a temperatura constante a 200°C. Avaliaram-se os aumentos da conversão e da seletividade com a elevação da pressão (Tabela 10). Verificaram-se perda de eficiência na conversão e na seletividade entre as pressões de 15-20bar. Desta maneira concluiu-se dentro destas condições que a pressão de 15bar é a que melhor se aplica em se tratando de seletividade em 1,2-propanodiol.

Tabela 10 - Hidrogenólise do glicerol. Avaliação das pressões de reação a T = 200 °C e $C_G^0 = 80\%$ de glicerol t = 24h cat Ru5%/C. Rendimento e seletividade referentes ao 1,2-propanodiol (MOHANPRASAD *et. al.*, 2005).

P (bar)	X _G (%)	R(%)	S _i (%)
3	25	9,1	36,4
7	37	15,7	42,4
10	44	22,3	50,7
15	54,8	46,6	85,0
20	65,3	58,5	89,6

Lan Ma *et al.* (2008), verificaram a influência da pressão sobre a hidrogenólise do glicerol constatando que sob pressões mais moderadas foi favorecida a formação de etilenoglicol e sob pressões mais elevadas a seletividade foi na direção do 1,2-propanodiol. Na Tabela 11 estão destacados os efeitos descritos.

Tabela 11 - Hidrogenólise do glicerol. Avaliação das pressões de reação a P = 80 bar, T = 160 °C, $C_G^0 = 20\%$ de glicerol t = 8h cat Ru/Al₂O₃+Re(CO) (LAN MA *et al.*, 2008).

t(h)	X _G (%)	S _i (%) na fase líquida						
		MeOH	EtOH	EG	2PrOH	1PrOH	1,2PDO	1,3PDO
16	64,1	0,2	8,3	3,0	9,2	28,9	44,9	5,4
12	53,7	0,1	5,9	8,5	4,8	16,4	59,5	4,5
8	53,4	0,4	6,8	7,8	5,1	23,4	50,1	5,4
4	18,9	0,6	4,0	16,8	2,0	20,5	45,7	9,2

1.9 - EFEITO DO PERCENTUAL DE ÁGUA

Mohanprasad *et al.* (2005) estudaram operações com altas concentrações de glicerol pois altas quantidades de água dificultam a evolução da reação em função do surgimento de resistências à transferência de massa, dada à baixa solubilidade do hidrogênio em água. Na Tabela 12 tem-se uma síntese dos resultados dos autores. Porém em contrapartida com que se esperava, houve decréscimo significante da seletividade em 1,2-propanodiol e da conversão do glicerol, mantendo-se as mesmas condições operacionais: a massa de catalisador, a temperatura e a pressão.

Tabela 12 - Hidrogenólise do glicerol. Avaliação das concentrações de glicerol na reação a T = 200 °C, P = 15 bar e t = 24 h cat Ru5%/C. Rendimento e seletividade referentes ao 1,2-propanodiol (MOHANPRASAD *et al.*, 2005)

Água (massa%)	X _G (%)	R(%)	S _i
80	33,5	21,7	64,8
40	48,0	28,5	59,4
20	54,8	46,6	85,0
10	58,8	47,2	80,3
0	69,1	49,7	71,9

1.10 - EFEITO DA TEMPERATURA DE REDUÇÃO DO CATALISADOR

Os catalisadores preparados para a hidrogenólise do glicerol foram ativados por redução com hidrogênio. O efeito da temperatura de redução foi estudado por Feng *et al.* (2008) que constatou que modificações na temperatura de redução podem influenciar na atividade do catalisador, modificando os valores relativos à seletividade, conversão e rendimento. O autor verificou que preparando-se os catalisadores de rutênio com altas temperaturas de redução, eles se tornam altamente ativos, favorecendo às degradações do glicerol. Foram observadas temperaturas de redução em torno de 200°C favorecem a

formação de 1,2-propanodiol e temperaturas em torno de 500°C favorecem a formação de etilenoglicol. Na Tabela 13 podemos observar os seus resultados.

Tabela 13 - Avaliação da temperatura de redução $P = 30$ bar e $t = 12$ h.

Catalisador	T (°C)	Tamanho da partícula de Ru	X _G (%)	Si(%)	
				1,2PD	EG
Ru/TiO ₂ (A)	200	5,3	66,3	47,7	26,0
Ru/TiO ₂ (B)	200	6,2	60,1	42,8	28,3
Ru/TiO ₂ (B)	300	9,5	52,9	38,2	31,6
Ru/TiO ₂ (B)	400	12,7	33,7	35,2	34,2
Ru/TiO ₂ (B)	500	16,6	27,3	32,0	38,6

1.11 – ASPECTOS GERAIS DOS REATORES DE LEITO GOTEJANTE

Os reatores de leito gotejante são utilizados extensivamente em processos industriais. No modo de operação clássico, o gás e o líquido escoam descendente num leito fixo previamente preenchido com partículas de catalisador. Em projetos industriais típicos, tais equipamentos não têm mais de 6 m de altura e 3 m de diâmetro. As partículas de catalisador têm entre 1/8 a 1/32 polegadas de diâmetros e os poros do catalisador devem ser preenchidos de líquido.

Esses equipamentos são empregados em reações químicas de baixa velocidade e que necessitam ser conduzidas em altas pressões e temperaturas.

1.11.1 – Reatores de leito gotejante com escoamento concorrente e descendente

No escoamento concorrente descendente, o gás e o líquido fluem no mesmo sentido. Esse modo de operação é desejável uma vez que a retenção líquida é baixa. Na Figura 5, Mederos *et al.* (2009) demonstraram um esquema de reator de leito gotejante operando desta forma.

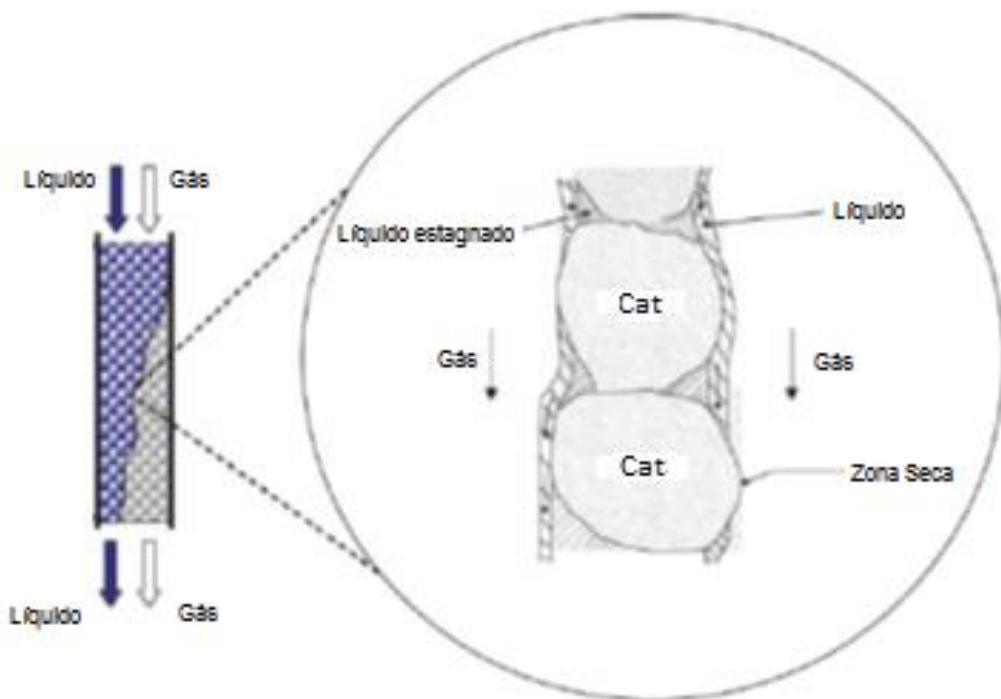


Figura 5 - Esquema de um reator de leito gotejante não ideal (MEDEROS *et al.*, 2009).

Tal modo de operação também favorece bastante o contato entre a fase gasosa com o catalisador em virtude da baixa retenção líquida. Como ao redor das partículas sólidas se formam filmes líquidos de pequena espessura, o gás pode por difusão, penetrar na superfície do catalisador com mais facilidade.

Na Tabela 14 Mederos *et al.* (2009) fez um resumo das vantagens de desvantagens desse modo de operação.

Tabela 14 - Resumo das vantagens e desvantagens da operação em fluxos concorrentes e descendentes feito por MEDEROS *et al.*, (2009).

Vantagens	Desvantagens
Fluxo do líquido se aproxima de comportamento pistonado	Baixa eficácia do uso do catalisador em virtude do grande tamanho das partículas
Pequena perda do catalisador	Grande risco de obstrução do leito durante a operação.
Facilidade de construção devido a ausência de partes móveis	Não pode ser usado com fluidos muito viscosos ou que formam espumas
Pode operar em temperaturas e pressões mais altas	Dificuldade de recuperação do calor
Possibilidade de variar a taxa de alimentação do líquido de acordo o a molhabilidade.	Altamente sensível aos efeitos térmicos

1.11.2 – Reatores de leito gotejante com escoamento contracorrente descendente para o líquido e ascendente para o gás.

A operação de reatores de leito gotejante em modo contracorrente é ainda reservada à escala laboratorial uma vez que são necessárias várias alterações no equipamento a fim de viabilizar essa configuração operacional. Na Figura 6 temos a demonstração da operação desse modo.

Uma grande vantagem desse modo operacional, é que ele fornece a oportunidade para a remoção seletiva de subprodutos que podem atuar como inibidores, por exemplo, no processo de hidrodessulfurização, onde sulfeto de hidrogênio tem um efeito inibitório (MEDEROS *et al.*, 2009).

Como mencionado, a adoção reatores de leito gotejante com fluxo contracorrente é possível desde que sejam feitas alterações nos projetos dos reatores existentes ou pela introdução de novas tecnologias. O objetivo desse modo de operação não é uma melhoria na presença de mais reagente, nem na transferência de massa, que não é limitativo, mas aumentar a remoção dos inibidores subprodutos ou na separação do produto *in situ*.

Na Tabela 15 temos um resumo das vantagens e desvantagens desse modo operacional.

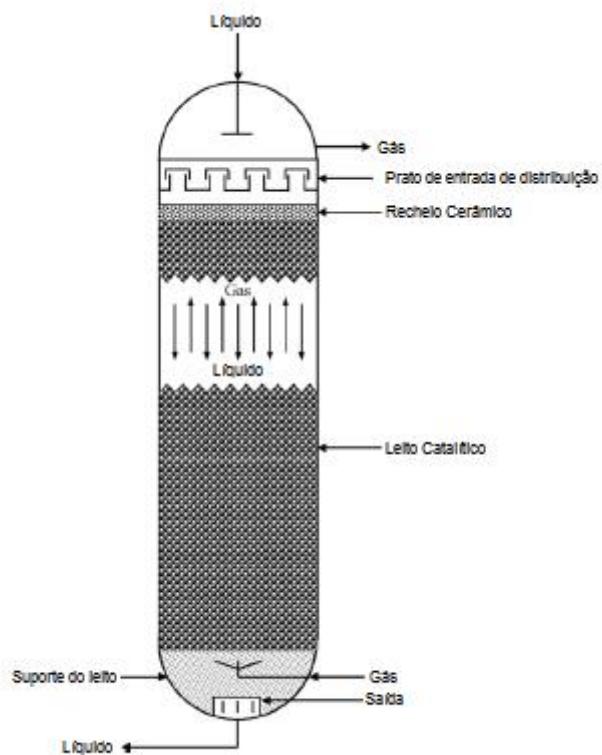


Figura 6 - Esquema de um reator de leito gotejante operando em contracorrente. (MEDEROS *et al.*, 2009).

Tabela 15 - Vantagens e desvantagens do modo operacional em contracorrente para reatores de leito gotejante por MEDEROS *et al.* (2009).

Vantagens	Desvantagens
Operação contracorrente é preferível à concorrente, quando há grande liberação de calor na reação.	Presença de altas taxas de inundações em altas vazões líquidas.
A operação contracorrente fornece um perfil de temperatura mais uniforme na direção axial.	Difícil estimativa de ressalto hidráulico, da queda de pressão e do coeficiente de transferência de massa uma vez que as correlações para cálculo desses parâmetros não contemplam partículas de pequeno diâmetro, normalmente usadas para esse tipo de sistema.
Grande área de superfície para a transferência de massa gás-líquido.	Está limitado a operações em velocidade muito baixa o que é desinteressante a nível industrial.
Alta relação entre o número de sítios ativos e o volume do reator.	Não é possível a utilização de partículas inferiores a 1 mm.
Fácil manuseio do catalisador.	Grandes efeitos de dispersão axial.

1.12 – ESTUDO DOS EFEITOS DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA EXTERNO, INTERNO E DO FATOR DE MOLHABILIDADE

Nas reações catalíticas conduzidas em reator de leito gotejante, verifica-se a existência de efeitos físicos que têm influência direta no processamento dos reagentes. Na presente secção, estudaremos três desses efeitos e as correlações que têm como objetivo obter sua estimativa. Tais efeitos são:

1 – Molhabilidade definida como a fração do catalisador que efetivamente está em contato com a fase líquida.

2 – Resistência à transferência de massa fora dos poros do catalisador.

3 – Resistência à transferência de massa dentro dos poros do catalisador.

1.12.1 – Estudo da molhabilidade

Como definido anteriormente, a molhabilidade é um parâmetro indicativo da fração do catalisador que está em contato com a fase líquida reagente. Desta forma, seu entendimento é de grande importância para o aumento da eficiência da interação entre as fases.

O estudo inicia-se com a análise da distribuição do fluxo da fase líquida. Seguindo a abordagem de Spedding e Spencer (1995) e citado por Schwidder *et al.* (2012), em seu caminho através do leito, um elemento de fluido pode escoar, dependendo das propriedades fluidodinâmicas, como vários microcanais (Figura 6c) ou como grandes córregos (Figura 6b e d). Além disso, o líquido pode ser preso em contato em pontos entre duas ou mais partículas contribuindo assim para a retenção líquida estática (Figura 6a).



Figura 7 - Modos de escoamento em reatores de leito gotejante (SCHWIDDER *et al.*, 2012)

Em termos qualitativos, tem-se que a molhabilidade é diretamente afetada pela vazão do líquido e do gás, pela viscosidade, pela porosidade do leito, pelas características geométricas e pelas forças de gravidade. Na Equação 1.1 temos a relação funcional que expressa essas influências.

$$f = (Re_{G,L}, Ga, \varepsilon, G) \quad (1.1)$$

Como é comum em operações com equipamentos cujo objetivo seja a transferência de massa, dependendo das condições operacionais, pode-se desprezar determinados parâmetros dessa relação funcional para a operação em faixas pré-determinadas. Na Tabela 16 Schwidder *et al.* (2012) fez um resumo dos efeitos dos parâmetros acima discutidos sobre a eficiência da molhabilidade.

Tabela 16 - Efeito dos parâmetros hidrodinâmicos sobre a eficiência de molhabilidade (SCHWIDDER *et al.*, 2012).

Parâmetro	Efeito na eficiência de molhabilidade
Boa distribuição do escoamento do líquido	↑↑
Aumento da velocidade do líquido	↑↑↑
Aumento da velocidade do gás	↑
Aumento da pressão do gás	-
Diminuição do diâmetro da partícula	↑
Formato da partícula	-
Leito pró-molhado	↑↑↑
Aumento da molhabilidade líq/sólido	$V_L > 2 \times 10^{-3} \text{ m/s} (-) / V_L < 2 \times 10^{-3} \text{ m/s} (\uparrow\uparrow)$

1.12.2 – Estimativa do fator de molhabilidade

Há disponível na literatura, várias equações para se efetuar uma estimativa do fator de molhabilidade.

Burgardt *et al.* (1990) através de medições experimentais e ajuste de curva, chegaram na relação funcional descrita na Equação 1.2.

$$f_e = 0,038 \cdot (\rho_L U_L)^{0,222} (\rho_G U_G)^{-0,083} d_{cat}^{-0,373} \quad (1.2)$$

Fazendo-se uma análise qualitativa desta equação, verifica-se uma contradição com a afirmação da Tabela 16. Para a velocidade do líquido, o aumento desta causa elevação da molhabilidade. Em contrapartida, o aumento do diâmetro da partícula reduz a mesma. Esse comportamento está de acordo com a análise qualitativa. Porém para a velocidade do gás, uma inspeção na Equação 1.2 leva a conclusão que um aumento da mesma causa redução do respectivo fator em desacordo com a análise feita por Schwidder *et al.* (2012). Essa contradição pode ser contornada tendo-se em mente que esta equação tem validade apenas para a faixa de operação a qual foi ajustada. Em outras palavras, o efeito de uma variável pode ser alterado dependendo da ordem de grandeza de seu valor sendo possível o surgimento de outros efeitos significativos não contabilizados numa análise preliminar. Para o caso da velocidade do gás, com o reator sendo operado a baixas velocidades, a fase líquida tende a ficar depositada em cima das partículas do catalisador melhorando a distribuição do fluxo. Em contrapartida, para altas velocidades do gás, as correntes gasosas dificultam o acesso da fase líquida à superfície do catalisador.

Burgardt *et al.* (1995), chegaram a outra relação funcional descrita na equação 1.3.

$$f_e = 3,28 \cdot Re_L^{0,222} \cdot Re_G^{-0,083} \cdot Ga_L^{-0,512} : Ga_L = d_{cat} \cdot \left(\frac{g \rho_L^2}{\mu_L^2} \right)^{1/3} \quad (1.3)$$

Observa-se nesta equação a introdução do número de Galileu. Como ele é função de propriedades difíceis de serem alteradas (na operação do reator), como gravidade, densidade do líquido e viscosidade, verifica-se que o mesmo é função do diâmetro da partícula, do número de Reynolds da fase gasosa e líquida.

El-Hisnawi *et al.* (1982) chegaram a uma relação funcional descrita pela equação 1.4.

$$f_e = 1,617 \cdot Re_L^{0,146} \cdot Ga_L^{-0,071} \quad (1.4)$$

É interessante observar que estes pesquisadores não observaram uma relação funcional entre a velocidade do gás e o fator de molhabilidade sendo sua relação independente de tal parâmetro.

Fazendo-se uma comparação dos expoentes dos Reynolds do líquido, com o do gás e com o número de Galileu, um fenômeno descrito na Tabela 15 e confirmado por todas as equações descritas até o momento é que o efeito da vazão do líquido sobre a molhabilidade tem uma magnitude superior à velocidade do gás e ao diâmetro da partícula.

1.13 – TRANSFERÊNCIA DE MASSA EXTERNA AO PORO DO CATALISADOR

Na sua trajetória em direção ao sítio ativo, as moléculas reagentes devem vencer a resistência à transferência de massa fora do poro do catalisador. Esse fenômeno é de fundamental importância uma vez que a concentração do reagente acima da camada

limite é superior que na superfície do catalisador, em outras palavras, é uma resistência física que reduz a eficiência do sistema. A Figura 8 mostra o esquema qualitativo de circulação dos fluidos ao redor de uma partícula de catalisador e o aspecto da camada limite.

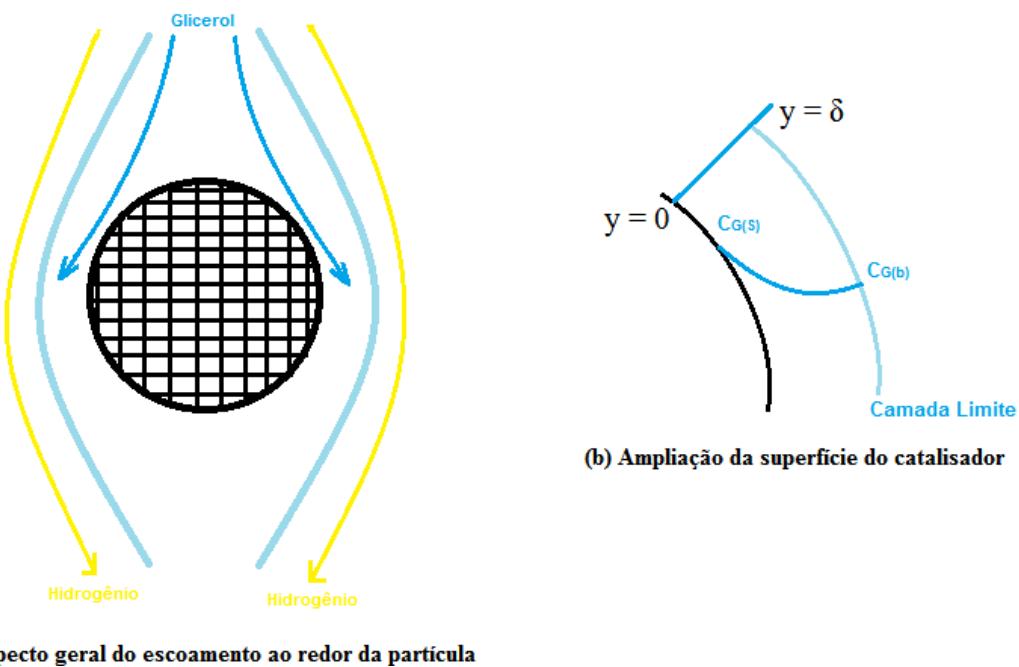


Figura 8 - Circulação das fases ao redor de uma partícula em um reator de leito gotejante.

É importante salientar que as medições de concentração sempre são feitas em alturas superiores a da camada limite. Em contrapartida, a lei de velocidade da reação é admitida com base na concentração da superfície do catalisador. Dessa forma, deve-se encontrar um meio de corrigir tal distorção. A abordagem classicamente usada é o estabelecimento da resistência à transferência de massa externa. A lei de Fick para um sistema em que não ocorre reação química no filme (apenas na superfície do catalisador) é dada pela equação

1.5

$$N_A = k_c(C_{Ab} - C_{AS}) = \frac{(C_{Ab} - C_{AS})}{\frac{1}{k_c}} \quad (1.5)$$

De acordo com a relação acima, a chave para quantificarmos a resistência à transferência de massa externa está na estimativa do valor de k_c . Como os pesquisadores em geral preferem expressar suas equações em função dos números adimensionais para torná-las independentes do sistema de medição, devem-se introduzir os números de Sherwood e Schmidt (Equações 1.6 e 1.7 respectivamente).

$$Sh = \frac{k_c L}{D_{AB}} \quad (1.6)$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D_{AB}} \quad (1.7)$$

Fazendo-se uma analogia com a transferência de calor, espera-se uma relação funcional para o número de Sherwood com os seguintes parâmetros:

$$Sh = f(Re, Sc) \quad (1.8)$$

Levando-se em conta ainda as particularidades do sistema em estudo em que o mesmo apresenta apenas uma fração do catalisador molhada e retenção líquida.

$$Sh = f(Re, Sc, h_L, f_e) \quad (1.9)$$

A equação desenvolvida por Baussorron *et al.* (2007b) relaciona o fator de molhabilidade (f_e) e os números de Sherwood e Schmidt, além do número de Reynolds, para escoamentos em regime gotejante e velocidades superficiais de líquido $U_L < 10^{-3}$ m/s.

$$f_e Sh_L = 8,28 \times 10^{-4} \left(\frac{Re_L}{h_L} \right)^{1,91} Sc_L^{1/3} \quad (1.10)$$

É importante observar que à resistência a transferência de massa ($\sim 1/k_c$) é reduzida com o aumento do número de Sherwood e que este cresce com o Reynolds. Isso pode ser explicado pelo fato de que com o incremento na turbulência, ocorre a mistura da fase líquida quebrando a camada limite e reduzindo à resistência a transferência de massa.

1.14 – TRASFERÊNCIA DE MASSA DENTRO DO PORO DO CATALISADOR

O uso de catalisadores porosos é de fundamental importância para as reações de hidrogenólise do glicerol uma vez que os sítios ativos que tornam possíveis essas reações são em geral feitos de metais nobres e caros (rutênio, ródio etc.) inviabilizando o uso dos catalisadores mássicos. Os poros do catalisador fornecem uma grande área superficial, porém eles também agem como barreira à reação química. Como tal as moléculas reagentes devem vencer essa resistência final para chegarem aos sítios ativos. Na Figura 9 temos um esquema da trajetória da glicerol até o sítio ativo.

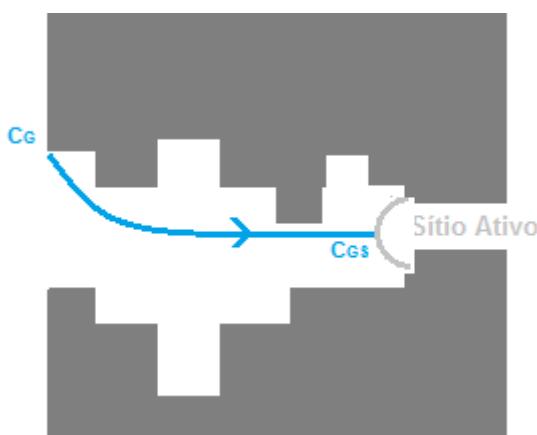


Figura 9 - Trajetória da molécula de glicerol até o sítio ativo

A resistência à transferência de massa dentro do poro do catalisador pode ser estimada pelo módulo de Thiele dado na sua forma geral pela Equação 1.11.

$$\phi^2 = \frac{S_c d_c r_A''}{2 D_e C_A} \quad (1.11)$$

Em que r_A'' é a taxa de reação tendo como base a massa de catalisador.

$$r_A'' \left[\frac{\text{mol}}{\text{kg}_{\text{cat}} \text{s}} \right] = r_A' \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}_{\text{cat}}^2 \text{s}} \right] S_c \left[\frac{\text{m}_{\text{cat}}^2}{\text{kg}_{\text{cat}}} \right] = r_A \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}_{\text{cat}}^3 \text{s}} \right] \frac{1}{\rho_{\text{cat}}} \left[\frac{\text{m}_{\text{cat}}^3}{\text{kg}_{\text{cat}}} \right] \quad (1.12)$$

Fazendo uma análise da Equação 1.11, vemos que altos valores do módulo de Thiele indicam que a reação é controlada pela difusão no poro do catalisador. Em contrapartida, baixos valores indicam que a mesma é controlada pela reação química.

1.15 – FATOR DE EFETIVIDADE

Diante do discutido nas Secções 1.12, 1.13 e 1.14, podemos introduzir o conceito fator de efetividade η , este quantifica conjuntamente o efeito da transferência de massa interna e externa ao poro do catalisador. Em outras palavras, ele tem como objetivo relacionar as concentrações nas condições fora da camada limite de concentração e dentro do poro do catalisador.

Existem disponíveis na literatura basicamente três correlações para o cálculo. Para a seleção da equação correta, deve-se ter o entendimento do mecanismo cinético da reação em processamento no reator. Sendo então, há a expressão (Equação 1.13) desenvolvida por Sakornwimon e Sylvester (1982), esta depende do fator de molhabilidade (f_e) que é a fração efetivamente molhada do catalisador (seção 1.12), do número de Sherwood (ShL) que é um parâmetro representativo da transferência de massa externa ao catalisador (seção 1.13), do módulo de Thiele (ϕ) (seção 1.14) que é um parâmetro que relaciona a transferência de massa interna dentro do poro do catalisador e a reação química.

$$\eta = \frac{\frac{f_e}{\phi} \left[\cosh \left(\frac{3\phi}{f_e} \right) - \frac{f_e}{3\phi} \right]}{1 + \frac{\phi}{Sh_L} \left[\cosh \left(\frac{3\phi}{f_e} \right) - \frac{f_e}{3\phi} \right]} \quad (1.13)$$

Tal correlação deve ser utilizada caso os poros do catalisador estejam preenchidos com líquido e a reação ocorra nesta fase. Esse foi o modelo é a adotada para a reação de hidrogenólise do glicerol, pois foi o que se verificou na literatura.

É importante salientar que a introdução do fator de efetividade (Equação 1.13) se faz necessário para ser quantificado no modelo cinético a contribuição da transferência de massa externa quanto a interna ao poro do catalisador.

Fazendo-se um estudo de consistência desta equação, espera-se que ao aumentamos a molhabilidade do leito, tenhamos um aumento do fator de efetividade. Verificando-se que os termos em que a função $\coth(3\phi/f_e)$ chegam no máximo a unidade, vemos que o fator de efetividade é controlado pelo fator de molhabilidade que multiplica o numerador da fração. De forma qualitativa, concluímos que dentro do regime operacional de leito gotejante, o fator de efetividade aumenta com o aumento do fator de molhabilidade (SAKORNWIMON e SYLVESTER, 1982).

Sakornwimon e Sylvester (1982) desenvolveram correlações para outros tipos de mecanismo:

Para sistemas em que os poros do catalisador estão preenchidos com líquido e a reação ocorrendo na fase gasosa:

$$\eta_e = \frac{\eta_L f_e}{1 + \frac{\phi_L^2 \eta_L}{Sh_L}} + \frac{\eta_L (1 - f_e)}{1 + \frac{\phi_L^2 \eta_L}{Sh_G}} \quad (1.14)$$

$$\eta_L = \frac{1}{\phi_L} \left(\cosh 3\phi_L - \frac{2}{3\phi_L} \right) \quad (1.15)$$

Para sistemas em que os poros do catalisador estão preenchidos com líquido e a reação ocorrendo tanto na fase líquida quanto gasosa:

$$\eta_e = \frac{\eta_L f_e}{1 + \frac{\phi_L^2 \eta_L}{S_h L}} + \frac{H \eta_G (1 - f_e)}{1 + \frac{\phi_G^2 \eta_G}{S_h G}} \quad (1.16)$$

$$\eta_G = \frac{1}{\phi_G} \left(\cosh 3\phi_G - \frac{2}{3\phi_G} \right) \quad (1.17)$$

1.16 – RETENÇÃO LÍQUIDA

A retenção líquida é o fenômeno de acúmulo de líquido dentro do reator. Tal efeito está relacionado com a dinâmica de transporte de matéria dentro do reator. Desta forma, pode-se ter uma ideia da natureza do escoamento e do tipo de contato entre a fase líquida e sólida.

1.16.1 – Estudo qualitativo da retenção líquida

Basicamente, o líquido pode ficar retido, no caso de reatores de leito gotejante, em basicamente dois pontos:

1 – Entre as partículas de catalisador (retenção líquida dinâmica).

2 – Dentro dos poros do catalisador devido ao efeito de capilaridade (retenção líquida estática).

Pode-se constatar que para o caso da retenção líquida dinâmica, ela tem uma relação funcional com a vazão do gás e do líquido, com o grau de empacotamento do leito, com a viscosidade dos fluidos no processo, com as forças de gravidade e com a queda de pressão das fases líquida e gasosa. Resumindo esses efeitos em função dos números adimensionais, espera-se uma dependência funcional de acordo com a equação 1.17:

$$h_{LD} = f(Re_G, Re_L, \varepsilon, Ga, \Delta P_G, \Delta P_L) \quad (1.17)$$

É importante salientar que não é necessário que todos os parâmetros adimensionais estejam presentes ao mesmo tempo nas equações, pois o efeito de algum(ns) parâmetro pode(m) ser desprezado(s) na(s) condição(ões) em que a curva foi ajustada. Para a retenção líquida estática, espera-se que seja função da geometria do poro do catalisador (inclui-se o volume do poro, seu comprimento e tortuosidade), da viscosidade dos fluidos (gás e líquido).

$$h_{LE} = f(\mu_G, \mu_L, V_p, \tau) \quad (1.18)$$

1.17 - EQUAÇÕES USADAS PARA O CÁLCULO DA RETENÇÃO LÍQUIDA

Com o estudo geral da estrutura funcional da retenção líquida, vamos introduzir-se correlações para a estimativa da retenção líquida.

Pironti *et al.* (1999) desenvolveram uma correlação (Equação 1.19) que determina a retenção líquida dinâmica e tem como parâmetros principais os números de Reynolds do gás e do líquido. De acordo com a relação, um gradual aumento do Reynolds da fase líquida causa um aumento na retenção líquida, em contrapartida, a elevação desse parâmetro para a fase gasosa causa uma redução da retenção dinâmica. Uma das grandes vantagens do uso dessa correlação está no fato que com um conjunto mínimo de dados operacionais, consegue-se uma estimativa com boa exatidão.

$$h_D = 0,048 Re_L^{0,403} Re_L^{-0,077} \quad (1.19)$$

Válida para o intervalo:

$$11 \leq Re_L \leq 90,4 \text{ e } 9 \leq Re_G \leq 110$$

Uma outra correlação foi desenvolvida por TUREK *et al.* (1979) para situações operacionais em que se trabalha com baixos números de Reynolds tanto para fase líquida como para fase gasosa.

$$h_D = 2,13 G a^{-0,24} Re_L^{0,36} Z_G \quad (1.20)$$

No intervalo:

$$Z_G = 1 - 0,32 Re_G^{0,25} \text{ para } Re_G < 1 \quad \text{e} \quad Z_G = 0,68 \quad \text{para } Re_G \geq 1$$

Specchia e Baldi (1977) desenvolveram uma correlação em que os parâmetros determinantes são o número de Reynolds, o número de Galileu modificado, a porosidade do leito e diâmetro da partícula.

$$h_D = 3,86 \varepsilon Re^{0,545} Ga'^{-0,42} \left(\frac{a_S d_c}{\varepsilon} \right)^{0,65} \quad (1.21)$$

Sendo:

$$Ga' = \frac{d_c^3 \rho_L^3 g}{\mu_L^2} \left(1 + \frac{\Delta P}{\rho_L g Z} \right) \quad (1.22)$$

Iliuta *et al.* (1997) verificaram uma vez que o escoamento do líquido no interior do reator de leito gotejante é na forma de canais de líquido, a mesma é diretamente influenciada pelo regime operacional do reator. Se a vazão do líquido for lentamente diminuída, o número de ramificações dos canais será maior aumentando a retenção líquida. Em contrapartida, um aumento da vazão de gás acarreta em um aumento no grau de mistura das soluções eliminando as ramificações e consequentemente reduzindo a retenção líquida. Após vários ajustes de curva, os autores concluíram que a correlação que melhor tecnicamente ajustou-se aos seus dados foi a proposta por RAO *et al.* (1983) (Equação 1.23).

$$h_D = 0,45\epsilon(a'_s)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{Re_L}{Re_G}\right)^{0,2} \quad (1.23)$$

No caso da retenção líquida estática, sua estimativa por meio de correlações encontra-se em um estágio bastante insípido sendo esta na prática quantificada por métodos experimentais. Porém em situações rotineiras, a retenção líquida dinâmica tem valores bem maiores que a estática sendo uma boa aproximação o uso apenas da primeira.

1.18 – ESTUDO DA DISPERSÃO EM REATORES DE LEITO GOTEJANTE

A dispersão em reatores químicos é um fenômeno que ocorre em virtude dos gradientes de concentração internos. Mais precisamente, os componentes escoam do local de maior concentração para o de menor concentração. Tal escoamento é regido por uma lei análoga a lei de Fick.

Os gradientes de concentração podem ocorrer de duas maneiras:

1- Na direção axial do reator.

2- Na direção radial do reator.

A dispersão axial ocorre, pois os componentes têm concentrações diferentes dependendo da posição no reator. Por exemplo, o glicerol na posição final está em concentração mais baixa que na posição inicial. Isso faz com que haja um escoamento dispersivo no mesmo sentido do fluxo convectivo. O oposto ocorre com os produtos. Estes estão em concentrações mais elevadas no final do reator que nas posições iniciais. Sendo assim eles têm um escoamento dispersivo axial no sentido contrário ao do fluxo convectivo.

A dispersão radial ocorre em virtude da viscosidade dos fluidos. Sabe-se que a velocidade do escoamento é menor em posições mais próximas à parede do reator. Sendo então estas moléculas estão mais “atrasadas” no leito que as moléculas próximas ao eixo central. Com o processamento da reação no leito, as regiões próximas à parede do reator tornam-se menos concentradas ocorrendo um fluxo dispersivo na direção radial.

Em linhas gerais, em virtude dos gradientes de concentrações axiais serem bem maiores que os radiais, há uma tendência de que o fluxo dispersivo do primeiro se sobreponha ao segundo.

1.18.1 – Correlações para estimativa da dispersão axial.

Desde os anos 50, correlações para estimativa da dispersão axial vêm sido desenvolvidas. Nos últimos anos, tem se dado preferência a modelagem de tais equações em função dos grupos adimensionais.

Ebach e White (1958) desenvolveram correlação (Equação. 1.24) para a estimativa da dispersão axial. Apesar de haver correlações que obtém resultados mais próximos dos experimentais, essa equação ainda é bastante utilizada em virtude de necessitar de poucos dados para uma estimativa da dispersão axial.

$$\frac{D_{AX}\rho_L}{\mu_L} = 13,5 \left(\frac{\rho_L d_L U_L}{\mu_L h_L} \right)^{1,06} \quad (1.24)$$

Tal correlação deve ser usada se o regime operacional estiver dentro da faixa:

$$\frac{\rho_L d_L U_L}{\mu_L h_L} < 100$$

Fazendo-se uma análise desta equação verificamos que a dispersão axial aumenta com o aumento da velocidade convectiva da fase líquida. Isso acontece

basicamente por uma razão. O aumento gradual da velocidade superficial tem um efeito de mistura da fase fazendo com que a dispersão seja favorecida.

Posteriormente, Liles e Geankolis (1960) desenvolveram uma correlação para a estimativa da dispersão axial resultando na Equação 1.25.

$$D_{AX} = 0,261 d_L^{0,73} \left(\frac{U_L}{h_L} \right)^{0,93} \quad (1.25)$$

Tal correlação deve ser usada nas seguintes condições:

$$2 < \frac{\rho_L d_L U_L}{\mu_L h_L} < 500$$

Apesar do uso desta correlação ser mais abrangente, ela ainda está limitada a sistemas de água com gases em pressões baixas e moderadas. Fazendo-se uma verificação, vemos que o comportamento das variáveis é semelhante para os dois modelos (Equações 1.24 e 1.25). Isso pode ser explicado pelo fato que tais equações devem ser utilizadas em faixas operacionais muito próximas.

Buffham e Rathor (1978) chegaram à equação 1.26. Mesmo com um intervalo de operação mais restrito, esta equação é interessante, pois foi ajustada para sistemas contendo misturas de glicerol com água. O seu uso gera bons resultados em pressões baixas e moderadas.

$$\frac{U_L d_L}{D_{AX} h_L} = 0,45 \left(\frac{U_L^2}{h_L^2 g d_L} \right)^{1,06} \quad (1.26)$$

Tal correlação deve ser utilizada dentro da faixa:

$$1,5 < \frac{1000 U_L^2}{h_L^2 g d_c} < 20$$

Kobayashi *et al.* (1979) chegaram a uma correlação (Eq. 1.27) adequada para sistemas com glicerol em água. Tal relação tem uma faixa de operação mais ampla que a equação anterior.

$$\frac{U_L d_h}{D_{AX} h_L} = 60 \left(\frac{\rho_L d_h U_L}{h_L \mu_L} \right)^{0,63} \left(\frac{d_h^3 g U_L}{\mu_L^2} \right)^{-0,73} \quad (1.26)$$

Com condições operacionais na faixa:

$$1 < \frac{\rho_L d_h U_L}{h_L \mu_L} < 100$$

Tal correlação é adequada para pressões baixas e moderadas. Observando-se a estrutura funcional das Equações 1.25 e 1.26, verifica-se que apesar dos diferentes arranjos entre as variáveis, elas fornecem o mesmo comportamento qualitativo.

CAPÍTULO 2 – MATERIAIS E METODOLOGIA

2.1 MATERIAIS

A abordagem experimental do desenvolvimento do processo de hidrogenólise do glicerol recorreu ao uso de materiais, reagentes, análises e dispositivos para operações reativas e analíticas.

Nas seções seguintes, estão descritos os equipamentos relacionados e os compostos utilizados na presente pesquisa quando das execuções das etapas de preparação, caracterização dos catalisadores e operações reacionais com ênfase no detalhamento técnico dos mesmos.

2.1.1 - Forno de calcinação/redução dos catalisadores

Para calcinação e redução dos catalisadores preparados, foi usado um forno de aquecimento LINDBERG/BLUE modelo TF55030C que opera nas condições descritas na Tabela 17.

Tabela 17 - Descrição das características operacionais do forno Lindenbergs Blue usado na calcinação/Redução

<i>Voltagem</i>	208 – 240V
Amperagem	3,4A
Potência	8kW
Ciclos	50-60Hz

O forno foi operado nas condições necessárias para se desenvolver as reações de calcinação e redução envolvendo as seguintes características:

-controle de aquecimento programado, evitando choque térmico e reações indesejadas nos óxidos;

-faixa operacional com teto de 1100°C.

-medição e controle com instrumentação digital de temperatura.

Na Figura 10 está apresentada a fotografia do forno usado para a calcinação e redução dos catalisadores



Figura 10 - Forno Lindenberg Blue de calcinação e redução dos catalisadores.

2.1.2 - Reator de calcinação/redução

Dentro do forno, para a preparação do catalisador, utilizou-se um reator tipo leito fixo de fluxo ascendente, composto por um cilindro de aço de diâmetro interno de 5,0 cm e comprimento de 40 cm alimentado com uma mistura 50% em volume de gás H₂ e Ar com uma vazão de 50 mL/mim para cada gás durante um tempo de 5 h para a calcinação (Ar puro) e 4 h (para a mistura Ar e H₂) ambas a 500° C.

2.1.3 - Reator de leito de lama

Os experimentos reativos foram realizados em um reator trifásico (Modelo PARR 3543). A pressão e a temperatura foram mantidas constantes durante os processamentos reativos. A temperatura foi controlada da seguinte forma:

- forno cilíndrico externo para aquecimento.
- resfriamento com água realizada por uma serpentina interna;

Para a medição da temperatura, utilizou-se um termopar digital e para a medição da pressão um transdutor de pressão digital.

Na Figura 10 tem-se uma imagem do reator PARR usado para a obtenção dos dados experimentais.



Figura 11 - Reator de Leito de Lama. PAAR Inst. Cient., USA.

2.1.4 - Cromatografia líquida de alto desempenho

As análises dos meios líquidos incluindo soluções de reagentes e produtos foram realizadas por cromatografia líquida. O equipamento usado nesta análise foi um VARIAN modelo 22.

A coluna utilizada para separação dos produtos foi a AMINEX HPX-87H fabricada pela BIO-RAD adequada para a separação de enóis.

O detector para a identificação dos produtos foi um de índice de refração (VARIAN).

Na Figura 12 está apresentado o conjunto do sistema cromatográfico e na Figura 13 mostra-se o sistema de aquecimento da coluna de análise.



Figura 12 - Cromatógrafo em fase líquida HPLC-VARIAN, modelo 22.



Figura 13 - Sistema de aquecimento HPLC-VARIAN, modelo 22.

2.1.5 - Sais utilizados para a preparação dos catalisadores

Os sais precursores utilizados nas formulações dos catalisadores foram os seguintes:

-nitrito de cálcio tri-hidratado $[\text{Ca}(\text{NO}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ fabricado pela VETEC com pureza assegurada de 97% no mínimo MM = 164,088 g/mol.

-cloreto de rutênio tri-hidratado $(\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ fabricado pela Strem Chemicals com 99,9% de pureza e MM = 207,43 g/mol.

2.1.6 - Gases utilizados na calcinação/redução

Para a calcinação utilizou-se argônio industrial de fabricante WHITE MARTINS com concentração de 99,9% e na etapa de redução utilizou-se hidrogênio industrial de fabricante AGA-LINDE com concentração de 99,9% a 60 mL/min

2.1.7 - Compostos utilizados nas operações reacionais e padrões externos para análise cromatográfica

Reagentes e produtos de análise e de processamento utilizados estão assim especificados:

-glicerol fabricado pela VETEC com pureza 99,5% (mim) MM = 92,09g/mol $(\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3)$.

-1,2-propanodiol fabricado pela ACROS ORGANICS com pureza de 99,0% (mim), MM = 76,09g/mol $(\text{C}_3\text{H}_6(\text{OH})_2)$;

-etilenoglicol fabricado pela Mallinckrodt com pureza de 99,0% (mim), MM = 62,07g/mol $(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)$;

2.1.8 - Outros reagentes utilizados

Adicionalmente foram utilizados outros reagentes para reações em condições específicas tais como:

-hidróxido de sódio fabricado pela VETEC com 97% de pureza (mim) MM = 40,00g/mol (NaOH);

-ácido sulfúrico fabricado pela VETEC com 98% de pureza (mim) MM = 90g/mol (H_2SO_4);

2.2 MÉTODOS

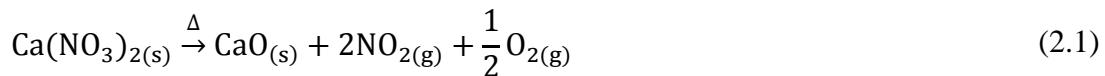
Nas próximas secções, estão descritos os métodos de preparação dos catalisadores e de suas aplicações segundo as operações catalíticas realizados no reator PARR.

2.2.1 - Preparação dos catalisadores

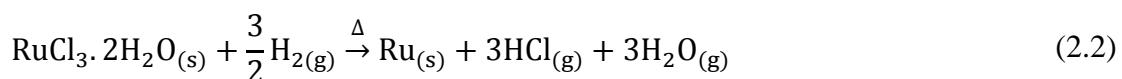
Na Figura 14 temos um fluxograma da preparação dos catalisadores. Tem-se como primeiro passo a impregnação, que consistiu na solubilização do sal precursor em água e sua posterior agitação em contato com o suporte catalítico por um período de 48h. Após, em uma segunda etapa, a suspensão foi para uma chapa a 100°C para a eliminação da grande quantidade de água e posteriormente enviada a uma estufa para a final desumidificação do material. Com o material devidamente seco, procede-se a uma terceira etapa. Tratando-se de um catalisador bimetálico (Ru-Ca/suporte) o material foi calcinado no forno a 500°C ocorrendo a reação descrita pela Equação 2.1.



Figura 14 - Fluxograma das operações de preparação dos catalisadores



Essa reação descreve o processo de calcinação na superfície do seu respectivo suporte. Após a devida calcinação o material é enviado para uma nova impregnação com o respectivo sal precursor (neste caso cloreto de rutênio) nova secagem e redução como descrito pela Equação 2.2.



Na Tabela 18 estão listados os catalisadores formulados na presente pesquisa e os respectivos sais precursores dos mesmos.

Tabela 18 - Catalisadores preparados e seus sais precursor.

Catalisador	Sal Precursor
Ru(4%)/C	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Ru(3%)Ca(5%)/C	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

2.2.3 - Operações reativas de hidrognólise do glicerol

Os experimentos de hidrogenólise do glicerol foram realizados num reator tipo PARR 3543 como descrito anteriormente, operando em sistema trifásico de leito de lama, processando-se soluções aquosas ou alcalinas do glicerol, com concentração inicial variando de 50g L^{-1} a 100g L^{-1} e volume da fase líquida de 500mL. O catalisador, que fica em suspensão, foi utilizado com uma massa em uma faixa que variou entre 5g e 15g.

O sistema operou em batelada para as fases sólida e líquida e semi contínuo para a fase gasosa. O hidrogênio foi introduzido por uma válvula no topo do reator a medida

que era consumido na reação química era admitido mantendo-se a pressão de todo sistema constante, esta medida com o uso de um transdutor. A temperatura de reação foi medida através de termopares e mantida constante com o auxílio de uma válvula solenoide que controlava a vazão de água para uma serpentina interna ao sistema para resfriamento e com um forno de resistência elétrica para aquecimento.

A Figura 15 apresenta o esquema experimental do sistema reacional com detalhes do reator PARR de leito de lama utilizado nos experimentos de hidrogenólise.

Os experimentos de avaliação dos catalisadores para a hidrogenólise do glicerol objetivaram identificar a viabilidade da conversão em outros polióis, com o direcionamento do processo em termos de seletividade em 1,2-propanodiol e etilenoglicol. Procurou-se estudar a influência dos parâmetros operacionais, concentração inicial, temperatura e tipo de catalisador.

Na análise dos meios reacionais foram utilizadas técnicas de cromatografia de alta eficiência (HPLC), as quais foram aplicadas em amostras da fase líquida processada após o estabelecimento da temperatura e pressão da reação. A coleta da amostra foi feita utilizando como tempo do processamento inicial "t₀", o tempo a partir do momento em que o conjunto atingiu a temperatura e pressão de operação. Amostras de 3mL foram coletadas a cada 60 minutos a partir de um difusor poroso imerso no seio do líquido. Em seguida, as amostras foram esfriadas, diluídas e filtradas.

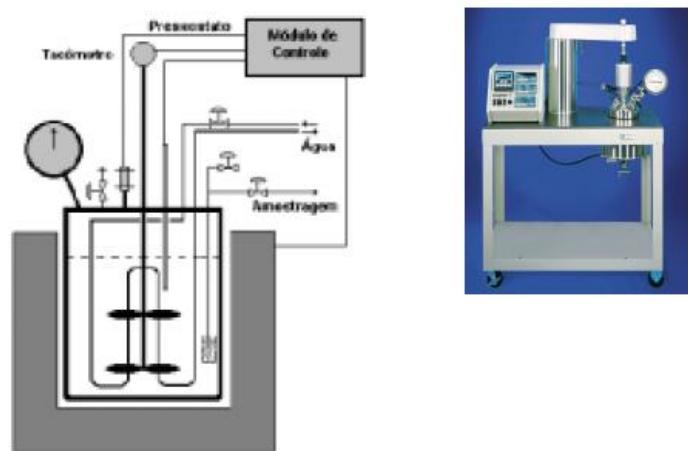


Figura 15 - Esquema experimental do reator. PAAR Inst. Cient., USA.

As amostras foram analisadas por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) com detecção por índice de refração. O método cromatográfico utilizou uma coluna AMINEX HPX 87H, tendo-se uma solução de 0,01M de H_2SO_4 de como fase móvel com vazão de 0,6mL/min. A temperatura da coluna foi mantida a 50°C. Foram identificados e quantificados o reagente modelo (glicerol) e os produtos provenientes das reações (etilenoglicol e 1,2-propanodiól). A Figura 16 apresenta um cromatograma característico de determinação das espécies químicas.

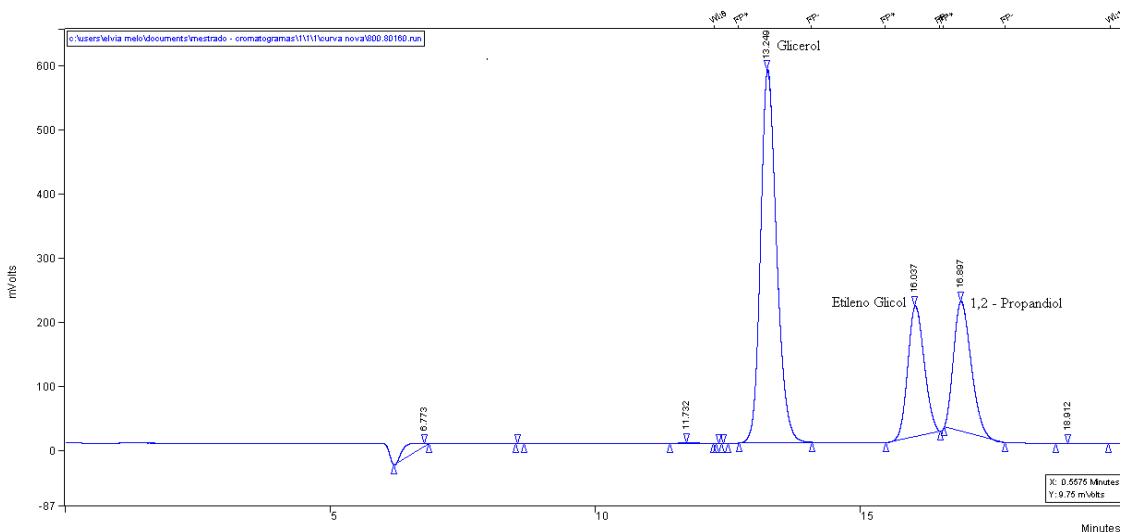


Figura 16 - Cromatograma característico das análises de reagentes e produtos do processo de hidrogenólise do Glicerol. Condições: Coluna AMINEX HPX-87H, fase móvel H_2SO_4 a 0,01M, Vazão $0,6\text{mL mim}^{-1}$, 50°C e detector índice de refração.

Para a determinação da concentração em g L^{-1} dos reagentes e produtos aplicou-se o método de padronização externa.

2.3 VARIÁVEIS DE ANÁLISE DO PROCESSO

Com a análise termodinâmica pôde-se determinar a possibilidade ou não do processo ser realizado indicando junto com a cinética, as condições para condução de operação. Na sequência, buscou-se por via experimental estabelecer as condições operacionais que poderiam maximizar a conversão, o rendimento e a seletividade do processo. Nas próximas secções seguem as definições e a análise do sistema em questão.

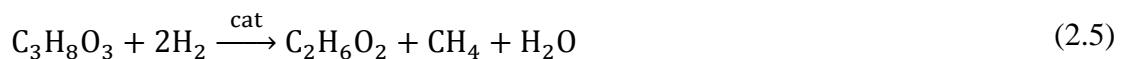
2.3.1 - Conversão

A conversão do processo de hidrogenólise do glicerol (X_G) foi definida como exposito na Equação 2.4:

$$X_G = \frac{C_G^0 - C_G}{C_G^0} \quad (2.4)$$

2.3.2 - Rendimento

O rendimento nesse trabalho é definido como a razão entre a concentração do produto obtido em uma dada conversão e a concentração máxima deste produto na mesma conversão. Para a obtenção de expressões para o rendimento, deve-se analisar a estequiometria da reação.



Logo para uma dada conversão de glicerol, como a reação tem estequiometria de 1 para 1 mol o rendimento pode ser calculado pela equação 2.6.

$$R_{EG} = \frac{C_{EG}}{C_G^0 - C_G} \quad (2.6)$$

Fazendo-se um procedimento análogo para o 1,2-propanodiol:



$$R_{1,2PD} = \frac{C_{1,2PD}}{C_G^0 - C_{1,2PD}} \quad (2.8)$$

2.3.2 - Seletividade

A seletividade é definida como a razão entre a concentração do produto desejado e a soma das concentrações dos produtos não desejados. Como a concentração de todos os produtos é idêntica a quantidade de glicerol convertida, tem-se:

$$S_{EG} = \frac{C_{EG}}{(C_G^0 - C_G) - C_{EG}} \quad (2.9)$$

$$S_{1,2\text{PD}} = \frac{C_{1,2\text{PD}}}{(C_G^0 - C_G) - C_{1,2\text{PD}}} \quad (2.10)$$

2.3.3 - Relações usadas para o cálculo da entalpia, entropia, energia livre de gibbs e da constante de equilíbrio para as reações em estudo

Nesta secção são mostradas as relações termodinâmicas usadas para o cálculo das entalpias, entropias, energia livre de Gibbs e constantes de equilíbrio. Baseando-se no fato de que a entalpia, entropia e energia livre de Gibbs não são função da trajetória, pode se determinar os valores numéricos dessas propriedades para as reações químicas em análise, conhecendo-se os valores de formação dos componentes puros. Em outras palavras para a entalpia tem-se:

$$\Delta H_R^\circ = \sum_{i=1}^N v_i \Delta H_i^\circ \quad (2.9)$$

De maneira análoga temos que a entropia é dada por:

$$\Delta S_R^\circ = \sum_{i=1}^N v_i S_i^\circ \quad (2.10)$$

Determinadas a entalpia e entropia para cada reação, deve-se quantificar a energia livre de Gibbs para a avaliação da espontaneidade das reações em análise. Para isso, usou-se a Equação 2.11 em que a energia livre é função da entalpia e entropia.

$$\Delta G_R^\circ = \Delta H_R^\circ - T \Delta S_R^\circ \quad (2.11)$$

Para a determinação da constante de equilíbrio, foi usada a Equação 2.12. Vale salientar que como a entalpia, entropia e energia livre de Gibbs estão nas condições padrão (1bar e 298K) a constante de equilíbrio calculada com esses valores também está nas condições padrão. Para o estudo do comportamento da constante de equilíbrio com

a temperatura, usou-se a equação de Van't Hoff (Equação 2.13). O efeito da pressão para reações que ocorrem em fase líquida foi desprezado.

$$\ln(K) = \frac{-\Delta G_R^\circ}{RT} \quad (2.12)$$

$$\ln \frac{K}{K_1} = \frac{-\Delta H_R^\circ}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (2.13)$$

2.4 – CÁLCULO DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO USADO NO MÓDULO DE THIELE

O coeficiente de difusão dentro do poro do catalisador pode ser estimado por meio de correlações empíricas. Porém as teorias que explicam as características da estrutura de transporte molecular dos líquidos estão em estágio incipiente e não permitem um tratamento rigoroso do fenômeno. WILKE e CHANG (1955) propuseram a correlação descrita pela Equação 2.14. Tal equação fornece boas estimativas para o coeficiente de difusão, porém grandes erros podem ocorrer quando a água é o soluto.

$$\frac{D_{AB}\mu_B}{T} = \frac{7,4 \times 10^{-8} (\Phi_B M M_B)^{1/2}}{V_A^{0,6}} \quad (2.14)$$

V_A é o volume molecular, $M M_B$ é a massa molecular e Φ_B é o parâmetro de associação.

O volume molecular pode ser estimado pela Tabela 19:

Tabela 19 – Volumes atômicos dos átomos que compõem a molécula de glicerol usados para o cálculo do coeficiente de difusão.

Elemento	Volume Atômico (V_A) em cm^3/gmol
Carbono	14,8
Hidrogênio	3,7
Oxigênio	7,4

O parâmetro de associação para a água é $\Phi_B = 2,26$.

No catalisador, além de ser influenciado pelas características dos componentes da mistura, o valor do coeficiente de difusão é também afetado por suas características geométricas e pela interação molecular com o suporte, porém uma análise individual de cada poro do catalisador é tecnicamente inviável, dessa forma introduzem-se novos parâmetros a fim de quantificar esses efeitos, que basicamente pode-se dividir em três:

1 – A porosidade do catalisador (ε_{cat}), que é a fração de vazios pelo volume total do catalisador.

2 – A constrictividade (δ), que é a razão entre o diâmetro da partícula e o diâmetro do poro.

3 – A tortuosidade (τ), que é o quanto não reto é o poro do catalisador.

A difusividade tende a ser maior quanto mais elevado for à porosidade da partícula uma vez que isso facilita o deslocamento das moléculas dentro do poro. Em contrapartida, quanto maior a tortuosidade mais difícil é a difusão dentro do poro do catalisador. O efeito da constrictividade é mais difícil de prever uma vez que quantifica também a interação com as paredes do catalisador.

Dessa forma, é definido o coeficiente de difusão efetivo D_e (Eq. 2.15) e este é o que é usado no cálculo do módulo de Thiele.

$$D_e = \frac{D_{AB}\varepsilon_{cat}\delta}{\tau} \quad (2.15)$$

D_{AB} é o coeficiente de difusão calculado pela Equação 2.14, ε_{cat} , é a porosidade do catalisador, δ a constrictividade e τ a tortuosidade.

2.5 – CÁLCULO DO VOLUME MOLAR/DENSIDADE DO GÁS NA TEMPERATURA E PRESSÃO DE TRABALHO DO REATOR

Para a estimativa do volume molar/densidade do gás, foi utilizada a equação de estado introduzida por Redlich e Kwong (1949). Esse modelo fornece bons resultados a pressões baixas e moderadas e boas estimativas a altas pressões. Na Equação 2.16 temos o modelo:

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{\sqrt{T}V_m(V_m + b)} \quad (2.16)$$

As constantes a e b do modelo podem ser determinadas pelas Equações 2.17 e 2.18 respectivamente:

$$a = \frac{0,42748R^2T_c^{2,5}}{P_c} \quad (2.17)$$

$$b = \frac{0,08662RT_c}{P_c} \quad (2.18)$$

É importante salientar que para o caso do gás hidrogênio, em virtude dele ser uma molécula quântica, devem ser usadas as constantes críticas efetivas.

2.6 – ANÁLISE DO MÉTODO DAS DIFERENÇAS FINITAS

O Método das Diferenças Finitas (MDF) é um procedimento de solução de equações diferenciais parciais por aproximação (método numérico).

A Equação 2.18 descreve o modelo genérico de equação diferencial parcial que podemos encontrar em sistemas oriundos de modelagem fenomenológica:

$$au_{xx} + bu_{xt} + cu_{tt} + du_x + eu_t + fu = g \quad (2.18)$$

A EDP que será simulada (ver Seção 3.5) tem uma estrutura funcional dada pela Equação 2.19.

$$au_{xx} + du_x + eu_t = g \quad (2.19)$$

b, c e f na equação 2.18 são iguais a zero. As EDPs podem ser genericamente classificadas em três tipos:

1 – Hiperbólicas ($b^2 - 4ac > 0$);

2 – Parabólicas ($b^2 - 4ac = 0$);

3 – Elípticas ($b^2 - 4ac < 0$);

Desta forma, pode-se verificar que a equação descrita pelo modelo matemático proposto na seção 3.5 é do tipo parabólico.

Basicamente existem dois métodos para a solução de EDPs parabólicas por diferenças finitas. Os métodos explícito e implícito.

O método explícito baseia-se na determinação de um tempo futuro através da sua determinação em tempo passado. Sendo assim, as derivadas de primeira e segunda ordem e no tempo são dadas pelas Equações 2.20, 2.21 e 2.22.

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \approx \frac{u_{i-1}^k - 2u_i^k + u_{i+1}^k}{\Delta x^2} \quad (2.20)$$

$$\frac{\partial u}{\partial x} \approx \frac{u_{i-1}^k - u_{i+1}^k}{2\Delta x} \quad (2.21)$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} \approx \frac{u_i^{k+1} - u_i^k}{\Delta t} \quad (2.22)$$

A principal vantagem do método explícito é que é gerado apenas sistema de equações apenas na coordenada espacial tornando mais fácil a implementação em sistemas computacionais. Porém ele tem o problema de estabilidade da malha.

O método implícito de tem como finalidade eliminar a instabilidade do método explícito através da substituição do conceito de substituição da determinação do tempo futuro como sendo pela média deste com o tempo passado. Nas equações 2.23, 2.24 e 2.25 temos a interpretação matemática para esse método:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \approx \frac{1}{2} \left(\frac{u_{i-1}^{k+1} - 2u_i^{k+1} + u_{i+1}^{k+1}}{\Delta x^2} + \frac{u_{i-1}^k - 2u_i^k + u_{i+1}^k}{\Delta x^2} \right) \quad (2.23)$$

$$\frac{\partial u}{\partial x} \approx \frac{1}{2} \left(\frac{u_{i-1}^{k+1} - u_{i+1}^{k+1}}{2\Delta x} + \frac{u_{i-1}^k - u_{i+1}^k}{2\Delta x} \right) \quad (2.24)$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} \approx \frac{u_i^{k+1} - u_i^k}{\Delta t} \quad (2.25)$$

A grande vantagem desse método é que o problema da estabilidade da malha é eliminado, porém tem como desvantagem a necessidade de resolução de sistemas de equações também para o tempo.

CAPÍTULO 3 – MODELAGEM MATEMÁTICA DAS OPERAÇÕES DE HIDROGENÓLISE DO GLICEROL EM REATOR DE LEITO GOTEJANTE

A condução das operações reativas em sistemas catalíticos contínuos trifásicos do tipo leito gotejante ocorrem envolvendo os efeitos físicos de transferência de massa e químicos de superfície Lange *et al.* (2004) fizeram um mapeamento dos efeitos que podem causar influência nas citadas operações (Figura 17) e consequentemente, devem estar contemplados no modelo matemático a ser desenvolvido para representar as operações no citado reator.

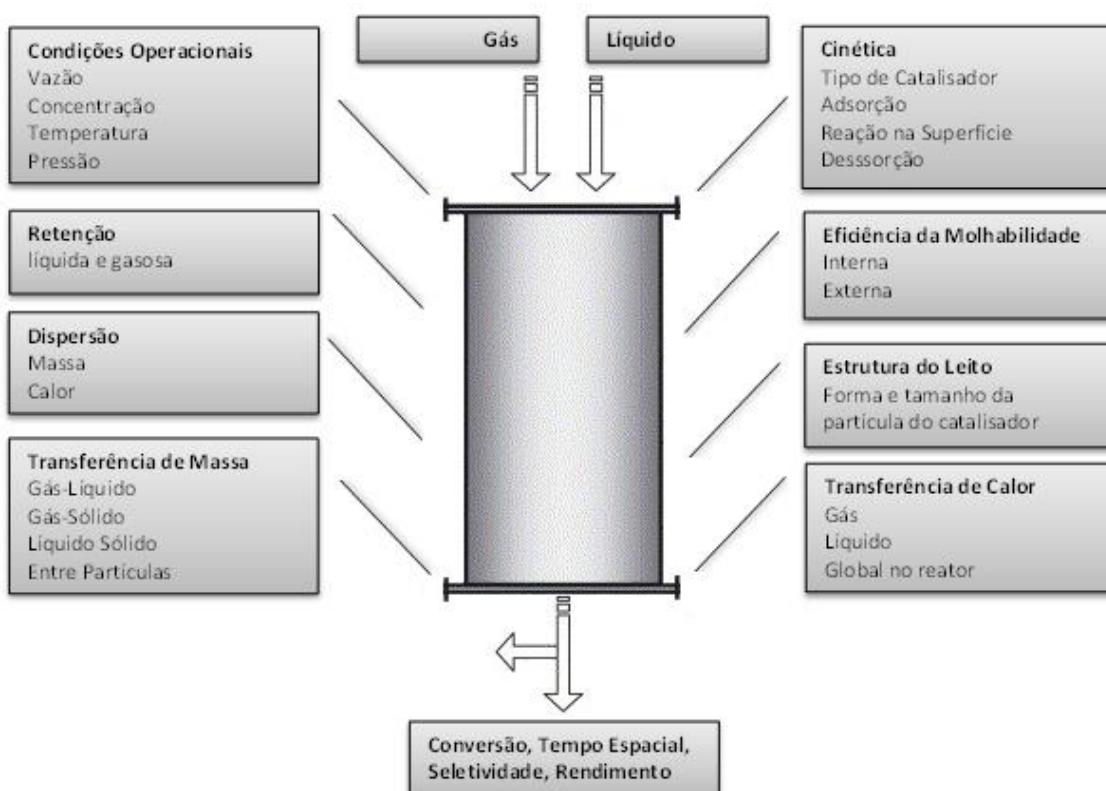


Figura 17 - Principais efeitos envolvidos na fenomenologia dos processos conduzidos em reatores de leito gotejante (LANGE et al., 2004).

Os efeitos físicos agem como barreira de resistência às reações químicas na superfície do catalisador e interferem na conversão dos reagentes em um reator catalítico. Nas operações desses sistemas, dependendo da geometria de construção do reator, da forma das partículas do catalisador e das condições operacionais do sistema, os efeitos físicos podem ser minimizados. Considerando os fenômenos envolvidos no processo trifásico, é possível adotar as hipóteses seguintes para formular o modelo matemático descritivo das operações contínuas em reator de leito gotejante:

- 1 – O reator tem diâmetro pequeno o suficiente para tornar os gradientes térmicos radiais desprezíveis, pequenos diâmetros implicam em baixa resistência a condução uma vez que esta é diretamente proporcional a espessura do reator ($\sim (\ln(d_2)-\ln(d_1))/2\pi k$).
- 2 – O sistema de controle da temperatura funciona de modo que os gradientes térmicos axiais sejam desprezíveis, para essa hipótese ser válida, é necessário que a concentração inicial do reagente seja baixa a fim de que o calor gerado pela reação exotérmica não seja alto e não desbalanceado o controle no início do reator;
- 3 – O glicerol está em baixa concentração de modo que mesmo a reação sendo exotérmica, não há grande produção de calor, desta forma, os gradientes térmicos dentro dos poros do catalisador podem ser desprezados;
- 4 – O hidrogênio é mantido em excesso no reator evitando gradientes de concentração garantindo a saturação da fase líquida externamente e internamente ao catalisador;

Considerando essas hipóteses e elaborando-se balanços de massa para os componentes (para detalhes do balanço, ver apêndice D) foram formuladas as equações seguintes:

$$D_{ax} \frac{\partial^2 C_G}{\partial z^2} - U_L \frac{\partial C_G}{\partial z} - \frac{(1 - \varepsilon) \rho_c \eta k_G C_G}{1 + K_G C_G + K_{1,2PD} C_{1,2PD} + K_{EG} C_{EG} + K_M C_M} = h_L \frac{\partial C_G}{\partial t} \quad (3.1)$$

$$D_{ax} \frac{\partial^2 C_{1,2PD}}{\partial z^2} - U_L \frac{\partial C_{1,2PD}}{\partial z} + \frac{(1 - \varepsilon) \rho_c \eta k_{1,2PD} C_{1,2PD}}{1 + K_G C_G + K_{1,2PD} C_{1,2PD} + K_{EG} C_{EG} + K_M C_M} = h_L \frac{\partial C_G}{\partial t} \quad (3.2)$$

$$D_{ax} \frac{\partial^2 C_{EG}}{\partial z^2} - U_L \frac{\partial C_{EG}}{\partial z} + \frac{(1 - \varepsilon) \rho_c \eta k_{EG} C_{EG}}{1 + K_G C_G + K_{1,2PD} C_{1,2PD} + K_{EG} C_{EG} + K_M C_M} = h_L \frac{\partial C_G}{\partial t} \quad (3.3)$$

$$D_{ax} \frac{\partial^2 C_M}{\partial z^2} - U_L \frac{\partial C_M}{\partial z} + \frac{(1 - \varepsilon) \rho_c \eta k_M C_M}{1 + K_G C_G + K_{1,2PD} C_{1,2PD} + K_{EG} C_{EG} + K_M C_M} = h_L \frac{\partial C_G}{\partial t} \quad (3.4)$$

Nestas equações, D_{ax} e U_L são a dispersão axial e a velocidade superficial respectivamente.

Como condições de contorno foram adotados as de Danckwers (1953) para vaso fechado-fechado para reagentes e produtos respectivamente.

$$C_G|_{z=0^-} = \frac{-D_a}{U} \left(\frac{\partial C_G}{\partial z} \right) \Big|_{z=0^+} + C_G(0^+, t) \quad (3.5)$$

$$0 = \frac{-D_a}{U} \left(\frac{\partial C_i}{\partial z} \right) \Big|_{z=0^+} + C_i(0^+, t) \quad (3.6)$$

Para o final do reator, temos a condição de fim da reação química:

$$\frac{\partial C_i}{\partial z} \Big|_{z=L} = 0 \quad (3.7)$$

Como condição inicial, admite-se que o reator esteja sem nenhum componente.

$$C_i|_{t=0} = 0 \quad (3.8)$$

As condições inicial e de contorno descritas pelas equações 3.5 a 3.8 serão explicadas nos parágrafos seguintes quando concluirão o processo de adimensionalização do sistema de EDP descrito pelas equações 3.1 a 3.4.

Considerando as indicações sobre as Equações 3.1 a 3.4, os aspectos relacionados às condições operacionais de vazão do reagente podem ser discutidos. É possível na

prática se trabalhar com baixas vazões de gás e altas vazões de líquido a fim de se maximizar o molhamento do catalisador e consequentemente a eficiência do processo.

Porém essa prática acarretaria em consequências não indesejadas ao processo. Dessa forma pode-se inferir que:

1 – altas vazões da fase líquida implicam em um tempo de residência curto dentro do reator reduzindo a conversão dos reagentes; como a reação de hidrogenólise tem baixa

velocidade, esse efeito sem dúvida seria significativo;

2 – baixas vazões da fase gasosa acarretariam em redução da quantidade de hidrogênio

disponível para a reação e violaria a hipótese 4 adotada no modelo; trabalhar com altas quantidades de hidrogênio é desejável;

3 – a região operacional em que se verifica o regime de escoamento tipicamente gotejante

está limitada pela área inferior da curva da Figura 18.

Se por hipótese a operação ocorresse no regime hidrodinâmico de elevadas vazões (regime pulsante), correria o risco de causar uma redução do contato entre as fases líquida e gasosa acarretando a redução da velocidade da reação; como o hidrogênio tem baixa solubilidade no meio líquido, a perda de contato entre as fases teria seu efeito maximizado; nas Seções 3.8 e 3.12 serão discutidos com mais detalhes os efeitos das vazões e será mapeado a região operacional na Figura 18 em que se observa a redução da interferência dos fenômenos fluidodinâmicos.

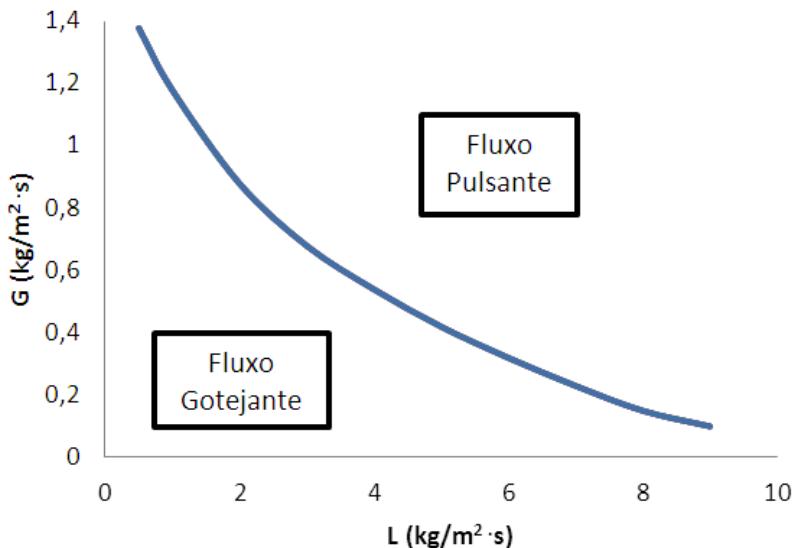


Figura 18 - Limite entre regimes de fluxos gotejante e pulsante no reator de leito fixo a partir das velocidades de líquido e gás (DANKWORTH e SUNDARESAN, 1990).

Para uma melhor caracterização do sistema, as equações do modelo foram expressas na forma adimensional resultando uma formulação em termos dos seguintes números adimensionais:

- o grupo adimensional Da_i é conhecido como número de Damköhler que é a relação entre a reação química e o transporte convectivo; valores elevados deste número indicam alta velocidade de reação (RUZICKA, 2008). A definição matemática para o presente modelo é fornecida pela Equação 3.9:

$$Da_i = \frac{(1 - \varepsilon)\rho_c \eta k_i \tau}{1 + C_G^0 [K_G C_G^* + K_{1,2PD} C_{1,2PD}^* + K_{EG} C_{EG}^* + K_M C_M^*]} \quad (3.9)$$

- grupo adimensional Pe é conhecido como número de Peclet que relaciona fluxo dispersivo e o fluxo convectivo (RUZICKA, 2008); valores elevados deste número indicam baixa dispersão; a Equação 3.10 fornece a expressão matemática para este número.

$$Pe = \frac{U_L L}{D_{ax}} \quad (3.10)$$

A expressão da lei de velocidade sendo complexa, incorre sobre Damköhler este será dependente das concentrações ao longo do reator consequentemente ele varia no tempo e na posição. Porém os seus efeitos ocorrem de modo similar aos das reações de primeira ordem como explicado em sua definição. No caso em estudo, deseja-se manter esse parâmetro com valores acima de um mínimo que garanta uma conversão em nível aceitável (Da entre 1 e 5).

Escrevendo-se as equações 3.1 a 3.4 na forma adimensional:

$$\frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C_G^*(x, \theta)}{\partial x^2} - \frac{\partial C_G^*(x, \theta)}{\partial x} - Da_G(x, \theta) \cdot C_G^*(x, \theta) = h_L \frac{\partial C_G^*(x, \theta)}{\partial \theta} \quad (3.11)$$

$$\frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C_{1,2PD}^*(x, \theta)}{\partial x^2} - \frac{\partial C_{1,2PD}^*(x, \theta)}{\partial x} + Da_{1,2PD}(x, \theta) \cdot C_{1,2PD}^*(x, \theta) = h_L \frac{\partial C_{1,2PD}^*(x, \theta)}{\partial \theta} \quad (3.12)$$

$$\frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C_{EG}^*(x, \theta)}{\partial x^2} - \frac{\partial C_{EG}^*(x, \theta)}{\partial x} + Da_{EG}(x, \theta) \cdot C_{EG}^*(x, \theta) = h_L \frac{\partial C_{EG}^*(x, \theta)}{\partial \theta} \quad (3.13)$$

$$\frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C_M^*(x, \theta)}{\partial x^2} - \frac{\partial C_M^*(x, \theta)}{\partial x} + Da_M(x, \theta) \cdot C_M^*(x, \theta) = h_L \frac{\partial C_M^*(x, \theta)}{\partial \theta} \quad (3.14)$$

Seguindo o processo, as condições do contorno e inicial devem ser adimensionalizadas, porém seria oportuno neste momento uma explicação sobre sua natureza física. Elas levam em consideração a dispersão nas extremidades do sistema (DANCKWERTS, 1953). Porém há dois tipos e um correto entendimento do sistema em análise é de fundamental importância para a escolha da condição adequada. Na sequência, tem-se as seguintes condições:

1 - Condição de contorno para vaso aberto-aberto:

Deve ser utilizada quando se injeta o reagente em uma posição de 2 a 3 diâmetros de tubo dentro do leito de recheio e a concentração é medida antes do fim do leito recheado. Neste caso, o fenômeno da dispersão ocorre tanto dentro quanto fora do vaso.

2 – Condição de contorno para vaso fechado-fechado:

Ela deve ser usada quando o reagente é injetado antes do leito recheado e a medição ocorre exatamente no ponto final do leito catalítico. Neste caso, a dispersão ocorre apenas dentro do vaso e o escoamento é uniforme fora.

No reator em avaliação e simulado admite-se a utilização do segundo caso. As Equações 3.15 e 3.16 são as expressões matemáticas para as condições de contorno de Danckwerts para a entrada do reator no caso do reagente e produtos respectivamente.

$$-\frac{1}{Pe} \frac{\partial C_G^*(x, \theta)}{\partial x} \bigg|_{x=0} + C_G^*(x, \theta)|_{x=0} = 1 \quad (3.15)$$

$$-\frac{1}{Pe} \frac{\partial C_i^*(x, \theta)}{\partial x} \bigg|_{x=0} + C_i^*(x, \theta)|_{x=0} = 0 \quad (3.16)$$

Fazendo-se uma análise das equações 3.15 e 3.16, com $Pe \rightarrow \infty$, são obtidas as Equações 3.17 e 3.18 para reagente e produtos respectivamente.

$$C_G^*(x, \theta)|_{x=0} = 1 \quad (3.17)$$

$$C_i^*(x, \theta)|_{x=0} = 0 \quad (3.18)$$

As equações acima são as que descrevem a situação física esperada para escoamento uniforme (não dispersivo).

Para a saída do reator, tem-se a condição de contorno de Danckwerts dada pela Equação 3.19.

$$\left. \frac{\partial C_i^*(x, \theta)}{\partial x} \right|_{x=1} = 0 \quad (3.19)$$

A interpretação desta equação indica que no final do reator ($z = 1$), o leito catalítico foi encerrado, onde também finalizou-se a reação química. Desta forma não há mais variação da concentração dos componentes.

Como condições iniciais, admite-se que o reator no início da operação, esteja completamente vazio tanto de reagentes quanto de produtos:

$$C_G^*(x, \theta)|_{\theta=0} = 0 \quad (3.20)$$

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Pondo em evidência as etapas do trabalho de pesquisa escopo desta tese, elaborou-se um fluxograma (Figura 19) descrevendo desde a análise termodinâmica do processo até a simulação em reator de leito gotejante.

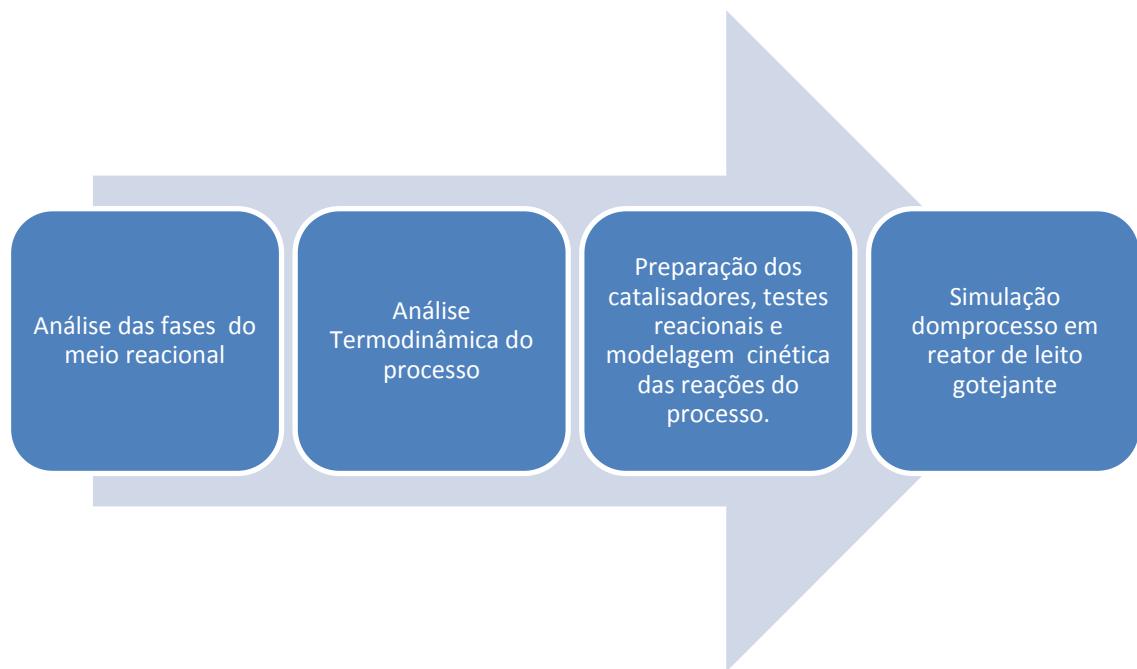


Figura 19 - Fluxograma das etapas de simulação da hidrogenólise glicerol em reator de leito gotejante.

Os experimentos de simulação visaram verificar os pontos críticos do sistema em estudo em se tratando dos efeitos de transferência de massa e seu impacto sobre a eficiência global do processo. Nas Seções de 4.4.1 a 4.4.4 o objetivo de tal experimento é verificar o adequado funcionamento do *software* a fim de eliminar possíveis erros de programação. Nas Seções 4.5.2 e 4.6.2 verificou-se o efeito da variação da vazão e a sensibilidade do fator de efetividade frente a alteração resistência da transferência de massa externa ao catalisador.

Nas Seções 4.5.3 e 4.6.3 os experimentos de simulação tiveram como objetivo testar à sensibilidade do fator de efetividade frente à alteração do diâmetro do catalisador (resistência a transferência de massa interna).

Em experimentos posteriores (Seções 4.5.4, 4.5.5, 4.6.4 e 4.6.5) verificaram-se o comportamento do sistema em estado transiente a as características de amortecimento deste tipo de reator face a perturbações na alimentação.

4.1 - FASES DO MEIO REACIONAL

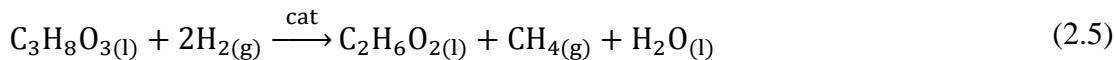
A água utilizada como solvente (entra em ebulação a 100 °C à pressão de 1 bar) teve ressaltada suas características termodinâmicas. O reagente (glicerol) e produtos (etilenoglicol e 1,2-propanodiol) apresentaram as seguintes temperaturas de ebulação à pressão de 1 bar: glicerol a 280 °C, etilenoglicol 179,3 °C e 188,2 °C para o 1,2-propanodiol. Nas condições de reação, em função das altas pressões de hidrogênio utilizadas, são desprezíveis as frações de vapor de glicerol, etilenoglicol, e 1,2-propanodiol. Para a água a 210 °C (teto de temperatura utilizado) tem-se:

$$P_{H_2O}^{Vap} = 19,1 \text{ bar}$$

No caso das operações em reator de leito de lama, as reações foram conduzidas a 70 bar, tendo-se a pressão de vapor da água inferior à pressão total do sistema, Indicando que este solvente, o reagente e os produtos da reação encontram-se no estado líquido. Quantitativamente, uma fração de aproximadamente menos de 6 mL de água do total de 500 mL (volume específico 0,105 dm³/g na vase vapor) encontra-se na fase vapor (aproximadamente 1% do total).

4.2 – CARACTERIZAÇÃO TERMODINÂMICA DAS REAÇÕES DE HIDROGENÓLISE

Para a reação de produção do etilenoglicol, a equação química global é dada por:



Os valores disponíveis para cálculos para as entalpias padrão de formação e entropia estão relacionadas no Apêndice A. Os valores da entalpia padrão, entropia padrão, energia livre de Gibbs padrão são os seguintes, referentes a reação R1 (Equações 2.9, 2.10 e 2.11):

$$\Delta H_R^\circ = -1455,55 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S_R^\circ = -44,59 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta G_R^\circ = -132,26 \text{ kJ mol}^{-1}$$

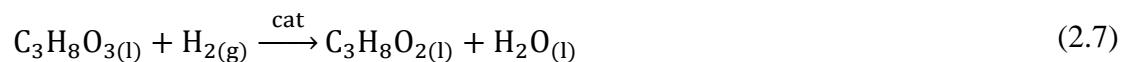
Os valores das propriedades termodinâmicas determinados, permitiram a avaliação da constante de equilíbrio (Equação 2.12) na temperatura padrão (298 K).

$$K = 1,52 \times 10^{23}$$

O valor da entalpia da reação nas condições padrão é negativa indicando a ocorrência de uma reação exotérmica. Assim, as das reações de hidrogenólise, envolvendo as quebras de ligações C-C e C-O promovem liberação de energia. Do estudo cinético sabe-se que as reações de hidrogenólise têm velocidade muito baixa em temperaturas inferiores a 180°C. Em contraponto, fazendo uma avaliação qualitativa da equação de Van't Hoff, pode-se verificar que o valor da constante de equilíbrio e consequentemente das conversões no estado de equilíbrio decrescem com o aumento da temperatura. Desta forma, não se pode aumentar indefinidamente a temperatura da

reação, pois se conduziria o equilíbrio reacional em favor dos reagentes. Em adição, sabe-se da literatura que na condução das reações de hidrogenólise em temperaturas superiores a 180°C, dependendo do catalisador, tal sistema estaria sujeito a reações paralelas, reduzindo a seletividade e o rendimento nos produtos desejados.

Para a reação de produção do 1,2-propanodiol, seguindo-se um procedimento análogo, tem-se para a reação 2.7:



$$\Delta H_R^\circ = -71,03 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S_R^\circ = -80,47 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta G_R^\circ = -47,05 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$K = 1,768 \times 10^8$$

Da mesma forma que para o caso do etilenoglicol, tem-se uma entalpia padrão da reação negativa indicando uma reação exotérmica. Na Figura 20 tem-se o comportamento de Van't Hoff para as duas reações

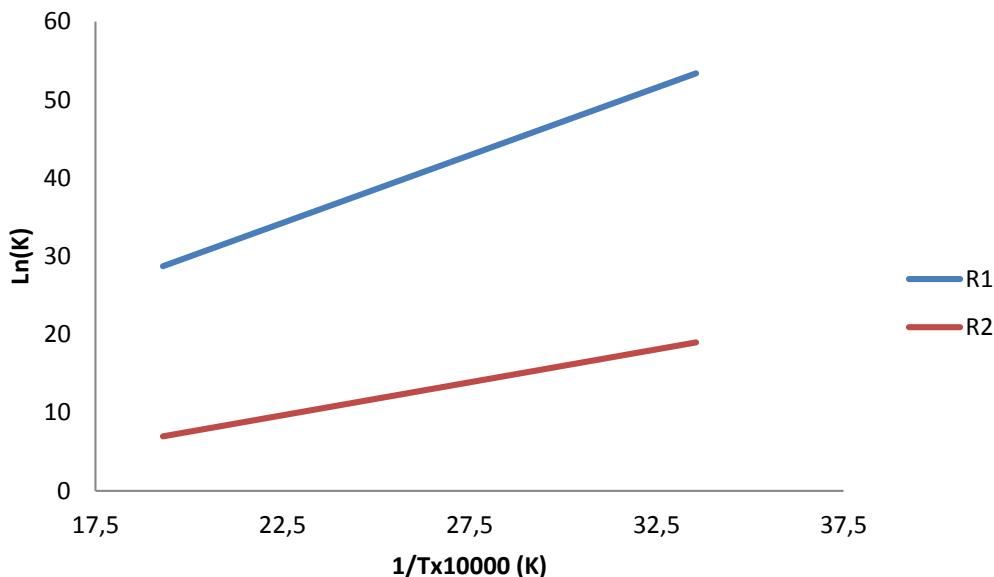


Figura 20 - Representação da equação de Van't Hoff para as reações as reações de hidrogenólise do glicerol.

Verifica-se que para temperaturas entre 180 °C e 210 °C, nas quais normalmente são conduzidas as reações de hidrogenólise as constantes de equilíbrio têm valores elevados, indicativos da quase irreversibilidade das reações o que é uma situação desejada. Na Tabela 20 tem-se os valores dessas constantes oriundos da equação de Van't Hoff.

Tabela 20 - Valores das constantes de equilíbrio dos processos de hidrogenólise.

T (°C)	180	210	Produto
K	$2,28 \times 10^{14}$	$3,68 \times 10^{13}$	etilenoglicol
K	$1,14 \times 10^4$	$3,29 \times 10^3$	1,2-propanodiol

Em síntese, pode-se afirmar que as reações propostas são termodinamicamente possíveis e têm características exotérmicas e irreversíveis nas condições operacionais verificadas.

4.2 – MODELAGEM MATEMÁTICA DO COMPORTAMENTO CINÉTICO DA HIDROGENÓLISE DO GLICEROL

A avaliação do processo de hidrogenólise do glicerol em reator de leito de lama reportou-se ao comportamento evolutivo das concentrações das espécies químicas envolvidas em função do tempo. Com vistas à descrição do processo, utilizou-se a abordagem de Langmuir-Hinshelwood, postulando-se um mecanismo de reação, considerando as etapas de reação e a seleção da etapa controladora da cinética. O esquema de reação postulado para a hidrogenólise do glicerol está descrito na Figura 21 que considerou as seguintes etapas:

- adsorção do glicerol no sítio ativo;
- reação na superfície entre o hidrogênio adsorvido no suporte e o complexo formado;
- dessorção dos produtos formados da superfície do catalisador;

Para se identificar as taxas de reação, as etapas intermediárias envolvendo componentes instáveis, foram consideradas em estado pseudoestacionário. Como a cinética desses produtos é muito rápida uma vez que eles são instáveis sua resistência foi desprezada.

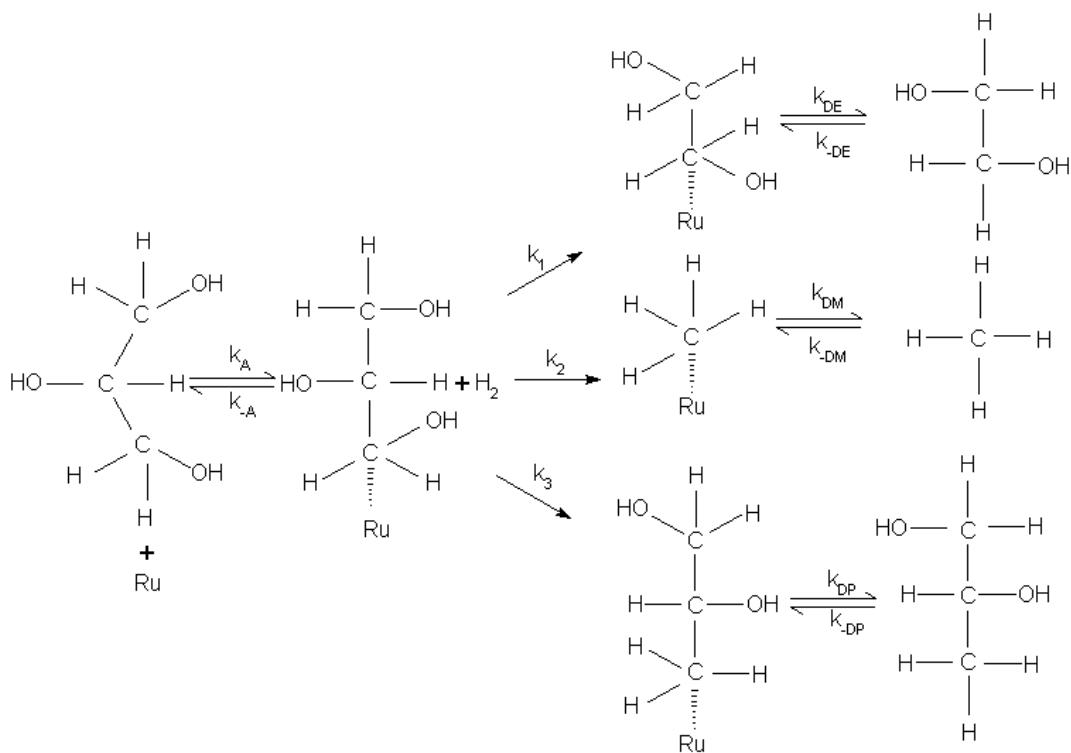


Figura 21 - Mecanismo de reação postulado para a elaboração das curvas de ajuste de modelo.

Com base no esquema de reação um mecanismo considerando etapas na superfície do catalisador foi proposto na sequência do processo seguindo a abordagem Langmuir-Hinshelwood (Apêndice B). Admitiu-se adsorção da fase líquida enquanto o hidrogênio reage com a estrutura complexa formada na superfície do catalisador. A pressão foi mantida constante em o todo processo. Efetuando-se os balanços de massa para o glicerol, etilenoglicol, 1,2-propanodiol e metano, obtêm-se as seguintes equações diferenciais:

$$-\frac{dC_G}{dt} = \frac{k'_G C_G}{1 + K_G C_G + K_{1,2PD} C_{1,2PD} + K_{EG} C_{EG} + K_M C_M} \quad (4.1)$$

$$\frac{dC_{1,2PD}}{dt} = \frac{k'_{1,2PD} C_G}{1 + K_G C_G + K_{1,2PD} C_{1,2PD} + K_{EG} C_{EG} + K_M C_M} \quad (4.2)$$

$$\frac{dC_M}{dt} = \frac{k'_M C_M}{1 + K_G C_G + K_{1,2PD} C_{1,2PD} + K_{EG} C_{EG} + K_M C_M} \quad (4.3)$$

$$\frac{dC_{EG}}{dt} = \frac{k'_{EG} C_{EG}}{1 + K_G C_G + K_{1,2PD} C_{1,2PD} + K_{EG} C_{EG} + K_M C_M} \quad (4.4)$$

$$k'_i = \frac{m_c k_i K_i}{V}$$

A conversão do glicerol envolve as etapas 1, 2 e 3. É importante se observar as unidades das velocidades das reações assim expressas:

$$\pm r_i = \pm \frac{dC_i}{dt} = \left[\frac{\text{mol}}{\text{kgcat} \cdot \text{s}} \right] \quad (4.5)$$

Como condições iniciais têm-se:

$$\begin{aligned} C_G(t=0) &= C_{G0} \\ C_P(t=0) &= C_{P0} \\ C_M(t=0) &= C_{M0} \\ C_E(t=0) &= C_{E0} \end{aligned} \quad (4.6)$$

4.3 - AJUSTE DO MODELO CINÉTICO E AVALIAÇÃO PARAMÉTRICA

Considerando as condições operacionais usadas, procedeu-se ao ajuste do modelo proposto tendo em vista as maximizações na produção de etilenoglicol e 1,2-propanodiol de acordo com o catalisador aplicado. Na Tabela 21 estão listados os resultados em termos das concentrações dos componentes em que foi verificada a maximização de produção do etilenoglicol com o respectivo catalisador e as condições operacionais usadas.

Tabela 21 - Hidrogenólise do Glicerol. Concentração das espécies químicas. Condições: $T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 70\text{ bar}$, $\text{pH} = 7$. Catalisador Ru(3%)Ca(5%)/C e $\text{mcat} = 10\text{g}$

$t(\text{h})$	$C_G(\text{g L}^{-1})$	$C_{1,2\text{PD}}(\text{g L}^{-1})$	$C_{\text{EG}}(\text{g L}^{-1})$	$C_M(\text{g L}^{-1})$
0	95,7	0,56	1,90	0,00
1	78,1	2,01	5,48	12,45
2	74,1	3,50	8,58	11,83
3	64,0	3,68	9,48	20,84
4	56,6	5,32	10,90	25,17

As constantes presentes nas Equações de 3.1 a 3.4 tiveram seus valores otimizados de acordo com a metodologia descrita no Apêndice C, segundo regressões não lineares. De posse dos valores dos parâmetros, as soluções do sistema de equação foram obtidas usando-se o método de Runge-Kutta de 4^a ordem. Estas soluções foram comparadas graficamente com os respectivos resultados experimentais. O ajuste do modelo proposto aos resultados experimentais destaca-se como uma etapa crítica uma vez que a lei de velocidade que oriunda desse ajuste foi usada na simulação do comportamento do reator de leito gotejante.

Nas Tabelas 22 e 23 tem-se os rendimentos calculados de acordo com a Seção 3.3 obtidos nestas condições operacionais. É possível verificar que apesar de não haver uma conversão total do glicerol, consegue-se rendimentos e seletividades razoáveis para os produtos os quais podem ser acrescidos em valores usando-se um sistema que permita um contato mais efetivo entre o meio reacional e o catalisador.

Tabela 22 - Hidrogenólise do Glicerol. Conversão e rendimentos. Condições: T = 180 °C, P = 70 bar, pH = 7, Catalisador Ru(3%)Ca(5%)/C e $m_{cat} = 10\text{g}$

t(h)	X _G (%)	R _{1,2PD} (%)	R _{EG} (%)
0	-	-	-
1	20	12	41
2	24	18	53
3	35	13	41
4	42	16	39

Tabela 23 - Hidrogenólise do glicerol. Seletividades. Condições: T = 180 °C, P = 70 bar, pH = 7. Catalisador Ru(3%)Ca(5%)/C e $m_{cat} = 10\text{g}$.

t(h)	S _{1,2PD} (%)	S _{EG} (%)
0	-	-
1	22	114
2	15	71
3	18	64
4	14	69

Fazendo-se uma análise similar para o 1,2-propanodiol, tem-se nas tabelas 24, 25 e 26, os resultados experimentais em que se maximizou a produção deste produto

Tabela 24 - Hidrogenólise do Glicerol. Concentração das espécies químicas nas condições. Condições: T = 180 °C, P = 70 bar, NaOH 4g/L, Catalisador Ru(4%)/C e $m_{cat} = 10\text{g}$.

t(h)	C _G (g L ⁻¹)	C _{1,2PD} (g L ⁻¹)	C _{EG} (g L ⁻¹)	C _M (g L ⁻¹)
0	103,8	2,18	0,83	0,00
1	73,2	16,05	3,50	9,09
2	58,1	22,90	4,36	16,57
3	46,5	28,05	6,19	21,21
4	43,6	32,54	6,86	18,89

Tabela 25 - Hidrogenólise do Glicerol. Conversão e rendimentos. Condições: T=180°C, P=70bar, NaOH 4g/L, Catalisador Ru(4%)/C e m_{cat}=10g

t(h)	X _G (%)	R _{1,2PD} (%)	R _{EG} (%)
0	-	-	-
1	28	68	18
2	43	63	15
3	54	61	17
4	57	68	17

Tabela 26 - Hidrogenólise do glicerol. Seletividades. Condições: T = 180 °C, P = 70 bar, NaOH 4g/L, Catalisador Ru(4%)/C e m_{cat} = 10g.

t(h)	S _{1,2PD} (%)	S _{EG} (%)
0	210	22
1	172	17
2	158	20
3	208	21
4	210	22

De posse dos dados das Tabelas de 21 e 24, foram representadas as concentrações experimental e calculada. Nas Figuras 22 e 23, temos o resultado final do ajuste do modelo cinético para as condições em que se verificaram as otimizações das produções do etilenoglicol e 1,2-propanodiol respectivamente.

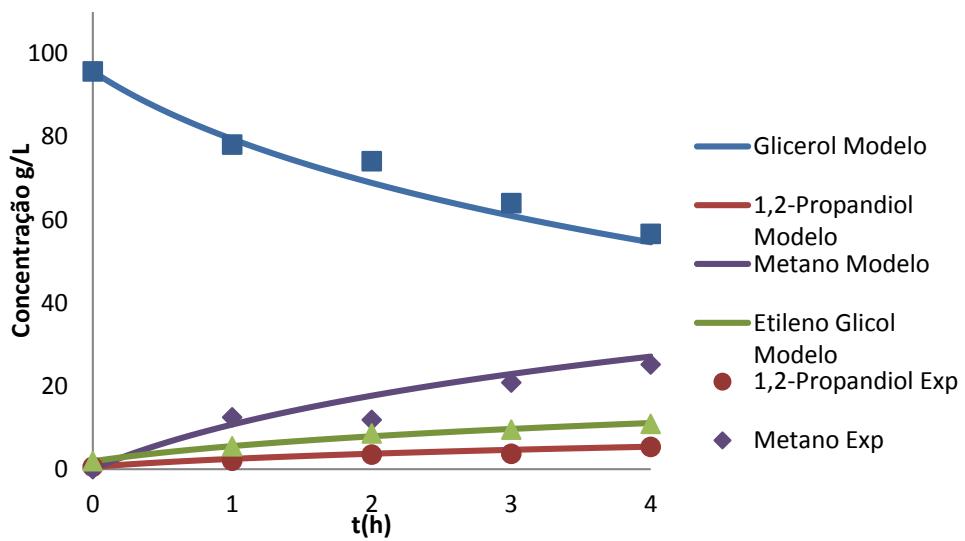


Figura 22 - Evolução das concentrações das espécies químicas na hidrogenólise do glicerol. Condições: Cat = Ru3Ca5%/C, T = 180 °C e P = 70 bar.

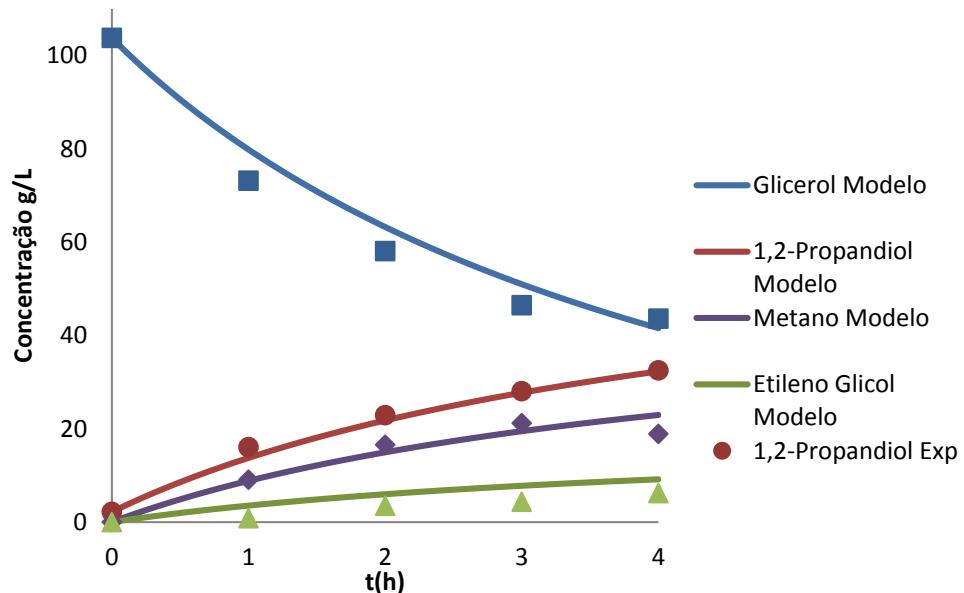


Figura 23 - Evolução das concentrações das espécies químicas para a hidrogenólise do glicerol. Condições: Cat = Ru(4%)/C, NaOH 4 g L-1 T = 180 °C e P = 70 bar.

Na Tabela 27 estão relacionados os valores dos parâmetros do modelo (Equações 4.1 a 4.4). Nas Figuras 22 e 23 verifica-se que o modelo proposto se ajustou

adequadamente aos dados experimentais, de forma quantitativa o cálculo das concentrações com o uso do modelo não tem um erro superior a 15% para um nível de confiança de 95%. Fazendo-se uma análise dos resultados segundo os valores das constantes de velocidade relativas à produção do etilenoglicol com os catalisadores de Ru(4%)/C e Ru(3%)Ca(5%)/C, observam-se as mesmas ordens de grandeza. De maneira similar ocorre com relação ao metano, mas em valores 2,5 vezes superior. Para 1,2-propanodiol, temos um forte aumento na produção em virtude da alteração do catalisador e do meio reacional. Espera-se dessa forma um grande aumento na constante de velocidade da reação o que também foi verificado. Tais observações de fato estão de acordo com a literatura Kiatsimkul *et. al.* (2005), Miyazawa *et. al.* (2006) e Miyazawa *et. al.* (2006).

Tabela 27 - Hidrogenólise do glicerol. Valores dos parâmetros do modelo. Condições: T=180°C, P=70bar, NaOH 4g/L mcat=10g catalisador Ru4% e pH = 7 catalisador Ru(3%)Ca(5%)/C.

Parâmetro	Ru(3%)Ca(5%)/C	Ru(4%)/C
$k_G (h^{-1}) \times 10^{-2}$	2,55	4,34
$k_{EG} (h^{-1}) \times 10^{-2}$	0,57	0,64
$k_M (h^{-1}) \times 10^{-2}$	1,68	1,60
$k_{1,2PD} (h^{-1}) \times 10^{-2}$	0,30	2,10
$K_G (dm^3 g^{-1})$	7,90	14,4
$K_{1,2PD} (dm^3 g^{-1})$	0,00	11,9
$K_{EG} (dm^3 g^{-1})$	1,10	0,84
$K_M (dm^3 g^{-1})$	0,00	18,2

Decorrem destes valores as taxas de reação com os dois catalisadores:

$$-r_G = \frac{0,0340C_G}{(1 + 0,7268C_G + 0C_P + 6,7952C_E + 0C_M)} \quad (4.7)$$

$$r_P = \frac{0,0055C_G}{(1 + 0,7268C_G + 0C_P + 6,7952C_E + 0C_M)} \quad (4.8)$$

$$r_M = \frac{0,1458C_G}{(1 + 0,7268C_G + 0C_P + 6,7952C_E + 0C_M)} \quad (4.9)$$

$$r_E = \frac{0,0127C_G}{(1 + 0,7268C_G + 0C_P + 6,7952C_E + 0C_M)} \quad (4.10)$$

$$-r_G = \frac{0,0655C_G}{(1 + 1,3248C_G + 0,9044C_P + 5,1832C_E + 0,2912C_M)} \quad (4.11)$$

$$r_P = \frac{0,0384C_G}{(1 + 1,3248C_G + 0,9044C_P + 5,1832C_E + 0,2912C_M)} \quad (4.12)$$

$$r_M = \frac{0,1389C_G}{(1 + 1,3248C_G + 0,9044C_P + 5,1832C_E + 0,2912C_M)} \quad (4.13)$$

$$r_E = \frac{0,0143C_G}{(1 + 1,3248C_G + 0,9044C_P + 5,1832C_E + 0,2912C_M)} \quad (4.14)$$

O produto final está descrito pelas Equações 4.7 a 4.10 para o catalisador Ru(4%)/C e 3.11 a 3.14 Ru(3%)Ca(5%)/C respectivamente.

4.4 – AVALIAÇÕES PRELIMINARES POR SIMULAÇÃO DAS OPERAÇÕES EM REATOR DE LEITO GOTEJANTE

Antecedendo a simulação com base nas leis de velocidade ajustadas aos dados experimentais, foi necessário proceder validação de método de cálculo do conjunto equações diferenciais via programação computacional (*software*). Em virtude deste sistema não possuir uma solução analítica uma verificação indireta se fez necessário para a análise do comportamento das respostas do modelo. Esse estudo procedeu via solução das Equações de 4.7 a 4.9 em condições de reação química (Da) e dispersão (Pe) conhecidas e analisou-se a consistência das respostas do modelo.

4.4.1 – Simulação de operações não reativas concorrentes gás líquido. Efeito da dispersão axial.

As soluções das equações do modelo matemático foram obtidas na presente abordagem considerando as presenças das fases líquida e gasosa no processo não

reativo. Descreveu-se o comportamento do processo em termos da evolução da concentração do glicerol com o incremento da vazão da fase líquida. Na Figura 24 são reportados os resultados dessa simulação para um sistema sem reação química indicando-se os efeitos da variação de vazão por meio do aumento do número de Peclet.

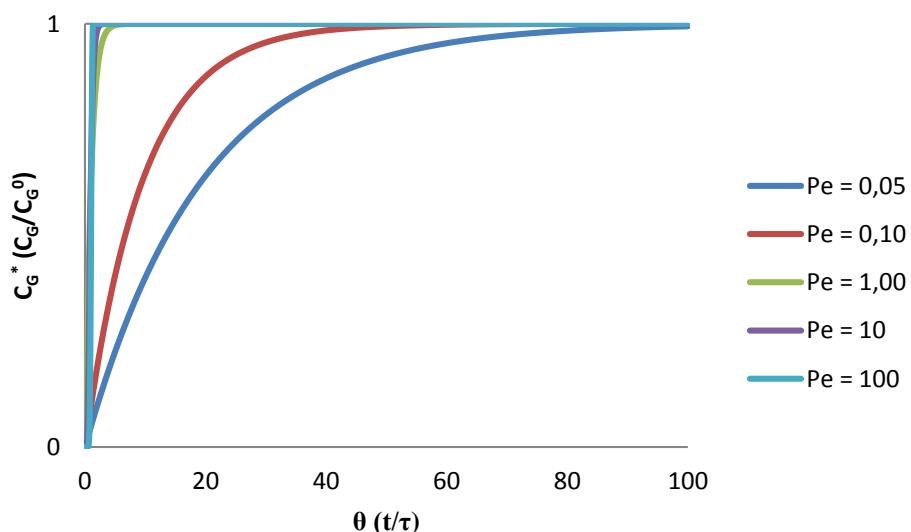


Figura 24 - Simulação da operação não reativa em reator de leito gotejante. Evolução da concentração do glicerol. Influência da vazão da fase líquida. Condições: $Da = 0$, $h_L = 1$ e $x = 1$.

Verifica-se que para baixos números de Peclet, ou seja, para altos níveis de dispersão, há elevado conteúdo residual do reagente dentro do reator, o acesso ao final do reator não ocorre para as moléculas de reagente ao mesmo tempo (condição observada em caso de escoamento uniforme), uma vez que elas ficam retidas por conta do fluxo dispersivo. Matematicamente, o termo de segunda ordem da equação diferencial parcial, que computa o fenômeno da dispersão, torna-se grande com a diminuição de Pe. Em contrapartida, para altos valores de Pe, o escoamento aproxima-se da condição uniforme em modo pistonado.

Graficamente esse fator é confirmado com a aproximação do degrau, em outras palavras, o termo de segunda ordem da equação diferencial parcial torna-se menor com o aumento do Pe. O efeito da dispersão se mostra bastante reduzido para valores de Pe superiores a 100.

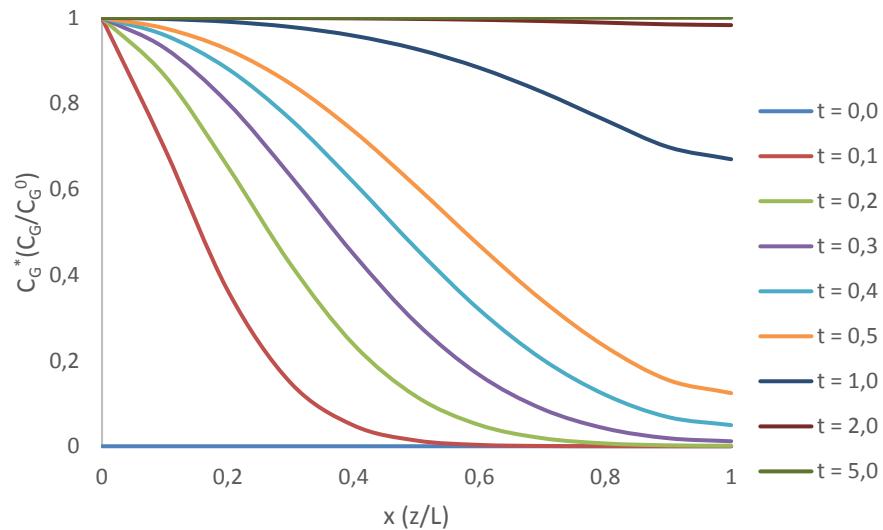


Figura 25 - Simulação da operação não reativa em reator de leito gotejante. Perfil de concentração do glicerol. Condições: $Da = 0$, $Pe = 10$ e $h_L=1$.

Na Figura 25, tem-se a simulação para um reator de leito gotejante operando como um sistema não reativo em nível de dispersão intermediário ($Pe = 10$). Verifica-se que a propagação da frente de concentração não é uniforme pois existe um grau razoável de dispersão.

Graficamente isso é evidenciado pela frente de onda inclinada indicando uma distribuição nos tempos de residência. Para tempos de observação mais longos observa-se uniformidade da concentração do glicerol, indicando condições de estado estacionário.

4.4.2 – Simulação de operações reativas estacionárias em reator de leito gotejante.

Efeito da velocidade de reação.

Seguindo a linha da seção anterior, tem-se na Figura 26 a simulação da Equação diferencial 4.7 referente ao reagente para um sistema com baixa dispersão ($Pe = 100$) e com reação química de primeira ordem em estado estacionário. Observando o efeito da velocidade de reação, verifica-se que o reator deve operar com Da superiores a 5 para se obter uma completa conversão do glicerol. Para Da entre 1 e 5 há conversões intermediárias, e abaixo de 1 baixas conversões ocorrem.

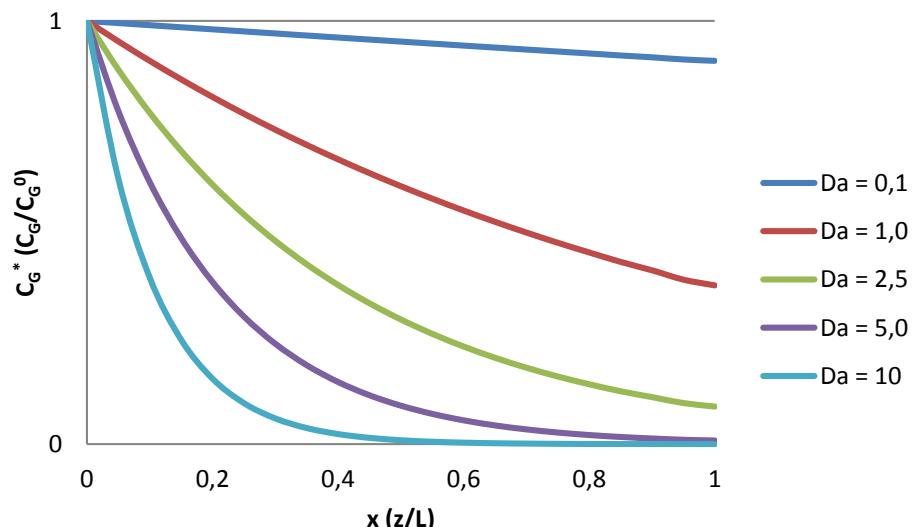


Figura 26 - Simulação de operação reativa em reator de leito gotejante. Perfil de concentração glicerol. Efeito da velocidade de reação com baixa dispersão. Condições: $Pe = 100$, $h_L = 1$ e $\tau = 20$.

O número de Damköhler indica em sua expressão a influência do tempo de residência do reagente no reator, do fator de efetividade e da constante de velocidade. Dessa forma, as alterações nos valores desse parâmetro podem ocorrer devido a alterações da vazão de alimentação, da temperatura de reação ou do diâmetro do catalisador. Na avaliação da Figura 26, estão mantidas a vazão e a temperatura. Referente à temperatura,

as leis de velocidade já se encontram maximizadas para a produção de etilenoglicol e 1,2-propanodiol. A alteração da vazão pode acarretar em dois efeitos distintos:

- redução da resistência à transferência de massa externa ao catalisador com Sh maior (Eq. 2.7.10) e consequentemente tornando mais próximo da unidade o fator de efetividade aumentando consequentemente o número de Damköhler;
- no caso da sua elevação acarreta em redução do tempo de residência e consequentemente de contato entre os reagentes e o leito catalítico reduzindo as conversões;

Diante das situações evidenciadas, o efeito da alteração da vazão somente poderá ser avaliado a partir do conhecimento de qual dos dois fenômenos físicos acima listados é o mais pronunciado.

Em resumo, para se reduzir o efeito da dispersão e ainda se obter uma boa conversão dos reagentes, deve-se criar, sempre que possível, condições operacionais que acarretem operações do reator de leito gotejante com número de Peclet superior a 100 para a eliminação dos efeitos dispersivos e número de Damköhler superior a 1 para se atingir conversões razoáveis.

4.4.3 – Simulação das operações reativas estacionárias em reator de leito gotejante.

Efeitos da velocidade de reação.

Considerando que nem sempre é possível operar o reator eliminando drasticamente os efeitos dispersivos, principalmente em reatores industriais, um certo grau de dispersão pode estar presente. Na Figura 27 tem-se a simulação das operações com reação química que foi elaborada a fim de entender o efeito da dispersão sobre a conversão. Os resultados expressos permitem verificar que a operação do reator em condições com um número de Peclet inferior a 5 torna o sistema ineficiente. Isso ocorreu

em virtude das condições hidrodinâmicas favorecerem fortemente os efeitos dispersivos com redução do contato entre as fases. Ou seja, mesmo com a reação química se processando em um patamar razoável ($Da = 5$), o sistema apresentou conversões muito baixas (Figura 28).

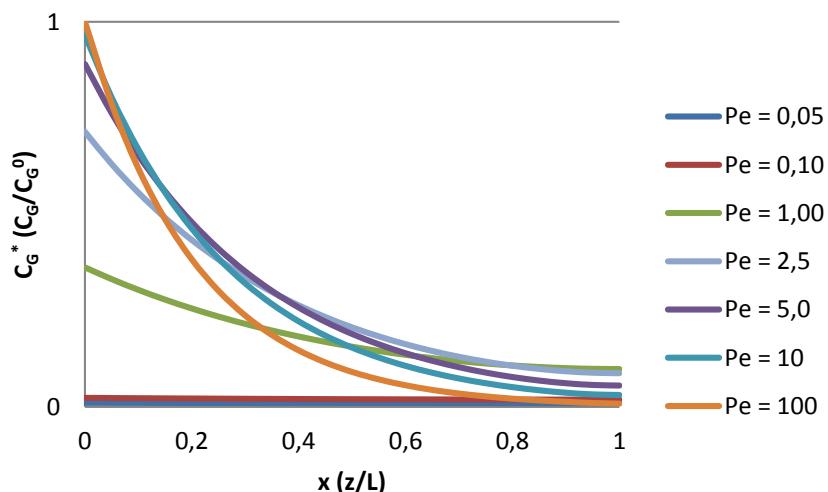


Figura 27 - Simulação das operações reativas em reator de leito gotejante. Perfil de concentração do glicerol. Efeito da dispersão axial. Condições: $Da = 5$, $h_L = 1$ e $\tau = 20$.

De acordo com a Equação 4.7, observa-se que com o aumento do número de Peclet a condição de contorno converge para a situação de escoamento uniforme na entrada se aproximando do valor unitário.

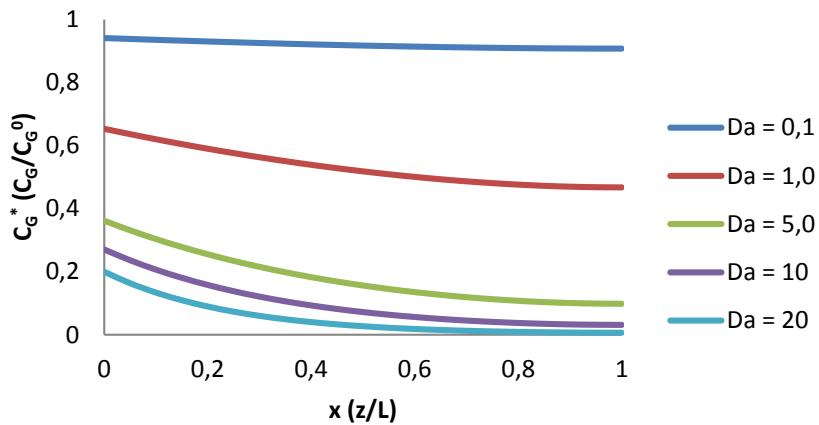


Figura 28 - Simulação das operações reativas em reator de leito gotejante. Perfil de concentração do glicerol. Efeito da dispersão com reação química. Condições: $Pe = 1$, $h_L = 1$ e $\tau = 20$.

Na Figura 28 tem-se a simulação da operação de reator de leito gotejante com efeitos dispersivos pronunciados e reação química. O efeito da dispersão tem como consequência direta a perda de eficiência do sistema como um todo. Isso é o esperado e foi confirmado por meio da simulação. Mesmo com altos valores de Da a conversão encontra-se em patamares baixos.

4.4.4 – Simulação das operações reativas transientes em reator de leito gotejante.

Efeito do estado transiente.

O estudo dos sistemas reativos em estado transiente é de fundamental importância nos processos industriais uma vez que durante a operação ocorrem perturbações e flutuações das variáveis operacionais causando variações no comportamento do sistema. Dessa forma, um conhecimento da resposta do sistema e do tempo necessário para se atingir a estabilidade operacional é de fundamental importância. Na Figura 29 tem-se os resultados da simulação do reator de leito gotejante em regime transiente, expressos em perfis de concentração do reagente em diferentes tempos de observação.

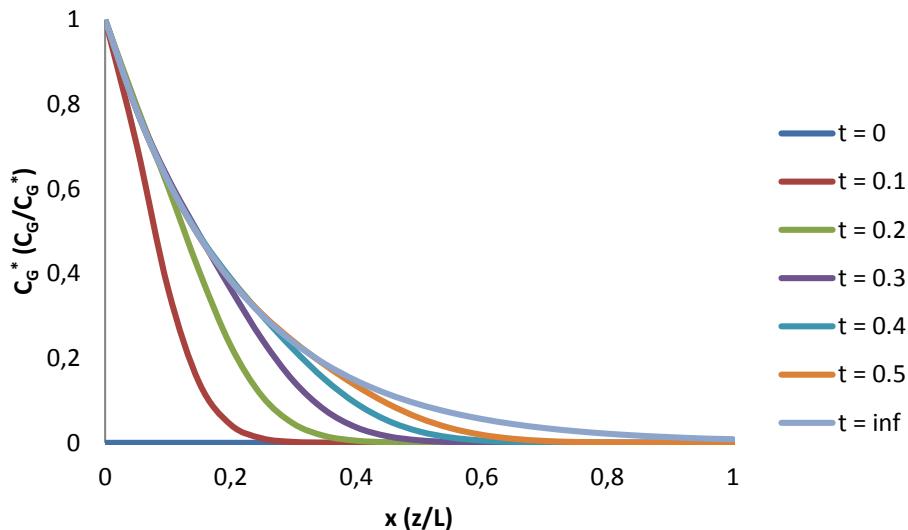


Figura 29 - Simulação das operações reativas em reator de leito gotejante. Perfil de concentração do glicerol. Evolução do sistema em estado transiente. Condições: $Pe = 100$, $Da = 5$, $h_L = 1$ e $\tau < 0,5$.

Percebe-se que as conversões são altas no início da operação uma vez que o leito catalítico encontra-se com uma quantidade baixa de reagente, à medida que o fluxo avança no reator e o respectivo leito “satura-se”, as conversões começam a diminuir no respectivo ponto. Em outras palavras, o reator no início da operação possui baixas concentrações de reagente, pois foi estabelecida com condição inicial que o reator iniciaria a operação estando vazio. A medida que o tempo avança, as regiões próximas a entrada do reator começam a atingir a concentração de reagente no estado estacionário e a frente de concentração se desloca para os locais subsequentes. Sendo então, observa-se o deslocamento da frente de concentração até o final em $z = 1$. No patamar de simulação atual, não se observa variação significativa no sistema em $t > 1$.

Na Figura 30 tem-se o resultado da simulação para um sistema em que a dispersão é significativa. A análise demonstra um comportamento similar ao sistema sem dispersão. O tempo para a estabilidade também foi de aproximadamente 1.

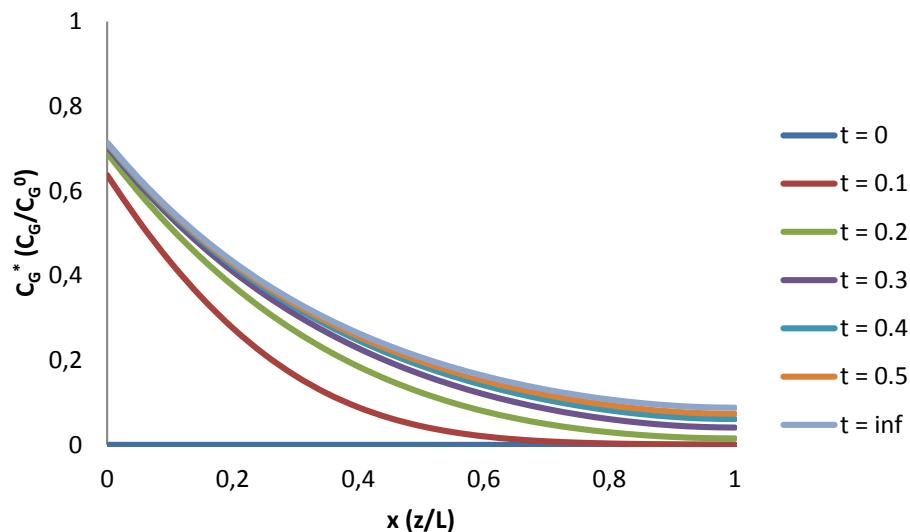


Figura 30 - Simulação das operações reativas em reator de leito gotejante. Perfil de concentração do glicerol. Evolução do sistema em estado transiente. Condições: $Pe = 2,5$, $Da = 5$, $h_L = 1$ e $\tau < 0,5$.

4.5 – SIMULAÇÃO DAS OPERAÇÕES DE HIDROGENÓLISE DO GLICEROL COM O CATALISADOR Ru(3%)Ca(5%)/C

Nas Seções de 4.5.1 a 4.5.3 foram feitos experimentos de simulação em reator de leito gotejante para a reação e hidrogenólise do glicerol com catalisador de Ru(3%)Ca(5%)/C. Tal sistema catalítico foi o que obteve melhores produções do produto etilenoglicol.

4.5.1 – Simulação das operações de hidrogenólise do glicerol com o catalisador Ru(3%)Ca(5%)/C

Tendo-se elaborado uma descrição preliminar do comportamento das operações em reator de leito gotejante sob regime transiente, considerando os efeitos da reação química e da dispersão axial, foi possível efetuar a simulação das operações de hidrogenólise descrita com base nas leis de velocidade formuladas para as reações com catalisador Ru(3%)Ca(5%)/C. Nestas condições a produção de etilenoglicol (Equações

4.7 a 3.10) atinge os melhores níveis. Na Figura 31 estão apresentados os perfis de concentração dos componentes do processo.

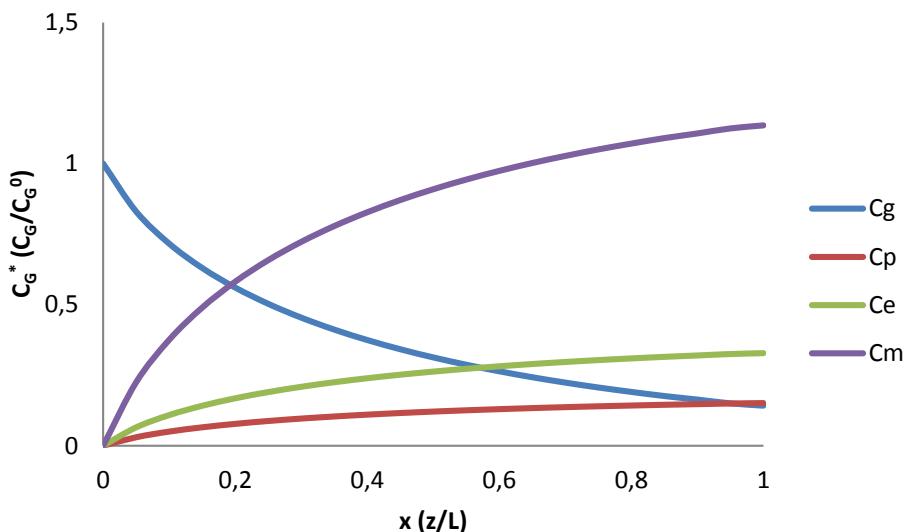


Figura 31 - Simulação das operações reativas em reator de leito gotejante em regime estacionário. condições: $L = 2,7 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $G = 0,5 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $\theta = 10$, $\varepsilon = 0,33$, $d_{\text{cat}} = 4,65\text{mm}$, $T = 180 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 70\text{bar}$, $\text{pH} = 7$ e Catalisador Ru(3%)Ca(5%)/C

Observa-se que há uma grande produção de metano desde a entrada no reator, isso compatível com a estequiometria da reação e tem indicação do mecanismo reacional proposto na seção 2.1.1, em que a rota principal de produção desse gás é diretamente do glicerol (MIYAZAWA *et al.* (2006)). Na Tabela 28 estão relacionados os resultados em termos de conversão rendimento e seletividade total na fase líquida para cada um dos produtos.

Tabela 28 - Parâmetros operacionais da hidrogenólise do glicerol. Condições: $L = 2,7 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $G = 0,5 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $\theta = 10$, $\varepsilon = 0,33$ e $d_{\text{cat}} = 4,65 \text{ mm}$, $T = 180 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 70 \text{ bar}$, $\text{pH} = 7$, $X_G = 0,86$ e Catalisador Ru(3%)Ca(5%)/C

	R(%)	S _i (%)	S _i (%)L
Etilenoglicol	38%	20%	68%
1,2-Propanodiol	18%	9%	32%
Metano	44%	70%	X

Verifica-se que a produção de etilenoglicol fica em posição intermediária entre o metano e 1,2-propanodiol. Tendo ocorrido uma elevada produção do metano, a comparação mais adequada seria entre o etilenoglicol e 1,2-propanodiol na fase líquida, o primeiro composto apresenta o dobro de rendimento e seletividade em relação 1,2-propandiol. Isso ocorre em virtude da atividade do catalisador e das condições operacionais usadas para a elaboração da lei de velocidade.

Para fins da análise dos efeitos de transferência de massa, foram calculados os números de Peclet, Damköhler, Schimidt, Sherwood e módulo de Thiele, os quais, segundo os seus valores, quais etapas controlam o processo no reator de leito gotejante. Na Tabela 29 estão apresentados os valores dos números adimensionais tomando-se como referência o componente glicerol.

Tabela 29 - Parâmetros indicativos do regime operacional do reator de leito gotejante. Condições: $L = 2,7 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $G = 0,5 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $\theta = 10$, $\epsilon = 0,33$ e $d_{\text{cat}} = 4,65\text{mm}$, $T = 180 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 70 \text{ bar}$, $\text{pH} = 7$ e Catalisador Ru(3%)Ca(5%)/C.

	$Da_{G(x=1)}$	Sc	Sh	ϕ	η	Pe	f	h_L
Glicerol	1,15	85,9	919,9	0,61	0,48	103,3	0,37	0,44

Para a reação de consumo do glicerol e produtos, foram calculados o número de Damköhler ($Da_{E(x=1)} = 0,64$; $Da_{M(x=1)} = 1,29$; $Da_{P(x=1)} = 0,33$).

Dos valores da Tabela podem ser extraídas as seguintes observações:

1 - do estudo feito na Seção 4.4, o número de Peclet foi superior a 100 e consequentemente os efeitos dispersivos foram bastante reduzidos, e corrente de operações a vazões elevadas;

2 – pelos valores elevados do número de Sherwood, verifica-se que a resistência à transferência de massa externa foi desprezível, corroborando os efeitos das vazões elevadas;

3 – como a resistência à transferência de massa externa foi desprezível e ainda assim o fator de efetividade afastou-se significativamente do valor unitário, pode-se inferir que a difusividade interna do catalisador teve uma contribuição razoável na resistência global da transferência de massa. Isso foi confirmado pelo valor intermediário obtido para o módulo de Thiele;

4 – ainda que parcialmente, o processo tenha sido controlado pela transferência de massa, o valor do número de Damköhler ainda foi superior a unidade para o caso do glicerol, indicando boa conversão do reagente;

Com base nas conclusões de 1 a 4, indica-se que é necessário um mapeamento das condições operacionais que diminuam os efeitos de transferência de massa para a otimização da produção dos produtos. Nas Seções 3.8 e 3.9 foram feitos estes estudos para as leis de velocidade referente às operações com o catalisador Ru-Ca/C que promovem uma maior produção de etilenoglicol.

4.5.2 – Simulação da hidrogenólise do glicerol em reator de leito gotejante. Influência da vazão de alimentação da fase líquida com o catalisador de Ru(3%)Ca(5%)/C

Como discutido no Capítulo 2, o efeito da vazão pode envolver consequências opostas dependendo do fenômeno físico predominante no sistema. Dessa forma, o estudo da variação desse parâmetro foi importante a fim de se entender seu impacto

sobre a conversão, o rendimento e a seletividade. Em primeira análise, selecionou-se uma vazão para a fase gasosa ($G = 0,1 \text{ kg/m}^2\text{s}$) e variou-se a vazão da fase líquida como de acordo com a Figura 32.

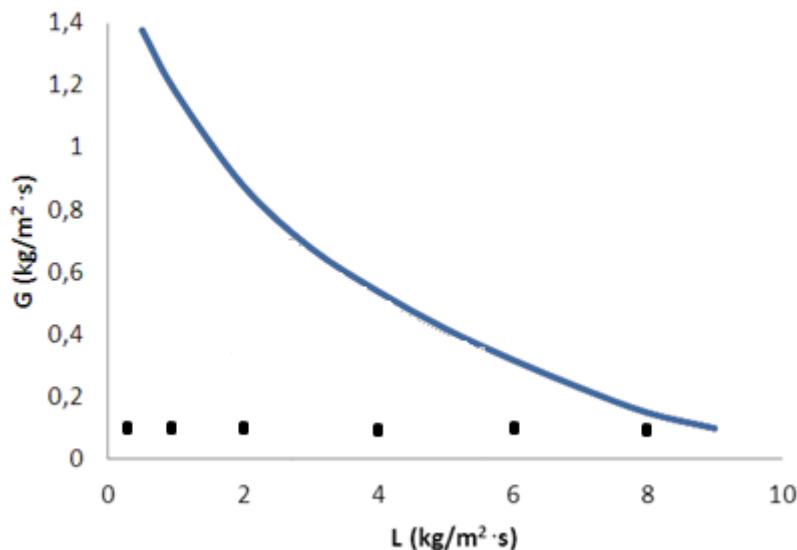


Figura 32 - Posicionamento das vazões da fase líquida em regime gotejante. Simulação do sistema reativo. ($L = 0,1 \text{ kg/m}^2\text{s}; 1,0 \text{ kg/m}^2\text{s}; 2,0 \text{ kg/m}^2\text{s}; 4,0 \text{ kg/m}^2\text{s}; 6,0 \text{ kg/m}^2\text{s}, 8,0 \text{ kg/m}^2\text{s} G = 0,1 \text{ kg/m}^2\text{s}.$)

Os resultados das simulações do processo em termos da concentração do glicerol estão representados em função do comprimento do reator destacando-se a influência da vazão da fase líquida (Figura 33). Verifica-se que na operação do reator na vazão $L = 0,1 \text{ kg/m}^2$ ocorre com o uso ineficiente do comprimento do reator, pois a conversão do glicerol é quase completa transcorrido apenas 20% do seu comprimento ($z = 0,2$). Na condição em que $L = 1 \text{ kg/m}^2\text{s}$ observou-se que a conversão no final do reator era reduzida com o aumento da vazão da alimentação.

Na Tabela 30 tem-se o resultado do estudo da variação da vazão de alimentação sobre a conversão, o rendimento e a seletividade para cada um dos produtos.

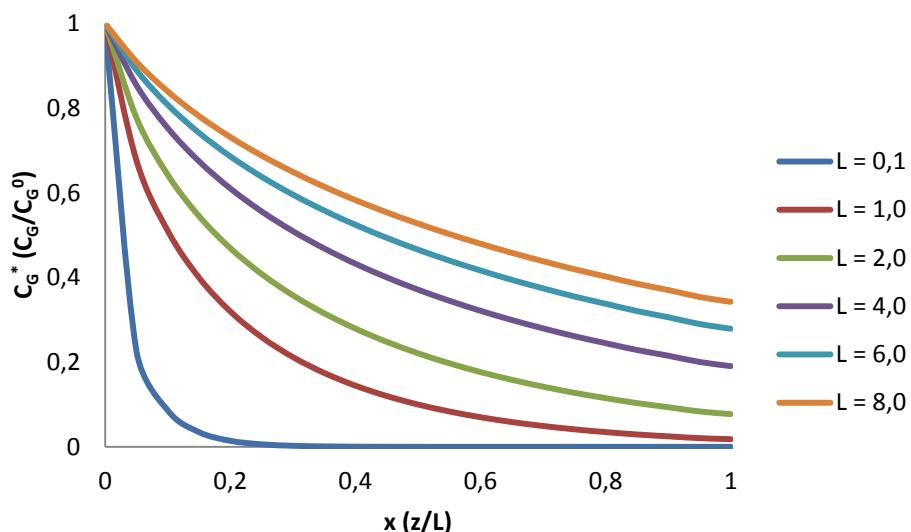


Figura 33 - Simulação das operações reativas em reator de leito gotejante em regime estacionário. Perfil de concentração do glicerol para a reação de hidrogenólise. Condições: $G = 0,1 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $\theta = 10$, $\varepsilon = 0,33$, $d_{\text{cat}} = 4,65 \text{ mm}$, $T = 180 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 70 \text{ bar}$, $\text{pH} = 7$ e Catalisador Ru(3%)Ca(5%)/C.

Constata-se da Tabela 30 que o efeito da variação no rendimento e seletividade para cada um dos produtos foi praticamente desprezível com o único parâmetro afetado sendo a conversão. Isso ocorre porque com vazões menores, apesar de aumentarem a resistência a transferência de massa aumentam o tempo de residência dos reagentes no reator sendo esta variável a mais sensível na simulação. A seletividade não pôde ser alterada com a alteração da vazão, o que depende da lei de velocidade da reação, esta mantida a mesma.

Tabela 30 - Simulação das operações reativas em reator de leito gotejante em regime estacionário. Condições: $G = 0,1 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $\theta = 10$, $\varepsilon = 0,33$, $d_{\text{cat}} = 4,65 \text{ mm}$, $T = 180 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 70 \text{ bar}$, $\text{pH} = 7$ e Catalisador Ru(3%)Ca(5%)/C

$L(\text{kg/m}^2\text{s})$	$X_G(\%)$	$REG(\%)$	$R_{1,2-\text{PD}}(\%)$	$R_M(\%)$	$SEG(\%)$	$S_{1,2-\text{PD}}(\%)$	$S_M(\%)$
0,1	100	38	18	44	20	10	70
1,0	98	38	18	44	20	10	70
2,0	92	38	18	44	20	10	70
4,0	81	38	18	44	20	10	70
6,0	72	38	18	44	20	10	70
8,0	66	38	18	44	20	10	70

Constatando que não foi possível alterar o rendimento e a seletividade por meio do incremento da vazão, explica-se esta ocorrência devido ao seguinte fato:

- Para alterarmos a seletividades e rendimentos, a única maneira seria por modificação do catalisador para assim alterarmos a constante de velocidade da reação e direcionarmos a produção para um produto específico.

Na Tabela 31 quantifica-se o efeito da vazão para a produção dos produtos em termos de base mássica com referência a entrada e à saída do reator.

Tabela 31 - Simulação das operações reativas em reator de leito gotejante em regime estacionário. Condições: $G = 0,1 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $\theta = 10$, $\varepsilon = 0,33$, $d_{\text{cat}} = 4,65 \text{ mm}$, $T = 180 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 70 \text{ bar}$, $\text{pH} = 7$ e Catalisador Ru(3%)Ca(5%)/C.

$L(\text{kg/m}^2\text{s})$	$LG-E(\text{g/m}^2\text{s})$	$LG-s(\text{g/m}^2\text{s})$	$LEG(\text{g/m}^2\text{s})$	$L_{1,2PD}(\text{g/m}^2\text{s})$	$L_M(\text{g/m}^2\text{s})$
0,1	9,20	0,00	2,40	1,30	2,10
1,0	92,0	1,70	23,3	13,2	20,8
2,0	184	14,2	43,8	24,8	39,1
4,0	368	70,2	76,7	43,4	68,6
6,0	552	154	102	58,0	91,6
8,0	736	252	124	70,5	111,4

Pode-se verificar que a produção mássica dos produtos aumenta com o aumento da vazão, apesar da conversão do glicerol diminuir com sua elevação. Dessa forma,

apesar da conversão mais baixa, pode ser preferível operar o reator em vazões maiores caso o processo de separação do glicerol dos demais produtos não seja dispendioso.

Para o mapeamento dos efeitos de transferência de massa do sistema, foram calculados os fatores que caracterizam o sistema em análise (Tabela 32). Pôde-se verificar que a vazão não teve efeito sobre o número de Schmidt, isso se deveu ao fato de que esse parâmetro é função apenas das propriedades do fluido (viscosidade, densidade e difusividade). Essas propriedades só sofrem alteração com a temperatura.

Tabela 32 - Parâmetros do modelo para a simulação da reação de hidrogenólise glicerol. Condições: $G = 0,1 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $\theta = 10$, $\epsilon = 0,33$, $d_{\text{cat}} = 4,65\text{mm}$, $T = 180 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 70 \text{ bar}$, $\text{pH} = 7$ e Catalisador Ru(3%)Ca(5%)/C.

$L \text{ (kg/m}^2\text{s)}$	Dag	Sc	Sh	Φ	η	Pe	f	h_L	$\tau \text{ (s)}$
0,1	21,0	86	6	0,61	0,27	60	0,20	0,12	8000
1,0	3,52	86	119	0,61	0,45	108	0,34	0,29	800
2,0	2,08	86	294	0,61	0,51	129	0,39	0,39	400
4,0	1,28	86	727	0,61	0,57	154	0,46	0,51	200
6,0	0,97	86	1235	0,61	0,60	171	0,50	0,60	133
8,0	0,81	86	1798	0,61	0,63	184	0,54	0,68	100

O mesmo não se pode afirmar em relação ao número de Sherwood, função dos parâmetros fluidodinâmicos do sistema (Equação 1.10 BAUSSARON *et al.*, 2007b). Apesar de ser uma relação funcional complexa uma vez que incorpora o número de Reynolds, a retenção líquida e a molhabilidade, qualitativamente, o esse parâmetro adimensional quantifica a resistência à transferência de massa externa. Tal efeito está relacionado com a espessura do filme na superfície do catalisador. Com o aumento da

vazão e consequentemente elevação do número de Reynolds, aumenta-se a turbulência no leito catalítico reduzindo as dimensões do filme e consequentemente a resistência nesta etapa.

O efeito global da redução da transferência de massa externa aliada à manutenção intacta dos efeitos da transferência de massa interna causa no final a elevação do fator de efetividade com o incremento da vazão. Isso é esperado uma vez que de acordo com a expressão proposta por Sakornwimon e Sylvester (1982) (Equação 1.13), a elevação do número de Sherwood acarreta no aumento do respectivo fator.

Para o caso dos efeitos dispersivos, o número de Peclet se manteve em patamares elevados implicando que a dispersão foi praticamente desprezível nesse sistema.

É importante salientar que a redução da conversão não se deu por conta dos efeitos de transferência de massa, pois houve uma redução desse efeito à medida que a vazão aumentou. Também não foi devido aos efeitos dispersivos, pois o número de Peclet atingiu patamares elevados. Diante desses fatos, é possível concluir que a redução do número de Damköhler e consequentemente da conversão foram atenuados pela redução do tempo de residência dos reagentes no reator. Sendo assim, apesar de se ter uma melhora nas condições de transferência de massa com o aumento da vazão da fase líquida, não foi possível de compensar a redução do tempo de residência que ocorre com o aumento da vazão.

De maneira global, temos que uma elevação da vazão reduz a resistência a transferência de massa externa indicado pela elevação no número de Sherwood. Em contrapartida, ela não tem nenhuma influência na resistência a transferência de massa interna pois o módulo de Thiele permanece inalterado.

Nas Figuras 34, 35 e 36 estão representados os perfis de concentração do etilenoglicol, do metano e do 1,2-propanodiol respectivamente, obtidos na avaliação do processo sob a influência da vazão fase líquida.

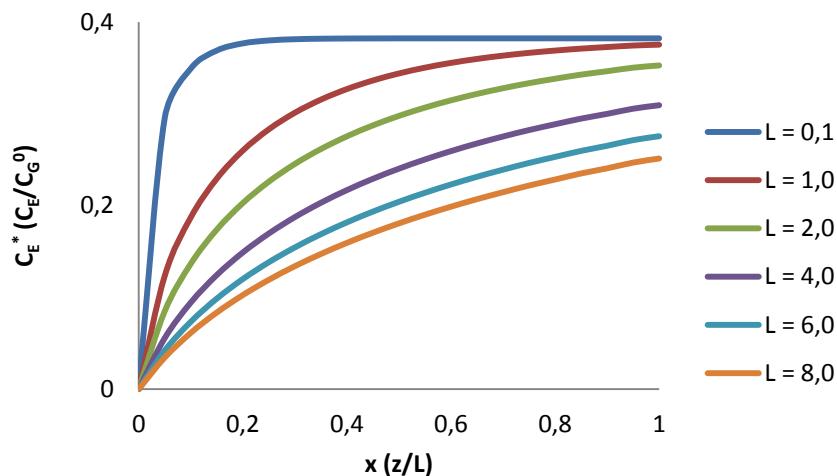


Figura 34 - Simulação das operações reativas em reator de leito gotejante em regime estacionário. Perfil de concentração do etilenoglicol para a reação de hidrogenólise. Condições: $G = 0,1 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $\theta = 10$, $\epsilon = 0,33$, $d_{\text{cat}} = 4,65\text{mm}$, $T = 180^\circ\text{C}$, $P = 70 \text{ bar}$, $\text{pH} = 7$ e Catalisador Ru(3%)Ca(5%)/C.

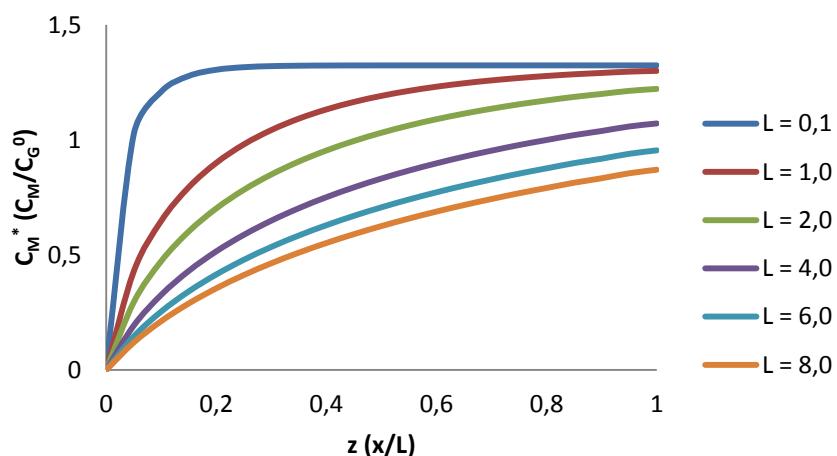


Figura 35 - Simulação das operações reativas em reator de leito gotejante em regime estacionário. Perfil de concentração do metano para a reação de hidrogenólise. Condições: $G = 0,1 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $\theta = 10$, $\epsilon = 0,33$, $d_{\text{cat}} = 4,65\text{mm}$, $T = 180^\circ\text{C}$, $P = 70\text{bar}$, $\text{pH} = 7$ e Catalisador Ru(3%)Ca(5%)/C.

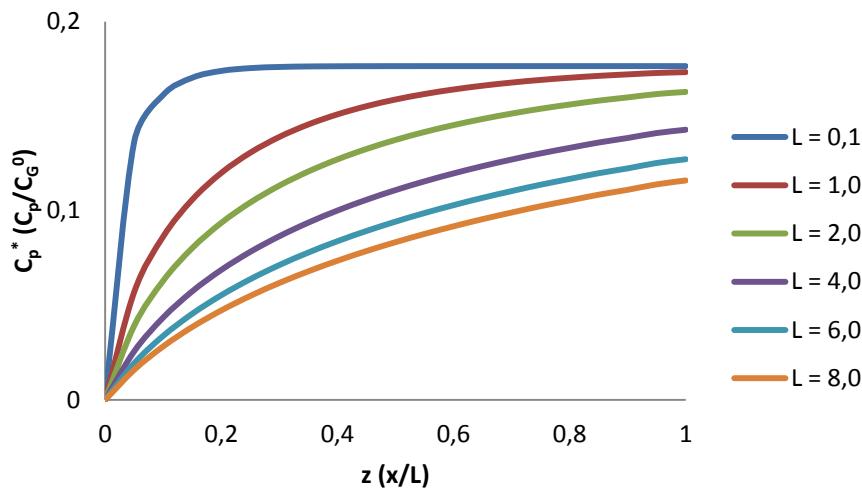


Figura 36 - Simulação das operações reativas em reator de leito gotejante em regime estacionário. Perfil de concentração do 1,2 - propanodiol para a reação de hidrogenólise. Condições: $G = 0,1\text{kg/m}^2\text{s}$, $\theta = 10$, $\varepsilon = 0,33$, $d_{\text{cat}} = 4,65\text{mm}$, $T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 70\text{ bar}$, $\text{pH} = 7$ e Catalisador de Ru(3%)Ca(5%)/C.

Na sequência das figuras observa-se que a tendência de redução da produção dos produtos no início dos incrementos da vazão, acompanha as observações feitas para o glicerol. Como conclusão do estudo dessa seção verifica-se que condição operacional ideal de operação do sistema vai depender dos processos químicos subsequentes ao reator.

Em resumo:

1 – Caso o processo de separação do glicerol dos produtos seja econômico, é preferível operar com vazões mais altas.

2 – Caso o processo de separação seja muito dispendioso, é preferível a operação em vazões mais baixas.

4.5.3 – Simulação da hidrogenólise do glicerol em reator de leito gotejante. Efeito do tamanho da partícula catalisador.

Como discutido na Seção 3.9, não é possível reduzir o efeito da transferência de massa interna alterando a vazão de alimentação do reator. Para tal é necessário alterarmos a estrutura do catalisador. Na Tabela 33 diâmetros de 1 a 7 mm foram testados nos experimentos de simulação e os resultados reportados e seus efeitos sobre a conversão, o rendimento e a seletividade.

Tabela 33 - Simulação das operações reativas em reator de leito gotejante em regime estacionário. Condições: $L = 4,0 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $G = 0,1 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $\theta = 10$, $\varepsilon = 0,33$, $T = 180^\circ\text{C}$, $P = 70 \text{ bar}$, $\text{pH} = 7$ e Catalisador Ru(3%)Ca(5%)/C.

$d_{\text{cat}}(\text{mm})$	$X_G(\%)$	$R_{\text{EG}}(\%)$	$R_{1,2\text{-PD}}(\%)$	$R_{\text{M}}(\%)$	$S_{\text{EG}}(\%)$	$S_{1,2\text{-PD}}(\%)$	$S_{\text{M}}(\%)$
1,0	91	38	18	44	20	9	70
3,0	86	38	18	44	20	9	70
5,0	80	38	18	44	20	9	70
7,0	74	38	18	44	20	9	70

A alteração do diâmetro da partícula de catalisador não altera significativamente o rendimento e a seletividade da reação alterando apenas a conversão.

Na Tabela 34 tem-se a quantificação do efeito da partícula de catalisador sobre a produção dos produtos. De um modo geral, o efeito global da redução do diâmetro do catalisador é de aumentar a produção dos produtos.

No que tange à simulação, a alteração do diâmetro do catalisador afeta em vários pontos do modelo, pois modifica tanto os parâmetros hidrodinâmicos como molhabilidade e retenção líquida (Seções 1.12, 1.13 e 1.17), quanto à transferência de massa com o aumento do módulo de Thiele (seção 1.14).

Tabela 34 - Simulação das operações reativas em reator de leito gotejante em regime estacionário. Condições: $L = 4,0 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $G = 0,1 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $\theta = 10$, $\varepsilon = 0,33$, $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 70 \text{ bar}$, $\text{pH} = 7$ e Catalisador Ru(3%)Ca(5%)/C.

$d_{\text{cat}}(\text{mm})$	$L_{\text{G-E}}(\text{g/m}^2\text{s})$	$L_{\text{G-S}}(\text{g/m}^2\text{s})$	$L_{\text{E}}(\text{g/m}^2\text{s})$	$L_{1,2\text{PD}}(\text{g/m}^2\text{s})$	$L_{\text{M}}(\text{g/m}^2\text{s})$
1,0	368	32	87	49	77
3,0	368	51	82	46	73
5,0	368	74	76	43	68
7,0	368	94	71	40	63

De forma mais significante, os parâmetros mais afetados foram o número de Sherwood e o módulo de Thiele (ver Tabela 35). Apesar da grande redução do Sherwood uma vez que ele é diretamente afetado pela retenção líquida e pela molhabilidade, foi verificado um aumento no fator de efetividade, pois como quantificado na 4.6, a resistência externa tem uma contribuição muito pequena se comparada à interna. Dessa forma, apesar da condição hidrodinâmica externa ser menos favorável, esse efeito é pouco significativo diante da difusividade interna dentro do poro do catalisador. O efeito final é que a resistência à transferência de massa global (externa e interna) pode ser reduzida a uma parcela de 8% da resistência global para diâmetros de catalisador de 1 mm, por exemplo. Essa situação é desejável uma vez que a única resistência que não se pode eliminar é a reação química, então dever-se-á criar condições em que as outras resistências sejam baixas. Em contrapartida, não se pode reduzir indefinidamente o diâmetro do catalisador, pois acarretaria em grandes reduções da porosidade do leito aumentando a queda de pressão no reator.

Tabela 35 - Parâmetros do modelo para a simulação da reação de hidrogenólise glicerol. Condições: $L = 4,0 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $G = 0,1 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $\theta = 10$, $\varepsilon = 0,33$, $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 70 \text{ bar}$, $\text{pH} = 7$ e Catalisador Ru(3%)Ca(5%)/C.

d_{cat} (mm)	Dag	Sc	Sh	Φ	η	Pe	f	h_L	τ (s)
1,0	1,92	86	150	0,28	0,94	781	0,82	0,51	200
3,0	1,53	86	456	0,48	0,72	249	0,55	0,51	200
5,0	1,23	86	764	0,62	0,55	146	0,45	0,51	200
7,0	1,05	86	1073	0,74	0,44	103	0,40	0,51	200

Nas Figuras 37 a 40, estão apresentados os perfis de concentração ao longo do reator para as espécies químicas convertidas e produzidas.

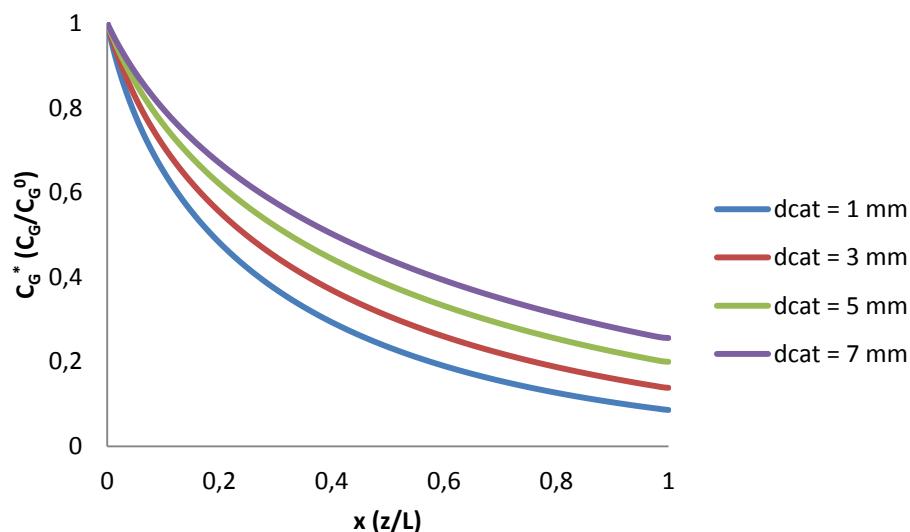


Figura 37 - Simulação de operação reativa em reator de leito gotejante. Perfil de concentração do glicerol para a reação de hidrogenólise. Condições: $L = 4,0 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $G = 0,1 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $\theta = 10$, $\varepsilon = 0,33$, $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 70 \text{ bar}$, $\text{pH} = 7$ e Catalisador Ru(3%)Ca(5%)/C.

Incrementos sistemáticos de diâmetro do catalisador causam reduções também sistemáticas da conversão e das concentrações dos produtos. Em virtude dos altos valores do número de Peclet, verificou-se a caracterização de escoamento uniforme, ou

seja, sem grandes efeitos dispersivos na direção axial. Esse comportamento também foi verificado para os produtos.

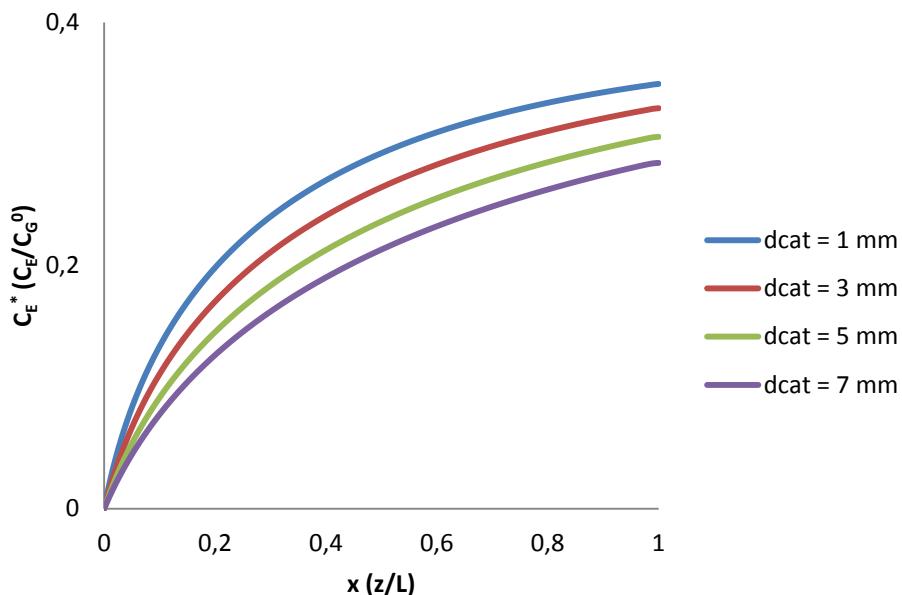


Figura 38 - Simulação das operações reativas em reator de leito gotejante em regime estacionário. Perfil de concentração do etilenoglicol para a reação de hidrogenólise. Condições: $L = 4,0 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $G = 0,1 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $\theta = 10$, $\varepsilon = 0,33$, $T = 180^\circ\text{C}$, $P = 70\text{bar}$, $\text{pH} = 7$ e Catalisador Ru(3%)Ca(5%)/C.

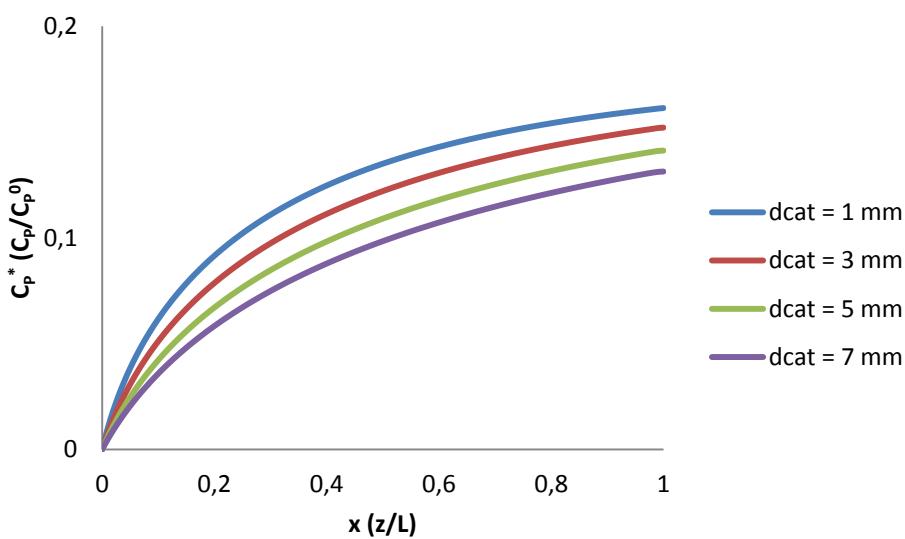


Figura 39 - Simulação das operações reativas em reator de leito gotejante em regime estacionário. Perfil de concentração do 1,2-propanodiol para a reação de hidrogenólise. Condições: $L = 4,0 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $G = 0,1 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $\theta = 10$, $\varepsilon = 0,33$, $T = 180^\circ\text{C}$, $P = 70\text{bar}$, $\text{pH} = 7$ e Catalisador Ru(3%)Ca(5%)/C.

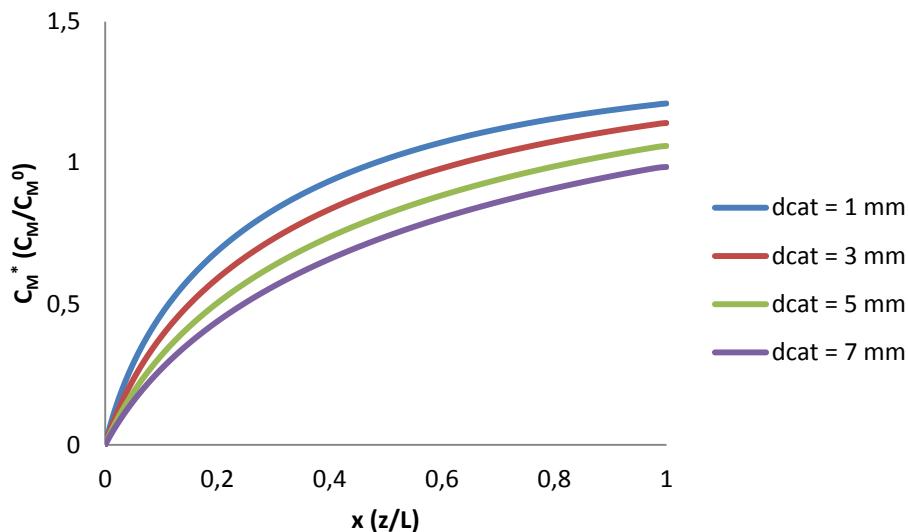


Figura 40 - Simulação das operações reativas em reator de leito gotejante em regime estacionário. Perfil de concentração do metano para a reação de hidrogenólise. Condições: $L = 4,0 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $G = 0,1 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $\theta = 10$, $\varepsilon = 0,33$, $T = 180^\circ\text{C}$, $P = 70\text{bar}$, $\text{pH} = 7$ e Catalisador Ru(3%)Ca(5%)/C.

4.5.4 – Simulação da hidrogenólise do glicerol em reator de leito gotejante em estado transiente.

Considerando a escolha de uma vazão de alimentação ($L = 4 \text{ kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$), foi elaborada uma avaliação do sistema em estado transiente. Na Figura 41 estão representados o perfil de concentração do glicerol com observações tomadas com o tempo de operação. Como se pode verificar, nos tempos adimensionais iniciais, a conversão do glicerol é alta, pois há quantidade reduzida de reagente dentro do reator e a razão massa de reagente por massa de catalisador torna-se pequena aumentando a sua quantidade disponível para a reação e tornando-a mais rápida. À medida que o catalisador satura-se de reagente, a frente de concentração se desloca pelo reator para cada vez mais próximo da região de saída. Observa-se que para esse sistema nessas condições, em $\theta = 2$ o reator entra praticamente em estado estacionário, estabelecendo um perfil de concentração para o glicerol.

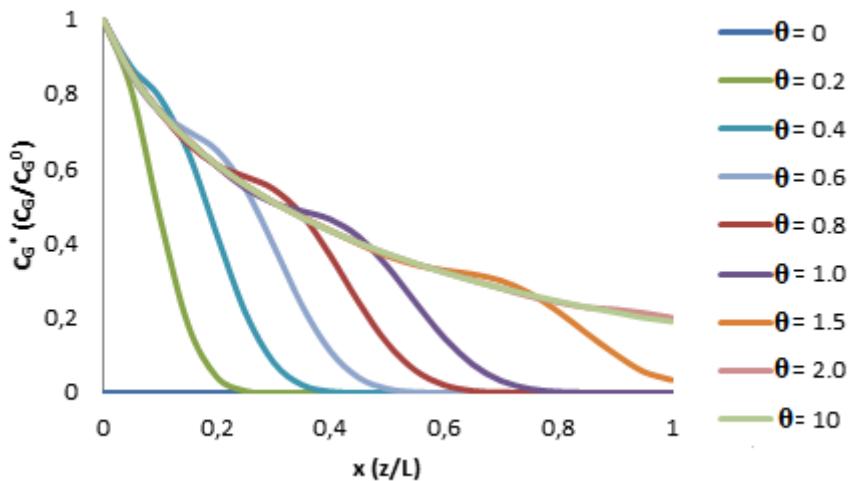


Figura 41 - Simulação das operações reativas em reator de leito gotejante em regime transitório. Perfil de concentração do glicerol para a reação de hidrogenólise. Condições: $L = 4,0 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $G = 0,1 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $d_{\text{cat}} = 4,65\text{mm}$, $\varepsilon = 0,33$, $T = 180^\circ\text{C}$, $P = 70\text{bar}$, $\text{pH} = 7$ e Catalisador $\text{Ru}(3\%) \text{Ca}(5\%) / \text{C}$

Nas Figuras de 42 a 44 estão representados os resultados da simulação para os produtos. É possível observar o comportamento análogo ao do glicerol em termos de deslocamento da frente de concentração. Conhecendo-se que o tempo de residência foi 195s pode-se calcular o tempo necessário para o sistema entrar em estado estacionário o qual é de aproximadamente 6,5 min tomando-se como referência o tempo adimensional igual a 2. Lembrando que esse sistema simula o comportamento de uma unidade piloto de pequena capacidade. Indica-se que a resposta do sistema foi relativamente lenta, tendo em vista considerar implantação em unidades industriais. Nesses casos, provavelmente seriam necessários tempos superiores até a produção atingir o estado estacionário.

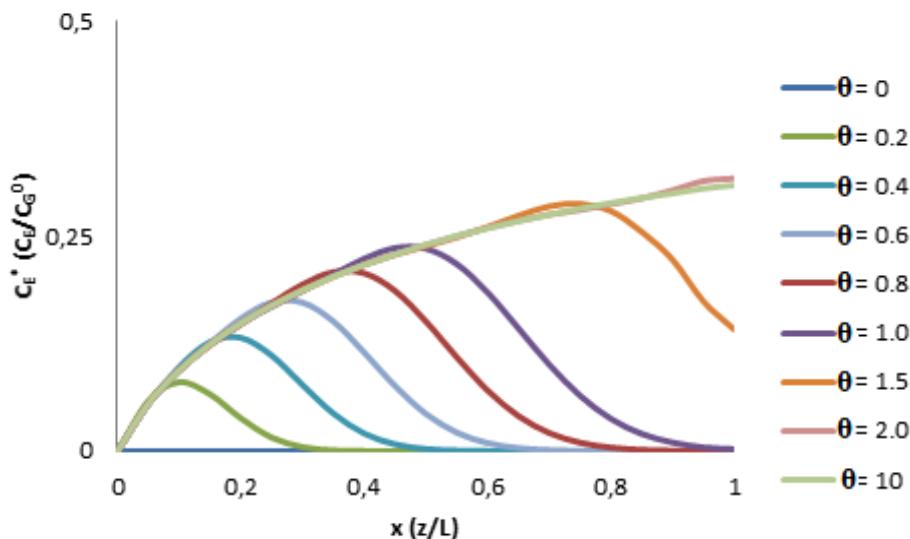


Figura 42 - Simulação das operações reativas em reator de leito gotejante em regime transiente. Perfil de concentração do etilenoglicol para a reação de hidrogenólise. Condições: $L = 4,0 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $G = 0,1 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $d_{\text{cat}} = 4,65 \text{ mm}$, $\varepsilon = 0,33$, $T = 180^\circ\text{C}$, $P = 70 \text{ bar}$, $\text{pH} = 7$ e Catalisador Ru(3%)Ca(5%)/C.

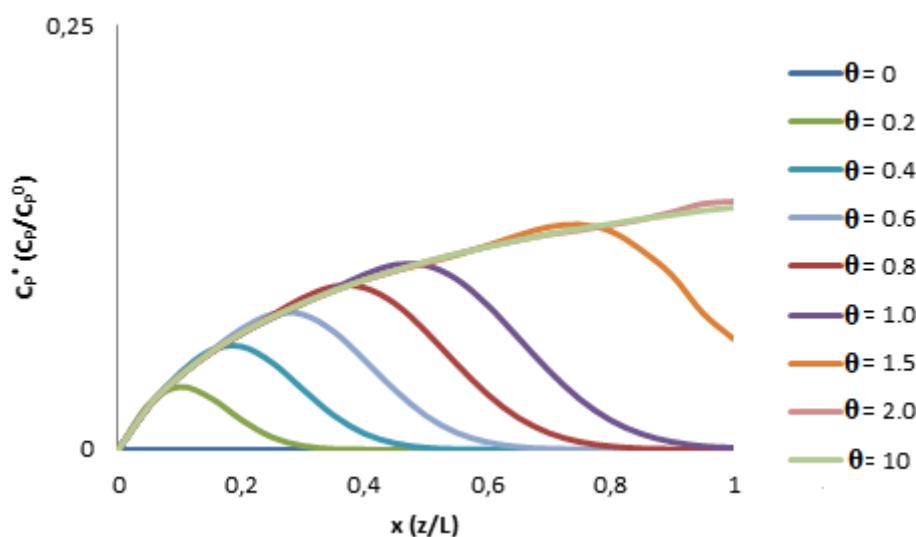


Figura 43 - Simulação das operações reativas em reator de leito gotejante em regime transiente. Perfil de concentração do 1,2 - propanodiol para a reação de hidrogenólise. Condições: $L = 4,0 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $G = 0,1 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $d_{\text{cat}} = 4,65 \text{ mm}$, $\varepsilon = 0,33$, $T = 180^\circ\text{C}$, $P = 70 \text{ bar}$, $\text{pH} = 7$ e Catalisador Ru(3%)Ca(5%)/C.

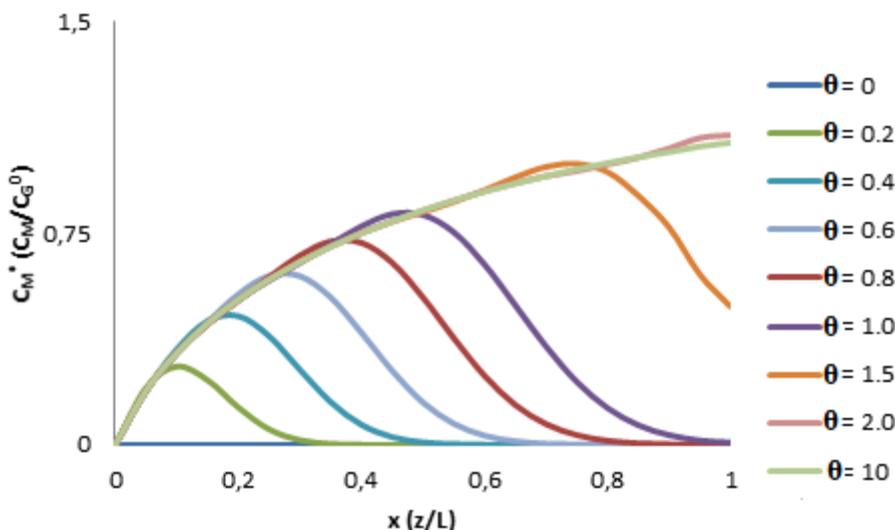


Figura 44 - Simulação das operações reativas em reator de leito gotejante em regime transiente. Perfil de concentração do metano para a reação de hidrogenólise. Condições: $L = 4,0 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $G = 0,1\text{kg/m}^2\text{s}$, $d_{\text{cat}} = 4,65\text{mm}$, $\varepsilon = 0,33$, $T = 180 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 70 \text{ bar}$, $\text{pH} = 7$ e Catalisador Ru(3%)Ca(5%)/C.

4.5.5 – Simulação transiente da operação de hidrogenólise em reator de leito gotejante. Efeito da vazão de alimentação variável.

Diante do conhecimento da dinâmica do processo, foi efetuado um estudo do comportamento do sistema em análise a fim de se verifica-se a resposta do sistema a uma perturbação de vazão tipo senoidal ($L = L_0 \text{sen}(\alpha t)$).

Na Figura 45 estão representadas as evoluções das concentrações dos componentes na saída do reator. O sistema tende a oscilar em torno de valores definidos para cada componente. O tempo adimensional para o primeiro pico é de aproximadamente 2,0 e o de residência é 195s sendo então o total de 6,5 mim. Resultado idêntico ao obtido ao da operação da seção anterior. Isso acontece pois o primeiro pico surge no mesmo local do início da estabilidade do sistema. Observou-se que para valores máximos da concentração do glicerol é exatamente no mesmo tempo dos mínimos para os produtos. Isso é consequência da reação química que nos

momentos de maior consumo, como resultado aumenta a concentração dos produtos. Em contrapartida, a situação inversa também ocorre, em outras palavras, o mínimo para o glicerol ocorre exatamente no mesmos pontos de máximo para os produtos.

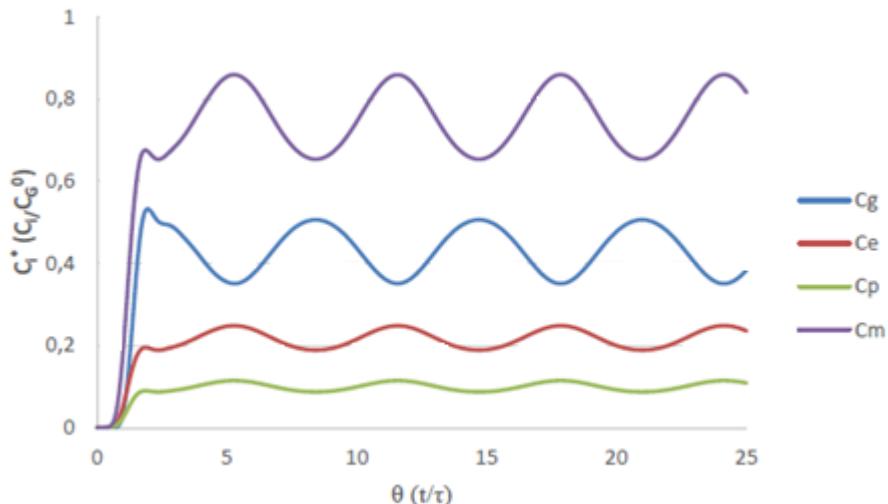


Figura 45 - Simulação das operações reativas em reator de leito gotejante em regime transiente. Evolução da concentração dos componentes em reator de leito gotejante. Condições: $G = 0,1 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $d_{\text{cat}} = 4,65 \text{ mm}$, $\varepsilon = 0,33$, $T = 180 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 70 \text{ bar}$, $\text{pH} = 7$ e Catalisador Ru(3%)Ca(5%)/C.

Verificou-se também que o reator não conseguiu amortecer naturalmente a perturbação devida a variação da vazão. Isso está evidenciado como peculiar das equações diferenciais oriundas de balanços de massa. O caso antagônico de comparação seria com o conjunto massa-mola, em que o movimento é amortecido por forças dissipativas ao contrário das massas inseridas nos balanços, que sempre se conservam. Para se ter o amortecimento seria necessário inserir um controlador representado por um termo exponencial ($L = L_0 \cdot \text{sen}(\alpha t) \cdot e^{-\beta t}$) como verifica-se na Figura 46.

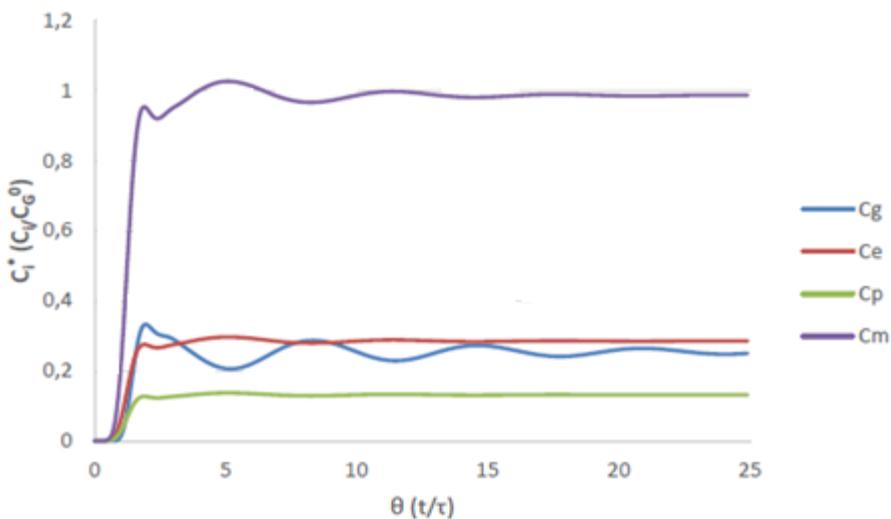


Figura 46 - Simulação das operações reativas em reator de leito gotejante em regime transitório. Evolução da concentração dos componentes para a reação de hidrogenólise. Condições: $G = 0,1 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $d_{\text{cat}} = 4,65 \text{ mm}$, $\epsilon = 0,33$, $T = 180 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 70 \text{ bar}$, $\text{pH} = 7$ e Catalisador Ru(3%)Ca(5%)/C.

4.6 – SIMULAÇÃO DAS OPERAÇÕES DE HIDROGENÓLISE DO GLICEROL EM REATOR DE LEITO GOTEJANTE COM CATALISADOR DE Ru(4%)/C

Efetuado a simulação da lei de velocidade que maximiza a produção de etilenoglicol, foi feito um estudo similar para o caso do 1,2-propanodiol. Neste caso porém o catalisador adotado foi o de Ru(4%)/C uma vez que foi com este que se observou a maior produção deste produto.

4.6.1 – Simulação das operações de hidrogenólise do glicerol com catalisador de Ru(4%)/C

Na Figura 47 tem-se o resultado do perfil de concentração para a simulação em leito gotejante incluídas nas equações de balanço de massa as leis de velocidades descritas pelas Equações 4.11 a 4.14. Verificou-se que a concentração de 1,2-propanodiol se sobrepõe à do etilenoglicol considerando que a atividade do catalisador

que torna mais rápida a produção desse produto. A produção de metano foi reduzida, pois da mesma maneira, a atividade do sistema Ru(4%)/C não favorece a produção de gás metano. Na Tabela 36 estão relacionados os valores da conversão, do rendimento e da seletividade.

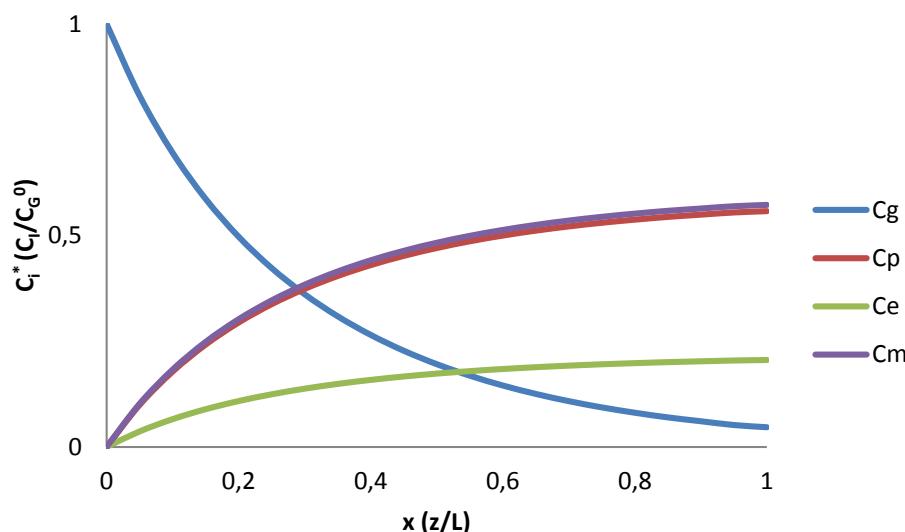


Figura 47 - Simulação das operações reativas em reator de leito gotejante em regime estacionário. Perfil de concentração das espécies químicas para a reação de hidrogenólise. Condições: $L = 2,7 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $G = 0,5 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $\theta = 10$, $d_{\text{cat}} = 4,65 \text{ mm}$, $\varepsilon = 0,33$, $T = 180 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 70\text{bar}$, $C_{\text{NaOH}} = 4\text{g L}^{-1}$ e Catalisador Ru(4%)/C.

Tabela 36 - Simulação das operações reativas em reator de leito gotejante em regime estacionário. Condições: $L = 2,7 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $G = 0,5 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $\theta = 10$, $d_{\text{cat}} = 4,65 \text{ mm}$, $\varepsilon = 0,33$, $T = 180 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 70\text{bar}$, $C_{\text{NaOH}} = 4\text{g L}^{-1}$ e Catalisador Ru(4%)/C.

$X_G = 86\%$	$R(\%)$	$S_i(\%)$	$S_i(\%)L$
Etilenoglicol	22	15	27
1,2-Propanodiol	58	42	73
Metano	20	43	X

Na Tabela 37 estão listados os valores dos números adimensionais, do fator de efetividade, da molhabilidade e da retenção líquida. O número de Sherwood teve valor elevado, demonstrando que a resistência à transferência de massa externa ao catalisador

foi pequena o que também pouco influencia no fator de efetividade. Em contrapartida, o valor intermediário do módulo de Thiele implica em uma competição entre a reação química na superfície e a transferência de massa interna ao poro do catalisador como preponderantes à redução do valor do fator de efetividade total do valor unitário.

Tabela 37 - Parâmetros indicativos do regime operacional do reator de leito gotejante. Condições: $L = 2,7 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $G = 0,5 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $\theta = 10$, $d_{\text{cat}} = 4,65 \text{ mm}$, $\varepsilon = 0,33$, $T = 180 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 70\text{bar}$, $C_{\text{NaOH}} = 4\text{g L}^{-1}$ e Catalisador Ru(4%)/C.

	$\text{Da}_{G(x=1)}$	Sc	Sh	ϕ	η	Pe	f	h_L
Glicerol	2,96	86	920	0,84	0,37	103	0,37	0,44

Os valores do número de Damköhler foram também calculados para os produtos cujos valores foram os seguintes ($\text{Da}_{E(x=1)} = 0,69$; $\text{Da}_{P(x=1)} = 1,77$; $\text{Da}_{M(x=1)} = 0,63$)

4.6.2 – Simulação da hidrogenólise do glicerol em reator de leito gotejante.

Influência da vazão de alimentação da fase líquida com o catalisador de Ru(4%)/C.

Os diferentes valores de vazão da fase líquida repercutem através do seguinte feito:

-na dispersão axial, quantificado pelo número de Peclet;

-no fator de efetividade, segundo a transferência de massa externa sendo quantificado pelo número de Sherwood;

-no tempo de residência;

Nos casos 1 e 2, o incremento da vazão, como já discutido anteriormente, tem efeito de reduzir a dispersão e a resistência à transferência de massa externa. Porém o aumento da vazão reduz o tempo de contato entre os reagentes e o leito catalítico reduzindo a conversão. Como verificado na Seção 3.8, os efeitos dispersivos e a

resistência à transferência de massa externa já são reduzidos para esse sistema, sendo esperado que o efeito da redução do tempo de residência se sobreponha aos efeitos dos outros dois. Isso pode ser verificado através das Figuras 48 a 51 em que se verifica uma redução da conversão com o aumento da vazão. No princípio, essa redução é mais acentuada e torna-se menor com o aumento da vazão mesma maneira que se observou em na Secção 3.8. Na Tabela 38 tem-se a quantificação dos parâmetros do modelo. Observa-se que o aumento da vazão não causa grande aumento do fator de efetividade, pois a resistência à transferência de massa externa tem um papel global pequeno sobre esse sistema, mesmo para baixas vazões. No caso do número de Peclet este também já tem valores acima de 100 indicando baixa dispersão dos componentes do reator. Dessa forma, o efeito global do aumento da vazão é de reduzir a conversão mesmo melhorando a resistência à transferência de massa externa.

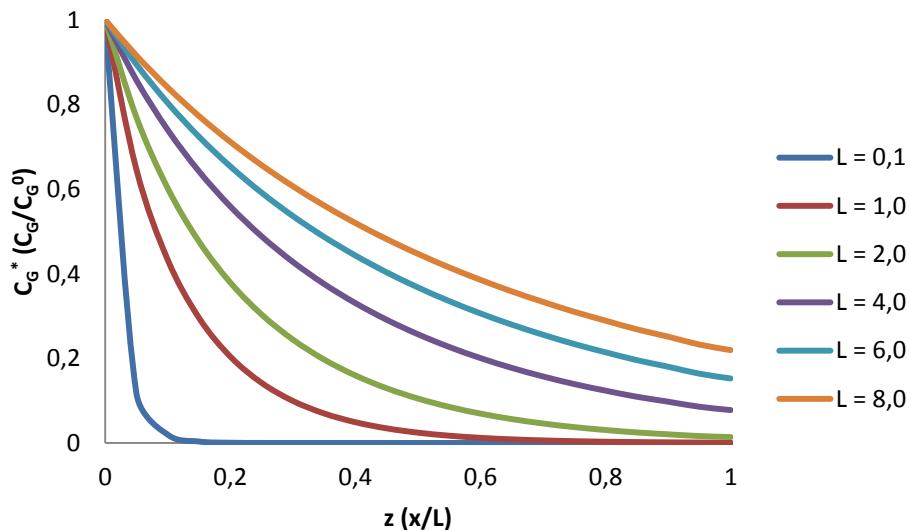


Figura 48 – Simulação das operações reativas em reator de leito gotejante em regime estacionário. Perfil de concentração do glicerol para a reação de hidrogenólise. Condições: $G = 0,1 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $\theta = 10$, $d_{\text{cat}} = 4,65 \text{ mm}$, $\varepsilon = 0,33$, $T = 180 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 70 \text{ bar}$, $C_{\text{NaOH}} = 4\text{g/L}$ e Catalisador Ru(4%)/C.

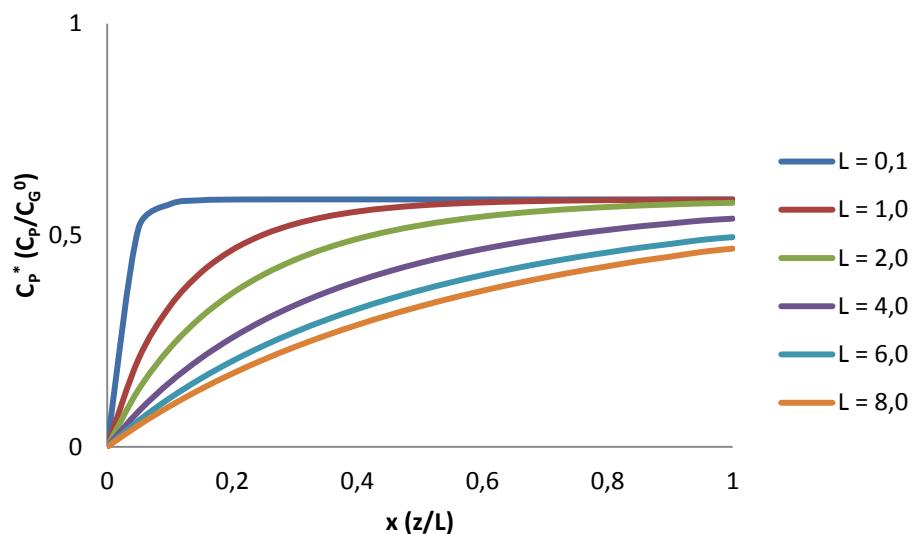


Figura 49 - Simulação das operações reativas em reator de leito gotejante em regime estacionário. Perfil de concentração do 1,2 - propanodiol para a reação de hidrogenólise. Condições: $G = 0,1 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $\theta = 10$, $d_{\text{cat}} = 4,65 \text{ mm}$, $\varepsilon = 0,33$, $T = 180 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 70 \text{ bar}$, $C_{\text{NaOH}} = 4\text{g/L}$ e Catalisador Ru(4%)/C.

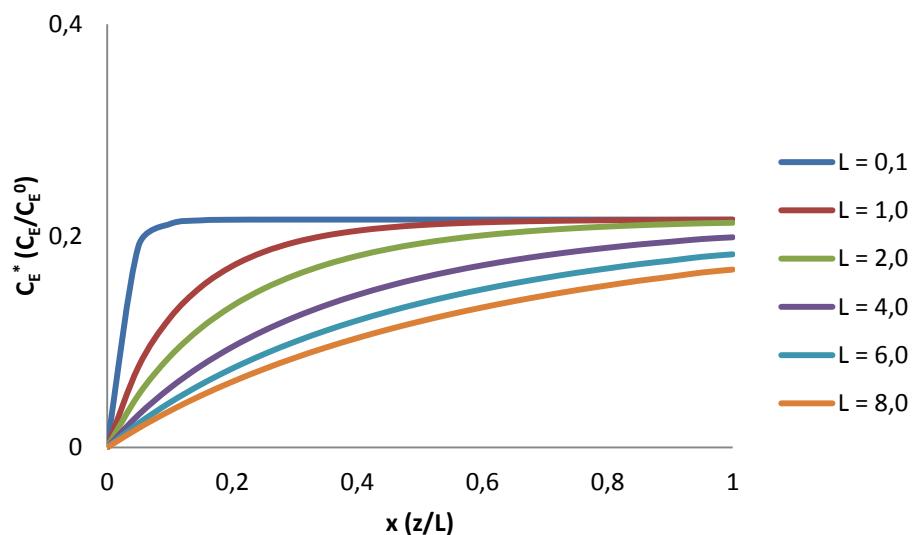


Figura 50 - Simulação das operações reativas em reator de leito gotejante em regime estacionário. Perfil de concentração do etilenoglicol para a reação de hidrogenólise. Condições: $G = 0,1 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $\theta = 10$, $d_{\text{cat}} = 4,65 \text{ mm}$, $\varepsilon = 0,33$, $T = 180 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 70 \text{ bar}$, $C_{\text{NaOH}} = 4\text{g/L}$ e Catalisador Ru(4%)/C.

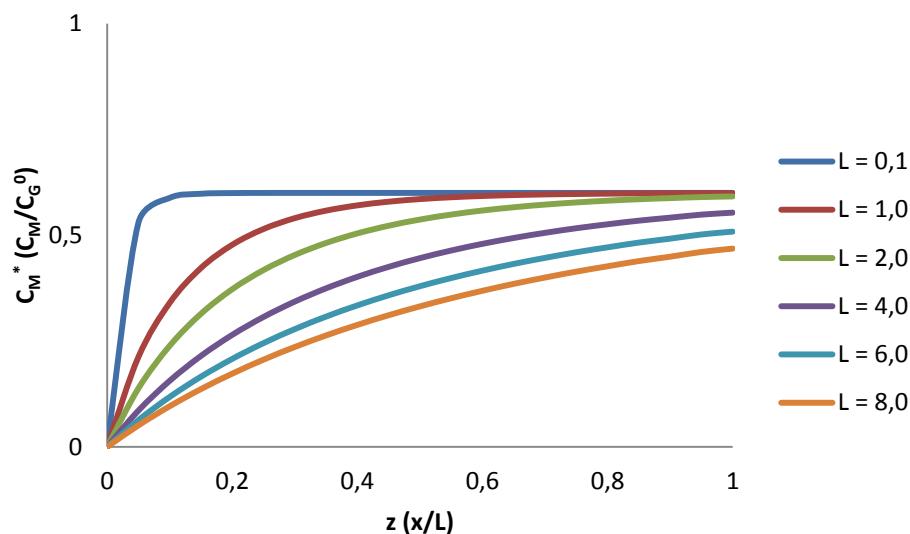


Figura 51 - Simulação das operações reativas em reator de leito gotejante em regime estacionário. Perfil de concentração do metano para a reação de hidrogenólise. Condições: $G = 0,1\text{kg/m}^2\text{s}$, $\theta = 10$, $d_{\text{cat}} = 4,65\text{mm}$, $\varepsilon = 0,33$, $T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 70\text{bar}$, $\text{NaOH } 4\text{g/L}$ e Catalisador Ru(4%)/C.

Tabela 38 - Parâmetros do modelo usados na simulação da reação de hidrogenólise glicerol. Condições: $G = 0,1\text{kg/m}^2\text{s}$, $\theta = 10$, $d_{\text{cat}} = 4,65\text{mm}$, $\varepsilon = 0,33$, $T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 70\text{bar}$, $\text{NaOH } 4\text{g/L}$ e Catalisador Ru(4%)/C.

$L (\text{kg/m}^2\text{s})$	Dag	Sc	Sh	Φ	η	Pe	f	h_L	$\tau (\text{s})$
0,1	41,3	86	6	0,84	0,20	60	0,20	0,12	8000
1,0	7,31	86	119	0,84	0,35	108	0,34	0,29	800
2,0	4,18	86	294	0,84	0,40	129	0,39	0,39	400
4,0	2,41	86	727	0,84	0,45	154	0,46	0,51	200
6,0	1,76	86	1235	0,84	0,48	171	0,50	0,60	133
8,0	1,41	86	1798	0,84	0,50	184	0,54	0,68	100

Quantitativamente, com base nos valores do fator de efetividade do glicerol, é possível verificar que a resistência à transferência de massa externa foi aproximadamente 23% do total. Porém para atingir as condições requeridas deve-se operar com o tempo de residência reduzido (8 vezes). Indica-se assim, que combinando

esses dois fatores, verificamos o número de Damköhler é reduzido em quase quatro vezes. Assim, operações com vazões intermediárias podem ser vantajosas do ponto de vista de elevação da quantidade bruta de produto final.

Na Tabela 39 verifica-se o efeito do fluxo de alimentação sobre a conversão, rendimento e seletividade.

Tabela 39 - Simulação das operações reativas em reator de leito gotejante em regime estacionário. Condições: $G = 0,1\text{kg/m}^2\text{s}$, $\theta = 10$, $d_{\text{cat}} = 4,65\text{mm}$, $\varepsilon = 0,33$, $T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 70\text{bar}$, $\text{NaOH } 4\text{g/L}$ e Catalisador Ru(4%)/C.

$L(\text{kg/m}^2\text{s})$	$X_G(\%)$	$R_{\text{EG}}(\%)$	$R_{1,2\text{-PD}}(\%)$	$R_M(\%)$	$S_{\text{EG}}(\%)$	$S_{1,2\text{-PD}}(\%)$	$S_M(\%)$
0,1	100	22	58	20	15	42	43
1,0	100	22	58	20	15	42	43
2,0	99	22	58	20	15	42	43
4,0	92	22	58	20	15	42	43
6,0	85	22	58	20	15	42	43
8,0	78	22	60	20	15	42	42

4.6.3 – Simulação da hidrogenólise do glicerol em reator de leito gotejante. Efeito do tamanho da partícula catalisador.

Foi feito um estudo do efeito do diâmetro da partícula de catalisador e verificando seu impacto na conversão, rendimento e seletividade na reação de hidrogenólise do glicerol.

Na Tabela 40 tem-se o resultado da simulação. Podemos observar que de maneira similar a Seção 4.7, a alteração do diâmetro da partícula não causa efeitos significativos nos rendimentos e seletividades. Apenas a conversão é afetada e este diminui com o aumento do diâmetro do catalisador.

Tabela 40 - Simulação das operações reativas em reator de leito gotejante em regime estacionário Condições: $L = 4,0 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $G = 0,1 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $\theta = 10$, $\varepsilon = 0,33$, $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 70\text{bar}$, $C_{\text{NaOH}} = 4\text{g/L}$ e Catalisador Ru(4%)/C.

$d_{\text{cat}}(\text{mm})$	$X_G(\%)$	$\text{REG}(\%)$	$R_{1,2-\text{PD}}(\%)$	$R_M(\%)$	$\text{SEG}(\%)$	$S_{1,2-\text{PD}}(\%)$	$S_M(\%)$
1,0	99	22	58	20	15	42	43
3,0	96	22	58	20	15	42	43
5,0	92	22	58	20	15	42	43
7,0	86	22	58	20	15	42	43

Na tabela 41 tem-se a quantificação dos números adimensionais, do módulo de Thiele, da molhabilidade e retenção líquida. Pode-se verificar assim como para a maximização do etilenoglicol, a resistência à transferência de massa é reduzida com a diminuição do diâmetro do catalisador, pois ocorre a redução significativa do módulo de Thiele. Como a difusividade interna é a maior resistência dentro da reação global, sua redução tem forte impacto no fator de efetividade global. Para $d_{\text{cat}} = 1 \text{ mm}$, a resistência física representa 13% da resistência global. Porém como já foi discutido, não se pode reduzir o diâmetro do catalisador em virtude de ocasionar também uma redução da porosidade do leito e aumentando a perda de carga no reator.

Tabela 41 - Parâmetros do modelo para a simulação da reação de hidrogenólise glicerol com $L = 4,0 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $G = 0,1 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $\theta = 10$, $\varepsilon = 0,33$, $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 70\text{bar}$, $C_{\text{NaOH}} = 4\text{g/L}$ e Catalisador Ru(4%)/C.

$d_{\text{cat}} (\text{mm})$	Dag	Sc	Sh	Φ	η	Pe	f	h_L	$\tau (\text{s})$
1,0	4,69	86	150	0,38	0,89	781	0,82	0,51	200
3,0	3,17	86	456	0,67	0,60	249	0,55	0,51	200
5,0	2,33	86	764	0,86	0,43	146	0,45	0,51	200
7,0	1,86	86	1073	1,02	0,34	103	0,40	0,51	200

Na Tabela 42 tem-se as vazões de entrada e saída dos componentes. Como discutido anteriormente, a seleção do melhor diâmetro para a operação vai depender de fatores econômicos subsequentes ao processo.

Tabela 42 - Simulação das operações reativas em reator de leito gotejante em regime estacionário. Condições: $L = 4,0 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $G = 0,1 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $\theta = 10$, $\varepsilon = 0,33$, $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 70\text{bar}$, $C_{\text{NaOH}} = 4\text{g/L}$ e Catalisador Ru(4%)/C.

$d_{\text{cat}}(\text{mm})$	$L_{\text{G-E}}(\text{g/m}^2\text{s})$	$L_{\text{G-S}}(\text{g/m}^2\text{s})$	$L_{\text{EG}}(\text{g/m}^2\text{s})$	$L_{1,2\text{PD}}(\text{g/m}^2\text{s})$	$L_{\text{M}}(\text{g/m}^2\text{s})$
1,0	368	3	53	176	38
3,0	368	13	52	171	37
5,0	368	31	49	163	35
7,0	368	51	46	153	33

Nas Figuras 52 a 55 tem-se a verificação visual do perfil de concentração dos componentes ao longo do reator. Em virtude dos altos valores de Peclet, assim como para o caso da maximização da produção de etilenoglicol, verifica-se que as concentrações de entrada dos reagentes e produtos são 1 e 0 respectivamente ficando caracterizado o escoamento uniforme ou seja, sem grandes efeitos dispersivos na posição axial. Esse comportamento também é verificado para os produtos.

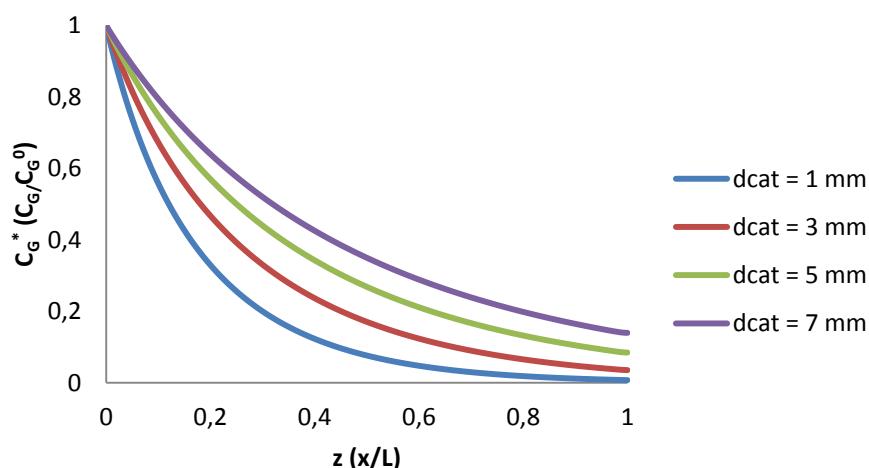


Figura 52 - Simulação das operações reativas em reator de leito gotejante em regime estacionário. Perfil de concentração do glicerol para a reação de hidrogenólise. Condições: $L = 4,0 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $G = 0,1 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $\theta = 10$, $\varepsilon = 0,33$, $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 70\text{bar}$, $C_{\text{NaOH}} = 4\text{g/L}$ e Catalisador Ru(4%)/C.

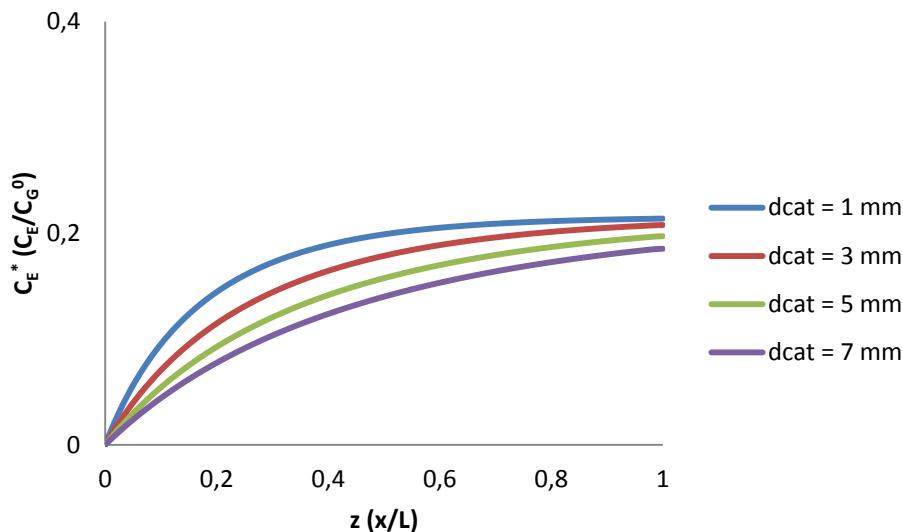


Figura 53 - Simulação das operações reativas em reator de leito gotejante em regime estacionário. Perfil de concentração do etilenoglicol para a reação de hidrogenólise. Condições: $L = 4,0 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $G = 0,1 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $\theta = 10$, $\varepsilon = 0,33$, $T = 180^\circ\text{C}$, $P = 70\text{bar}$, $C_{\text{NaOH}} = 4\text{g/L}$ e Catalisador Ru(4%)/C.

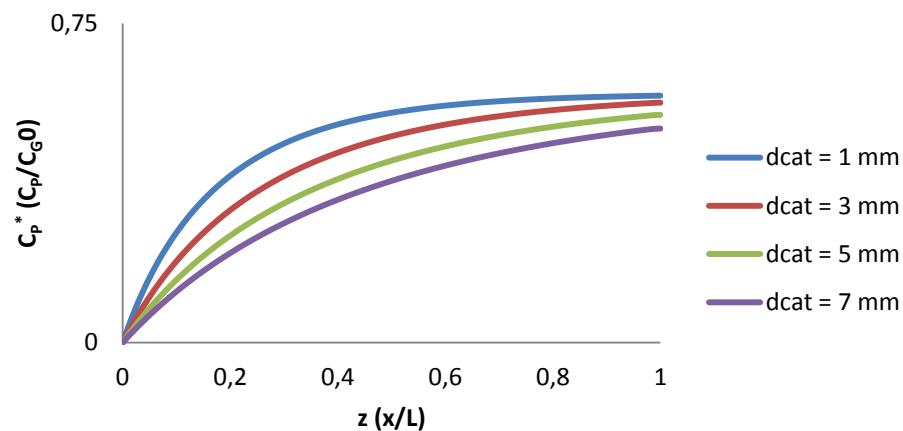


Figura 54 - Simulação das operações reativas em reator de leito gotejante em regime estacionário. Perfil de concentração do 1,2-propanodiol para a reação de hidrogenólise. Condições: $L = 4,0 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $G = 0,1 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $\theta = 10$, $\varepsilon = 0,33$, $T = 180^\circ\text{C}$, $P = 70\text{bar}$, $C_{\text{NaOH}} = 4\text{g/L}$ e Catalisador Ru(4%)/C.

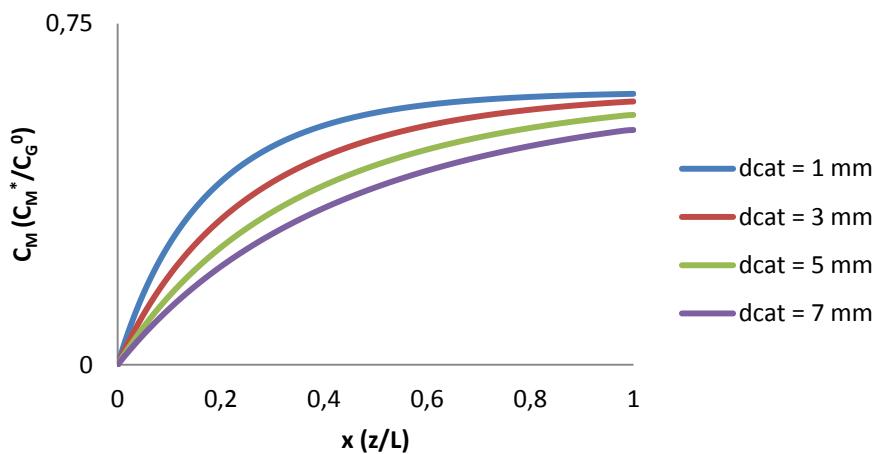


Figura 55 - Simulação das operações reativas em reator de leito gotejante em regime estacionário. Perfil de concentração do etilenoglicol para a reação de hidrogenólise. Condições: $L = 4,0 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $G = 0,1 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $\theta = 10$, $\varepsilon = 0,33$, $T = 180 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 70\text{bar}$, $C_{\text{NaOH}} = 4\text{g/L}$ e Catalisador Ru(4%)/C.

4.6.4 – Simulação da hidrogenólise do glicerol em reator de leito gotejante em estado transiente.

Efetuado o estudo dos efeitos de transferência de massa para o sistema, foi feita a simulação da reação no estado transiente para o caso de otimização da produção de 1,2-propanodiol. Os resultados da simulação estão ilustrados nas Figuras 56 a 59. Verifica-se de maneira análoga ao discutido na Seção 3.9 que conversão do reagente nos primeiros momentos da operação são elevadas em virtude da pequena quantidade de reagente dentro do leito catalítico. À medida que o tempo transcorre, cada ponto do reator satura-se de reagente e a frente de concentração desloca-se ao longo do leito. Para aproximadamente $\theta = 2$ ($t = 6,7\text{min}$), todo o leito encontra-se preenchido de reagentes e o reator atinge o estado estacionário. Observa-se um comportamento similar para os produtos.

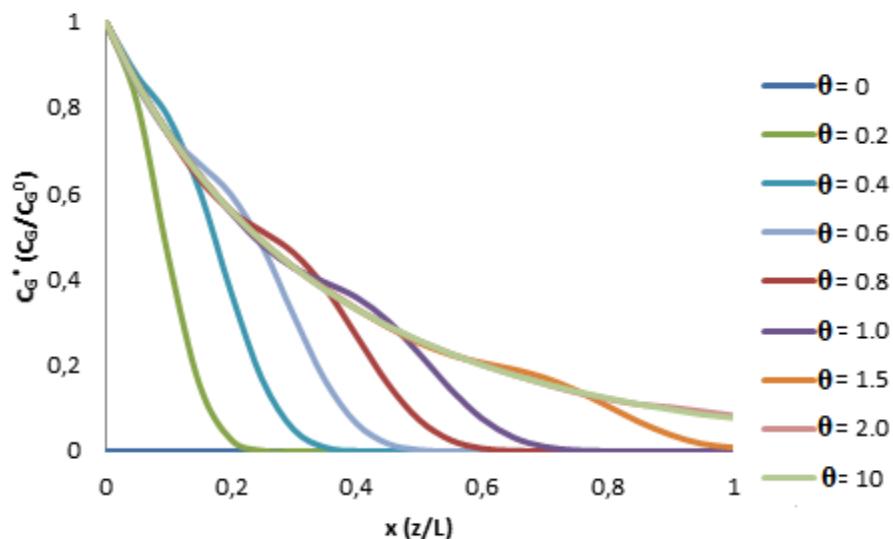


Figura 56 - Simulação das operações reativas em reator de leito gotejante em regime transitório. Perfil de concentração do glicerol para a reação de hidrogenólise. Condições: $L = 4,0 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $G = 0,1 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $\theta = 10$, $\varepsilon = 0,33$, $T = 180^\circ\text{C}$, $P = 70\text{bar}$, $C_{\text{NaOH}} = 4\text{g/L}$ e Catalisador Ru(4%)/C.

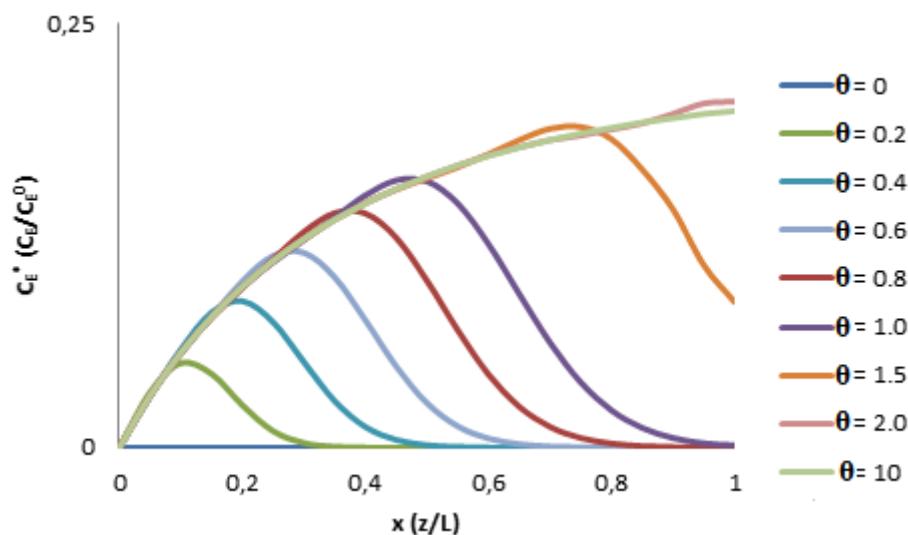


Figura 57 - Simulação das operações reativas em reator de leito gotejante em regime transitório. Perfil de concentração do etilenoglicol para a reação de hidrogenólise. Condições: $L = 4,0 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $G = 0,1 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $\theta = 10$, $\varepsilon = 0,33$, $T = 180^\circ\text{C}$, $P = 70\text{bar}$, $C_{\text{NaOH}} = 4\text{g/L}$ e Catalisador Ru(4%)/C.

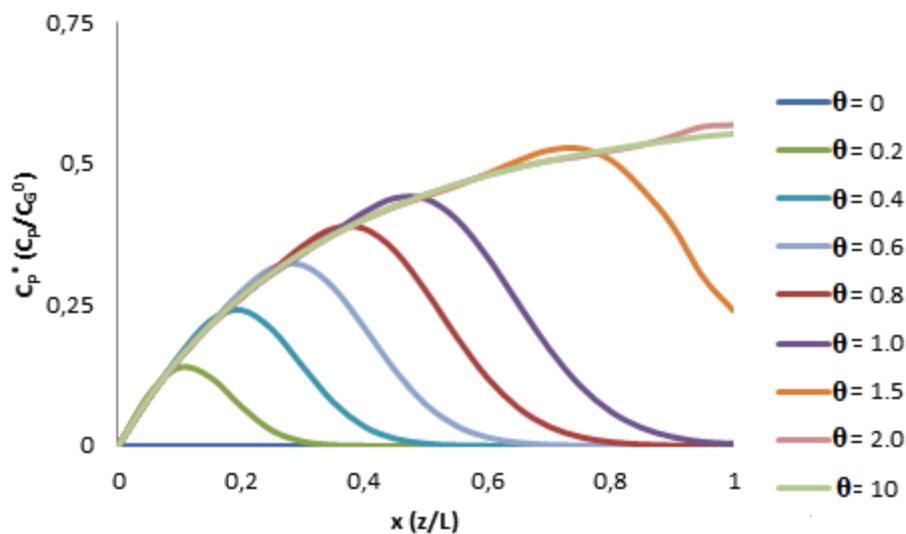


Figura 58 - Simulação das operações reativas em reator de leito gotejante em regime transiente. Perfil de concentração do 1,2 - propanodiol para a reação de hidrogenólise. Condições: $L = 4,0 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $G = 0,1 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $d_{\text{cat}} = 4,65\text{mm}$, $\varepsilon = 0,33$, $T = 180 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 70\text{bar}$, $C_{\text{NaOH}} = 4\text{g/L}$ e Catalisador Ru(4%)/C.

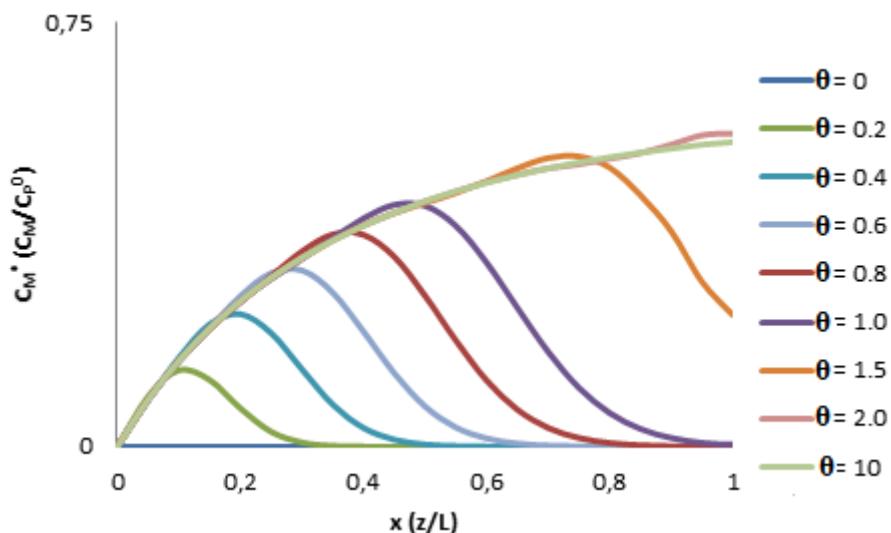


Figura 59 - Simulação das operações reativas em reator de leito gotejante em regime transiente. Perfil de concentração do metanol para a reação de hidrogenólise. Condições: $L = 4,0 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $G = 0,1 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $d_{\text{cat}} = 4,65\text{mm}$, $\varepsilon = 0,33$, $T = 180 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 70\text{bar}$, $C_{\text{NaOH}} = 4\text{g/L}$ e Catalisador Ru(4%)/C.

4.6.5 – Simulação transiente da operação de hidrogenólise em reator de leito gotejante. Efeito da vazão de alimentação variável.

Com a verificação da dinâmica do reator de leito gotejante para a reação de hidrogenólise para o catalisador de Ru(4%)/C, foi analisado o comportamento do sistema para a verificação da resposta do sistema a uma perturbação de vazão tipo senoidal.

Como pode-se verificar na Figura 60, de maneira análoga ao visto em 3.11 o sistema tende a oscilar em torno de um valor definido. O tempo para o primeiro pico é de aproximadamente 2,0 e o de residência é 195s sendo então o total de 6,5 mim. Resultado idêntico ao da sessão anterior. Como já explicado, isso acontece pois o primeiro pico surge no mesmo local do início da estabilidade do sistema quando este entra na condição final de enchimento.

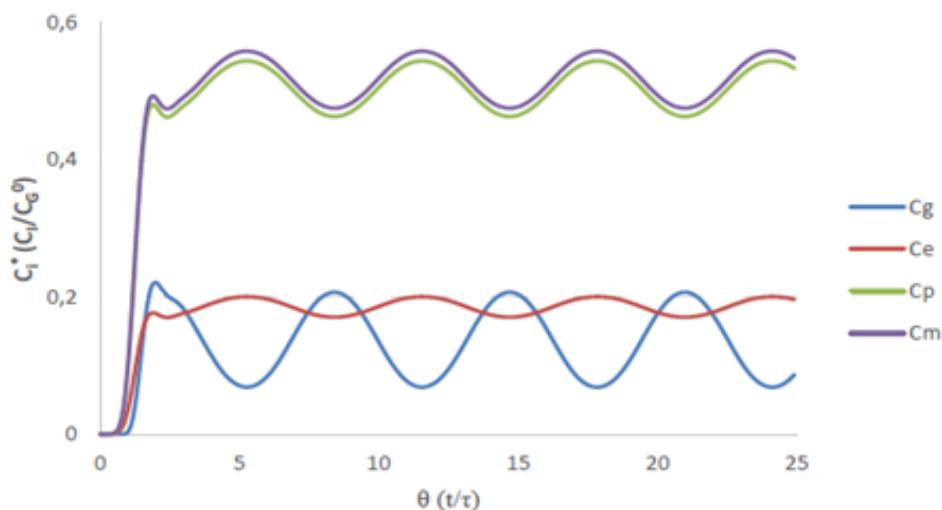


Figura 60 - Simulação das operações reativas em reator de leito gotejante em regime transiente. Evolução da concentração dos componentes para a reação de hidrogenólise. Condições: $G = 0,1 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $d_{\text{cat}} = 4,65\text{mm}$, $\varepsilon = 0,33$, $T = 180 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 70\text{bar}$, $C_{\text{NaOH}} = 4 \text{ g L}^{-1}$ e Catalisador Ru(4%)/C.

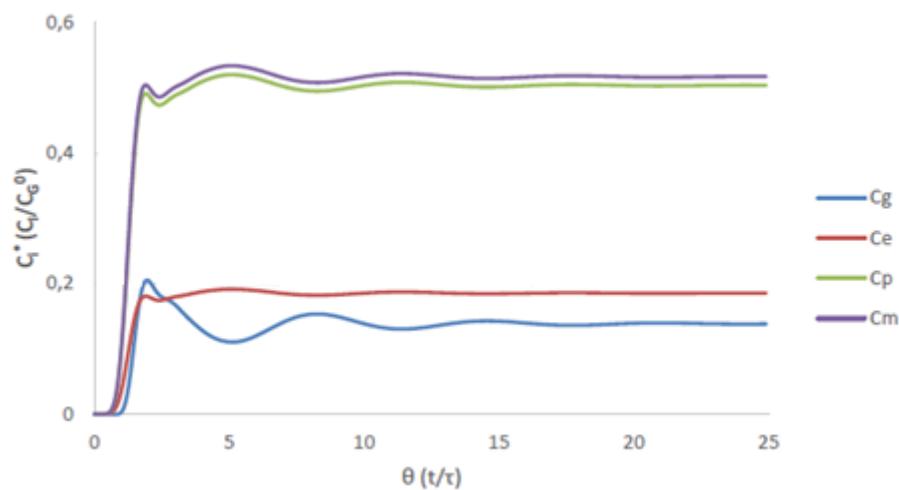


Figura 61 - Simulação das operações reativas em reator de leito gotejante em regime transitório. Evolução da concentração para a reação de hidrogenólise. Condições: $G = 0,1 \text{ kg/m}^2\text{s}$, $d_{\text{cat}} = 4,65\text{mm}$, $\varepsilon = 0,33$, $T = 180 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 70\text{bar}$, $C_{\text{NaOH}} = 4 \text{ g L}^{-1}$ e Catalisador Ru(4%)/C.

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Diante dos resultados apresentados no capítulo 3, verifica-se que a hidrogenólise do glicerol em reatores de leito gotejante é tecnicamente viável para a produção de etilenoglicol, 1,2-propanodiol e metano. Os resultados da simulação indicam conversões de 86% do glicerol, rendimento de 38% e seletividade de 20% para o etilenoglicol ($\text{Ru}(3\%) \text{Ca}(5\%)/\text{C}$) e conversão de 95% com rendimento de 58% e seletividade de 42% em 1,2-propandiol ($\text{Ru}(4\%)/\text{C}$).

Seria oportuno a condução desta reação em um sistema piloto real a fim de confirmar os resultados obtidos pelo modelo. Em caso de resultado positivo, uma análise econômica é necessária a fim de implementar esse processo produtivo na indústria.

Tecnicamente, pôde-se verificar que os efeitos de transferência de massa que reduzem a eficiência do processo podem ser atenuados com a seleção e projeto adequado do catalisador e condições operacionais. Vazões elevadas como demonstrado nas Tabelas 32 e 38 podem reduzir substancialmente a resistência à transferência de massa externa pelo aumento da turbulência reduzindo a camada limite de concentração na superfície externa do catalisador, porém reduzem substancialmente o tempo de contato entre os reagentes e o leito catalítico reduzindo as conversões.

De maneira similar, a redução da partícula do catalisador diminui a resistência à transferência de massa interna pela redução do poro do catalisador e pelo aumento da razão área/volume (ver Tabelas 34 e 41), mas aumentam também o grau de empacotamento do leito.

Nas seções 3.5.4 e 3.6.4 o estudo do sistema transiente indica que sua resposta a alterações na entrada é rápida uma vez que é necessário pouco tempo para o reator retornar ao período de estabilidade.

Como consideração futura, tem-se que o comportamento do parâmetro molhabilidade do leito não é determinístico e constante com o tempo, mas sim dinâmico e varia aleatoriamente. Dessa forma, para uma representação mais realística do sistema em questão a introdução de um fator de aleatoriedade uma vez que há um componente randômico no sistema em questão. Em outras palavras, um modelo puramente determinístico não representa totalmente a situação física em análise. Um modelo híbrido com parte determinística e parte aleatória é o mais indicado em virtude deste fator apontado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANP, Produção Nacional de Biodiesel Puro B100 – Referência: Superintendência de Planejamento e Pesquisa. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/doc/dados_estatisticos/Producao_de_biodiesel_m3.xls>. Acesso em: 01 de abril de 2015.

ANP, Biodiesel – Referência: Julho de 2015. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel.asp>>. Acesso em: 01 de abril de 2015.

BAUSSARON, L.; JULCOUR-LEBIGUE, C.; BOYER, C.; WILHELM, A.M.; DELMAS, H., Effect of partial wetting on liquid/solid mass transfer in trickle bed reactors, *Chemical Engineering Science*, vol.: 62, pag.: 7020-7025, December 2007.

BUFHAM, B. A., and RATHOR, M. N., The influence of viscosity on axial mixing in trickle flow in packed beds, *Trans IChemE*, vol.: 56, pag.: 266 a 273, 1978.

BURGHARDT, A.; BARTELMUS, G.; JAROSZYNSKI, M., KOLODZIEJ, A., Hydrodynamics and mass transfer in a three-phase fixed-bed reactor with concurrent gas–liquid downflow. *Chemical Engineering Journal* vol.: 58, pag.: 83–99, 1995.

BURGHARDT, A.; KOLODZIEJ, A.; JAROSZYNSKI, M., Experimental studies of liquid–solid wetting efficiency in trickle bed cocurrent reactors, *Chemical Engineering and Processing* vol.: 18, pag.: 35–49, 1990.

DANCKWERTS, P. V. Continuous flow systems. Distribution of residence time. *Chemical Engineering Science*, v.2, n.1, p.1-13, 1953.

DANCKWORTH, D. C. e SUNDARESAN, S. *AIChE Journal*, v. 35, p. 1283-1292, 1989.

EBACH, E. A.; WHITE, R. R., Mixing of fluids flowing through beds of packed solids. *AIChE*, pag.: 161 a 169, 1958.

EL-HISNAWI, A.A.; DUDUKOVIC, M.P.; MILLS, P.L., Trickle-bed reactors: dynamic tracer tests, reaction studies, and modeling of reactor performance. *ACS Symposium Series*, vol.: 196, pag.: 421–440, 1982.

FENG, J.; HAIYAN F.; JINBO, W.; RUIXIANG L.; HUA, C.; XIANJUN, L., Hydrogenolysis of glycerol to glycols over ruthenium catalysts: Effect of support and catalyst reduction temperature, *Catalysis Communications*, October 2007.

ILIUȚA, I. e THYRION, F. C. Flow regimes, liquid holdups and two-phase pressure drop for two-phase cocurrent downflow and upflow through packed beds: air/Newtonian and non-Newtonian liquid systems. *Chemical Engineering Science*, v.52, p.4045-4053, 1997a.

KIATSIMKUL, Y.; MIYAZAWA, T.; KUNIMORI, M.; TOMISHIGE, K., Highly active metal–acid bifunctional catalyst system for hydrogenolysis of glycerol under mild reaction conditions, *Catalysis Communications*, March 2005.

KOBAYASHI, S.; KUSHIYAMA, S.; KIDA, Y., WAKAO, N., Flow Characteristics and axial liquid dispersion of two phase downflow in packed columns, *Kag Kog*, vol.: 5, pag.: 256-262, 1979.

LAN, M.; DEHUA, H.; ZHAPING, L., Promoting effect of rhenium on catalytic performance of Ru catalysts in hydrogenolysis of glycerol to propanediol, *Catalysis Communications*, January 2008.

LANGE, R.; SCHUBERT, M.; DIETRICH, W.; GRÜNEWALD, M., Unsteady-state operation of trickle-bed reactors, *Chemical Engineering Science*, vol.: 59, pag.: 5355 a 5361, november 2004.

LILES A. W. and GEANKOPLIS, G. J., Axial diffusion of liquids in packed beds and end effects, *AIChE*, pag.: 591 a 595, 1960.

MARIS, E. P.; DAVIS, R. J., Hydrogenolysis of glycerol over carbon-supported Ru and Pt catalysts, *Journal of Catalysis*, p. 328-337, 2007.

MEDEROS, F. S.; ANCHEYTA, J.; CHEN, J., Review on criteria to ensure ideal behaviors in trickle-bed reactors, *Applied Catalysis A: General*, Vol 355, Pag.: 1-19, 2009.

MIYAZAWA, T.; KOSO, S.; KUNIMORI, K.; TOMISHIGE, K., Development of a Ru/C catalyst for glycerol hydrogenolysis in combination with an ion-exchange resin, *Applied Catalysis*, December 2006.

MIYAZAWA, T.; KOSO, S.; KUNIMORI, K.; TOMISHIGE, K., Glycerol conversion in the aqueous solution under hydrogen over Ru/C + an ion-exchange resin and its reaction mechanism, *Journal of Catalysis*, March 2006.

MOHANPRASAD, A. D.; PIM-AHN, K.; SUTTERLIN W. R.; GALEN J. S., Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol, *Applied Catalysis A: General*, p. 225-231, 2005.

PERRY, R. H. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 3^a ed. McGraw-Hill, New York, USA. 1980.

PIRONTI, F., MIZRAHI, D., ACOSTA, A. e GONZÁLEZ-MENDIZABAL, D. Liquid-solid wetting factor in trickle-bed reactors: its determination by a physical method. *Chemical Engineering Science*, v. 54, p. 3793-3800, 1999.

RAJESH, V., KUMAR, P., AJAY, K., Selective hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol by using Cu:Zn:Cr:Zr mixed metal oxides catalyst, *Applied Catalysis A: General*, vol. 477 pag.: 147 a 156.

RUZICKA M.C., On dimensionless numbers, Chemical Engineering Research and Design, vol. 86 pag.: 835–868.

SAKORNWIMON, W.; AND SYLVESTER N. D., Effectiveness Factors for Partially Wetted Catalysts in Trickle-Bed Reactors, *Ind. Eng. Chem. Process*, vol.: 21, pag.: 16, 1982.

SCHWIDDER, S.; SCHNITZLEIN, K., A new model for the design and analysis of trickle bed reactors, *Chemical Engineering Journal*, Vol 207–208, Pag.: 758-765, October 2012.

SEBRAE, Biodiesel – Referência: Julho de 2008. Disponível em: <www.biodiesel.gov.br/docs/Cartilha_Sebrae.pdf>. Acesso em: 25 de Agosto de 2009.

SPECCHIA, V. e BALDI, G. Pressure drop and liquid holdup for two-phase cocurrent flow in packed beds. *Chemical Engineering Science*, v.32, p.515, 1977.

SPEDDING, P.L.; SPENCER, R.M., Simulation of packing density and liquid flow in fixed beds, *Comput. Chem. Eng.* Vol.: 19, Pag.: 43–73, 1995.

TUREK, F., LANGE, R. e BUSCH, A. *Chemical Technik*, v.31, p.232, 1979.

WANG, K.; HAWLEY, M.C.; DEATHOS, S.J., Conversion of Glycerol to 1,3-Propanediol via Selective Dehydroxylation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003, 42, 2913-2923.

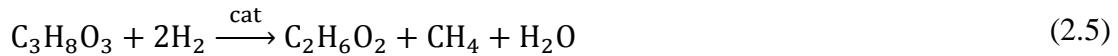
WANG, K.; HAWLEY, M.C.; FURNEY, T.D., Mechanism Study of Sugar and Sugar Alcohol Hydrogenolysis Using 1,3-Diol Model Compounds. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, 3766-3770, 1995.

WILKE, C. R. e CHANG, P. *AIChE Journal*, v.1, p.264-270, 1955.

ZHOU, Z., LI X., ZENG T., HONG W., CHENG Z., YUAN W., Kinetics of Hydrogenolysis of Glycerol to Propylene Glycol over Cu-ZnO-Al₂O₃ Catalysts, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, vol. 18(3) pag.: 384 s 390 (2010)

APÊNDICE A - PROCEDIMENTO DETALHADO DE CÁLCULO DA ENTALPIA, ENTROPIA, ENERGIA LIVRE DE GIBBS E DA CONSTANTE DE EQUILÍBRIO PARA AS REAÇÕES EM ESTUDO

Para a reação de produção etilenoglicol a equação química global é:



$$\Delta H_{fG}^\circ = -669,6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta H_{fH_2}^\circ = 0$$

$$\Delta H_{fEG}^\circ = -454,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta H_{fMet}^\circ = -74,52 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta H_{fH_2O}^\circ = -285,83 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta H_R^\circ = \sum_{i=1}^N v_i \Delta H_{fi}^\circ = (\Delta H_{fEG}^\circ + \Delta H_{fMet}^\circ + \Delta H_{fH_2O}^\circ) - (2\Delta H_{fH_2}^\circ + \Delta H_{fG}^\circ)$$

$$\Delta H_R^\circ = 145,55 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$S_G^\circ = 206,3 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$$

$$S_{H_2}^\circ = 130,68 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$$

$$S_{Met}^\circ = 186,26 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$$

$$S_{H_2O}^{\circ} = 69,91 \frac{J}{K \cdot mol}$$

$$\Delta S_R^{\circ} = \sum_{i=1}^N v_i S_i^{\circ} = (S_{EG}^{\circ} + S_{Met}^{\circ} + S_{H_2O}^{\circ}) - (2S_{H_2}^{\circ} + S_G^{\circ})$$

$$\Delta S_R^{\circ} = -44,59 \frac{J}{K \cdot mol}$$

$$\Delta G_R^{\circ} = \Delta H_R^{\circ} - T\Delta S_R^{\circ} = -132,26 \frac{kJ}{mol}$$

$$\ln(K) = \frac{-\Delta G_R^{\circ}}{RT}$$

$$K = 1,53 \times 10^{23}$$

Para a reação de produção 1,2-Propanodiol a equação química global:



$$S_{1,2PD}^{\circ} = 186,6 \frac{J}{K \cdot mol}$$

$$\Delta H_{f1,2PD}^{\circ} = -501,0 \frac{kJ}{mol}$$

$$\Delta H_R^{\circ} = -71,03 \frac{kJ}{mol}$$

$$\Delta S_R^{\circ} = -80,47 \frac{J}{K \cdot mol}$$

$$\Delta G_R^{\circ} = -47,05 \frac{kJ}{mol}$$

$$K = 1,77 \times 10^8$$

APÊNDICE B – PROCEDIMENTO DETALHADO PARA A MODELAGEM MATEMÁTICA DAS TAXAS DE REAÇÃO

Desmembrando-se o mecanismo global em etapas (Figura 4.1.1), temos que a taxa de adsorção do Glicerol é diretamente proporcional à concentração de Glicerol e de sítios vazios e inversamente proporcional à concentração de Glicerol adsorvido, em outras palavras:

$$r_{AG} = k_{AG} C_G C_V - k_{-AG} C_{GS}$$

Logo,

$$r_{AG} = k_{AG} \left(C_G C_V - \frac{C_{GS}}{K_G} \right) \quad (9)$$

Para a reação na superfície, temos que ela é diretamente proporcional à concentração de hidrogênio e também a de Glicerol adsorvido. Como há três rotas de consumo, há consequentemente três leis de velocidade.

$$r_{AG} = k_{1,2PD} C_{GS} C_{H_2} + k_{EG} C_{GS} C_{H_2} + k_M C_{GS} C_{H_2} \quad (10)$$

Para a dessorção, temos que a mesma é diretamente proporcional à concentração dos respectivos produtos adsorvidos na superfície ponderados pelas suas constantes cinética de dessorção e inversamente proporcional às concentrações dos respectivos produtos no meio e de sítios vazios ponderados pela constante inversa de dessorção.

$$r_{D1,2PD} = k_{D1,2PD} C_{1,2PD,S} - k_{-D1,2PD} C_{1,2PD} C_V$$

$$r_{DEG} = k_{DEG} C_{EG,S} - k_{-DEG} C_{EG} C_V$$

$$r_{DM} = k_{DM} C_{M,S} - k_{-DM} C_M C_V$$

Reorganizando as três equações:

$$r_{D1,2PD} = k_{D1,2PD}(C_{1,2PD,s} - K_{1,2PD}C_{1,2PD}C_v) \quad (11)$$

$$r_{DEG} = k_{DEG}(C_{EG,s} - K_{EG}C_{EG}C_v) \quad (12)$$

$$r_{DM} = k_{DM}(C_{M,s} - K_M C_M C_v) \quad (13)$$

Efetuando-se um balanço dos sítios:

$$C_t = C_v + C_{M,s} + C_{1,2PD,s} + C_{G,s} + C_{E,s} \quad (14)$$

Para a resolução do problema, devemos definir a etapa controladora do sistema.

Nesta modelagem, ela foi definida como sendo a reação na superfície. Essa escolha é natural uma vez que em torno de 75% das reações catalíticas são controladas pela reação na superfície. Sendo assim, é natural a escolha da mesma e observa-se o ajuste dos pontos ao modelo como consequência dessa hipótese:

$$\frac{r_{AG}}{k_{AG}} = \frac{r_{D1,2PD}}{k_{D1,2PD}} = \frac{r_{DEG}}{k_{DEG}} = \frac{r_{DM}}{k_{DM}} = 0$$

Desta forma é necessário determinar as concentrações das moléculas na superfície do catalisador:

$$C_{G,s} = K_G C_G C_v \quad (15)$$

$$C_{1,2PD,s} = K_{1,2PD} C_{1,2PD} C_v \quad (16)$$

$$C_{EG,s} = K_{EG} C_{EG} C_v \quad (17)$$

$$C_{M,s} = K_M C_M C_v \quad (18)$$

Substituindo as Equações 15, 16, 17, 18 na Equação 14, e rearranjando os termos encontra-se:

$$C_v = \frac{C_t}{1 + K_G C_G + K_{1,2PD} C_{1,2PD} + K_{EG} C_{EG} + K_M C_M} \quad (19)$$

Substituindo a Equação 19 na Equação 15:

$$C_{G,s} = \frac{K_G C_t C_G}{1 + K_G C_G + K_{1,2PD} C_{1,2PD} + K_{EG} C_{EG} + K_M C_M} \quad (20)$$

Por fim, substituindo a Equação 20 na Equação 10 e agrupando os termos tem-se:

$$r_G = \frac{k_G K_G C_t C_{H_2} C_G}{1 + K_G C_G + K_{1,2PD} C_{1,2PD} + K_{EG} C_{EG} + K_M C_M} \quad (21)$$

Como a concentração total de sítios e a concentração de hidrogênio é mantida constante durante a reação de hidrogenólise, pode se englobar todas as constantes em pseudo-constantes:

$$r_G = \frac{(k_1' + k_2' + k_3') C_G}{(1 + K_{AG} C_G + K_{AP} C_P + K_{AE} C_E + K_{AM} C_M)} \quad (22)$$

APÊNDICE C - PROCEDIMENTO DETALHADO PARA A DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DO MODELO CINÉTICO

Para a determinação dos parâmetros do modelo cinético recorreu-se ao método dos mínimos quadrados para um modelo não linear (regressão não linear). A princípio elabora-se uma função objetivo em que se somam os quadrados das diferenças entre os valores experimentais e os do modelo dado pelas equações 23 a 26. Ou seja:

$$Fo =$$

$$\sum_{i=0}^4 \left(-\frac{dC_G}{dt} \Big|_{t=i} - \frac{(k_1' + k_2' + k_3') C_{Gi}}{(1 + K_{AG} C_{Gi} + K_{DP} C_{Pi} + K_{DE} C_{Ei} + K_{DM} C_{Mi})} \right)^2 +$$

$$\sum_{i=0}^4 \left(\frac{dC_P}{dt} \Big|_{t=i} - \frac{k_1' C_{Gi}}{(1 + K_{AG} C_{Gi} + K_{DP} C_{Pi} + K_{DE} C_{Ei} + K_{DM} C_{Mi})} \right)^2 +$$

$$\sum_{i=0}^4 \left(\frac{dC_M}{dt} \Big|_{t=i} - \frac{k_2' C_{Gi}}{(1 + K_{AG} C_{Gi} + K_{DP} C_{Pi} + K_{DE} C_{Ei} + K_{DM} C_{Mi})} \right)^2 +$$

$$\sum_{i=0}^4 \left(\frac{dC_E}{dt} \Big|_{t=i} - \frac{k_3' C_{Gi}}{(1 + K_{AG} C_{Gi} + K_{DP} C_{Pi} + K_{DE} C_{Ei} + K_{DM} C_{Mi})} \right)^2$$

As derivadas correspondem aos valores experimentais. Elas podem ser determinadas usando as curvas $C(t)$ determinadas pelos processos experimentais realizados anteriormente. Como não se conhece as formas das curvas, devem-se usar métodos numéricos para a obtenção das derivadas e consequentemente dos valores experimentais da função objetivo. Na notação usada na função objetivo acima, i é o tempo em horas. Ou seja, i tem os valores de 0, 1, 2, 3 e 4h. Para as determinações das derivadas usaram-se as equações 30, 31 e 32:

Ponto 0:

$$\frac{dC_j}{dt} \Big|_{t=0} \approx \frac{-3C_{0,j} + 4C_{1,j} - C_{2,j}}{2\Delta t} \quad (23)$$

Pontos internos:

$$\left. \frac{dC_j}{dt} \right|_{t=i} \approx \frac{C_{i+1,j} - C_{i-1,j}}{2\Delta t} \quad (24)$$

Ponto 4:

$$\left. \frac{dC_j}{dt} \right|_{t=4} \approx \frac{C_{2,j} - 4C_{3,j} + 3C_{4,j}}{2\Delta t} \quad (25)$$

Na qual j representa o componente e i o tempo. Com os valores das derivadas determinadas deve-se minimizar a função objetivo. O método usado para isso é dado pela Equação matricial (1) abaixo:

$$K^{k+1} = (J^{(k)} \cdot J^{(k)})^{-1} J^{(k)} \cdot Y^{(k)}$$

Em que K é vetor dos parâmetros do modelo, J é a matriz Jacobiana da função vetorial do modelo e Y é o vetor dado pela diferença entre o valor experimental (derivadas) menos o valor obtido pelo modelo na interação k .

A função vetorial do modelo é dada pelo lado direito das equações 23 a 26.

$$f(k_1, k_2, k_3, K_{AG}, K_{DP}, K_{DE}, K_{DM}) = \left\{ \begin{array}{l} \frac{(k_1 + k_2 + k_3)C_{G0}}{(1 + K_{AG}C_{G0} + K_{DP}C_{P0} + K_{DE}C_{E0} + K_{DM}C_{M0})}, \dots, \frac{(k_1 + k_2 + k_3)C_{G4}}{(1 + K_{AG}C_{G4} + K_{DP}C_{P4} + K_{DE}C_{E4} + K_{DM}C_{M4})}, \\ \frac{k_1 C_{G0}}{(1 + K_{AG}C_{G0} + K_{DP}C_{P0} + K_{DE}C_{E0} + K_{DM}C_{M0})}, \dots, \frac{k_1 C_{G4}}{(1 + K_{AG}C_{G4} + K_{DP}C_{P4} + K_{DE}C_{E4} + K_{DM}C_{M4})}, \\ \frac{k_2 C_{G0}}{(1 + K_{AG}C_{G0} + K_{DP}C_{P0} + K_{DE}C_{E0} + K_{DM}C_{M0})}, \dots, \frac{k_2 C_{G4}}{(1 + K_{AG}C_{G4} + K_{DP}C_{P4} + K_{DE}C_{E4} + K_{DM}C_{M4})}, \\ \frac{k_3 C_{G0}}{(1 + K_{AG}C_{G0} + K_{DP}C_{P0} + K_{DE}C_{E0} + K_{DM}C_{M0})}, \dots, \frac{k_3 C_{G4}}{(1 + K_{AG}C_{G4} + K_{DP}C_{P4} + K_{DE}C_{E4} + K_{DM}C_{M4})} \end{array} \right\}$$

$$Y_{nx1}^{(k)} = \begin{bmatrix} Y_1 - f_1^k \\ \dots \\ \dots \\ \dots \\ Y_n - f_n^k \end{bmatrix}$$

Logo, a matriz Jacobiana é determinada usando-se a função vetorial f descrita acima, com um valor inicial definido pelo usuário sendo determinado os parâmetros do modelo. Para resultados mais refinados, deve-se usar mais interações.

APÊNDICE D - PROCEDIMENTO DETALHADO PARA MODELAGEM DO REATOR DE LEITO GOTEJANTE

Como exemplo, foi feito a dedução para o glicerol, os produtos podem ser demonstrados de maneira inteiramente análoga.

$$\left[N_G^D \Big|_x - N_G^D \Big|_{x+\Delta x} \right] S + \left[N_G^C \Big|_x - N_G^C \Big|_{x+\Delta x} \right] S - (1 - \varepsilon) \cdot \rho_{cat} \eta r_G \Delta V = h_L \Delta V \frac{\Delta C_G}{\Delta t} \quad (26)$$

÷ $S \Delta x$

$$\frac{\left[N_G^D \Big|_x - N_G^D \Big|_{x+\Delta x} \right]}{\Delta x} + \frac{\left[N_G^C \Big|_x - N_G^C \Big|_{x+\Delta x} \right]}{\Delta x} - (1 - \varepsilon) \cdot \rho_{cat} \eta r_G = h_L \frac{\Delta C_G}{\Delta t} \quad (27)$$

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0, \Delta t \rightarrow 0} \left[\frac{\left[N_G^D \Big|_x - N_G^D \Big|_{x+\Delta x} \right]}{\Delta x} + \frac{\left[N_G^C \Big|_x - N_G^C \Big|_{x+\Delta x} \right]}{\Delta x} - (1 - \varepsilon) \cdot \rho_{cat} \eta r_G \right. \\ \left. = h_L \frac{\Delta C_G}{\Delta t} \right] \quad (28)$$

$$-\frac{\partial N_G^D}{\partial x} - \frac{\partial N_G^C}{\partial x} - (1 - \varepsilon) \cdot \rho_{cat} \eta r_G = h_L \frac{\partial C_G}{\partial t} \quad (29)$$

Com

$$N_G^D = -D_e \frac{\partial C_G}{\partial x} \quad (30)$$

$$N_G^C = -u C_G \quad (31)$$

Inserindo as equações 30 e 31 na equação 29 temos:

$$\frac{\partial^2 C_G}{\partial x^2} - \frac{\partial C_G}{\partial x} - (1 - \varepsilon) \cdot \rho_{\text{cat}} \eta r_G = h_L \frac{\partial C_G}{\partial t} \quad (32)$$

Inserindo a equação 22 na equação 32 temos:

$$D_e \frac{\partial^2 C_G}{\partial x^2} - u \frac{\partial C_G}{\partial x} - \frac{(1 - \varepsilon) \cdot \rho_{\text{cat}} \eta k_G C_G}{1 + K_G C_G + K_E C_E + K_P C_P + K_M C_M} = h_L \frac{\partial C_G}{\partial t} \quad (33)$$

Para adimensionalizar a equação foi feito:

$$C_i^* = \frac{C_i}{C_G^0} \quad (33)$$

$$\partial C_i = C_G^0 \partial C_i^* \quad (34)$$

$$z = \frac{x}{L} \quad (35)$$

$$\partial x = L \partial z \quad (36)$$

$$\theta = \frac{t}{\tau} \quad (37)$$

$$\partial t = \tau \partial \theta \quad (38)$$

Substituindo as equações 33 a 38 na 33 temos:

$$\frac{\partial^2 C_G^*}{\partial z^2} - \frac{C_G^0 u}{L} \frac{\partial C_G^*}{\partial z} - \frac{(1 - \varepsilon) \cdot \rho_{\text{cat}} \eta C_G^0 k_G C_G^*}{1 + C_G^0 (K_G C_G^* + K_E C_E^* + K_P C_P^* + K_M C_M^*)} = \frac{h_L C_G^0 u}{L} \frac{\partial C_G^*}{\partial \theta} \quad (39)$$

Arrumando:

$$\frac{D_e}{L_u} \frac{\partial^2 C_G^*}{\partial z^2} - \frac{\partial C_G^*}{\partial z} - \frac{(1 - \varepsilon) \cdot \rho_{cat} \tau \eta k_G C_G^*}{1 + C_G^0 (K_G C_G^* + K_E C_E^* + K_P C_P^* + K_M C_M^*)} = h_L \frac{\partial C_G^*}{\partial \theta} \quad (39)$$

Com

$$Da_G = \frac{(1 - \varepsilon) \cdot \rho_{cat} \tau \eta k_G}{1 + C_G^0 (K_G C_G^* + K_E C_E^* + K_P C_P^* + K_M C_M^*)} \quad (40)$$

$$\frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C_G^*}{\partial z^2} - \frac{\partial C_G^*}{\partial z} - Da_G C_G^* = h_L \frac{\partial C_G^*}{\partial \theta} \quad (41)$$

Fazendo o mesmo procedimento para os produtos, observando apenas a alteração da taxa de reação, temos:

$$\frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C_E^*}{\partial z^2} - \frac{\partial C_E^*}{\partial z} + Da_E C_E^* = h_L \frac{\partial C_E^*}{\partial \theta} \quad (41)$$

$$\frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C_P^*}{\partial z^2} - \frac{\partial C_P^*}{\partial z} + Da_P C_P^* = h_L \frac{\partial C_P^*}{\partial \theta} \quad (42)$$

$$\frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C_M^*}{\partial z^2} - \frac{\partial C_M^*}{\partial z} + Da_M C_M^* = h_L \frac{\partial C_M^*}{\partial \theta} \quad (43)$$

APÊNDICE E – ROTINA DO MATLAB USADA PARA A SIMULAÇÃO DA LEI DE VELOCIDADE PARA A MAXIMIZAÇÃO DA PRODUÇÃO DE ETILENOGLICOL

```
function pdex4
```

```
m = 0;
```

```

x = [0:0.01:1];
t = [0:0.1:10];
sol = pdepe(m,@pdex4pde,@pdex4ic,@pdex4bc,x,t);
u1 = sol(:,:,1); % Concentração de Glicerol variável dependente do
espaço e tempo.
u2 = sol(:,:,2); % Concentração de Propanodiol variável dependente do
espaço e tempo.
u3 = sol(:,:,3); % Concentração de metano variável dependente do espaço
e tempo.
u4 = sol(:,:,4); % Concentração de Etilenoglicol variável dependente do
espaço e tempo.

csvwrite('Cg.csv',u1)
csvwrite('Cp.csv',u2)
csvwrite('Cm.csv',u3)
csvwrite('Ce.csv',u4)

% -----
function [c,f,s] = pdex4pde(x,t,u,DuDx)

Pe = 103; %Número de Peclet
hl = 0.383; %Retenção Líquida
n = 0.443;%Fator de efetividade
tr = 200; %Tempo de Residência

e = 0.33; %Porosidade do leito
dcat = 1100; %Densidade do Catalisador
Cg0 = 1000;%Concentração inicial do glicerol

c = [hl; hl; hl; hl];
f = [(1/Pe); (1/Pe); (1/Pe); (1/Pe)] .* DuDx;

kg = 0.034; %Constante de velocidade do glicerol
kp = 0.006; %Constante de velocidade do 1,2 - PD

```

```

km = 0.045; %Constante de velocidade do Metano
ke = 0.013; %Constante de velocidade do EG

Kg = 0.727; %Constante de adsorção do glicerol
Kp = 0.000; %Constante de adsorção do 1,2 - PD
Km = 0.000; %Constante de adsorção do Metano
Ke = 6.795; %Constante de adsorção do EG

Cg = u(1);
Cp = u(2);
Cm = u(3);
Ce = u(4);

Dag = (1-e)*dcat*tr*n*kg/ (1+Cg0* (Kg*Cg+Kp*Cp+Km*Cm+Ke*Ce) )
Dap = (1-e)*dcat*tr*n*kp/ (1+Cg0* (Kg*Cg+Kp*Cp+Km*Cm+Ke*Ce) );
Dam = (1-e)*dcat*tr*n*km/ (1+Cg0* (Kg*Cg+Kp*Cp+Km*Cm+Ke*Ce) );
Dae = (1-e)*dcat*tr*n*ke/ (1+Cg0* (Kg*Cg+Kp*Cp+Km*Cm+Ke*Ce) );

s = [-1; -1; -1; -1] .* DuDx+[-Dag*Cg; Dap*Cg; Dam*Cg; Dae*Cg];
% -----
function u0 = pdex4ic(x); %Condições iniciais (reator vazio sem
reagentes)
u0 = [0; 0; 0; 0];
% -----
function [pl,ql,pr,qr] = pdex4bc(xl,ul,xr,ur,t) %Condições de contorno
de Danckwerts
Pe = 103;
pl = [ul(1)-1; ul(2); ul(3); ul(4)];
ql = [-1/Pe; -1/Pe; -1/Pe; -1/Pe];
pr = [0; 0; 0; 0];
qr = [1; 1; 1; 1];

```


APÊNDICE F – ROTINA DO MATLAB USADA PARA A SIMULAÇÃO DA LEI DE VELOCIDADE PARA A MAXIMIZAÇÃO DA PRODUÇÃO DE 1,2-PROPANODIOL

```

function pdex4

m = 0;

x = [0:0.01:1];
t = [0:0.1:10];

sol = pdepe (m,@pdex4pde,@pdex4ic,@pdex4bc,x,t);

u1 = sol(:,:,1); % Concentração de Glicerol variável dependente do espaço e tempo.

u2 = sol(:,:,2); % Concentração de Propanodiol variável dependente do espaço e tempo.

u3 = sol(:,:,3); % Concentração de metano variável dependente do espaço e tempo.

u4 = sol(:,:,4); % Concentração de Etilenoglicol variável dependente do espaço e tempo.

csvwrite('Cg.csv',u1)
csvwrite('Cp.csv',u2)
csvwrite('Cm.csv',u3)
csvwrite('Ce.csv',u4)

% -----
function [c,f,s] = pdex4pde(x,t,u,DuDx)

Pe = 103; % Número de Peclet
hl = 0.383; % Retenção Líquida
n = 0.340; % Fator de efetividade
tr = 200; % Tempo de Residência

e = 0.33; % Porosidade do leito
dcat = 1100; % Densidade do Catalisador
Cg0 = 1000; % Concentração inicial do glicerol

```

```

c = [hl; hl; hl; hl];

f = [(1/Pe); (1/Pe); (1/Pe); (1/Pe)] .* DuDx;

kg = 0.065; %Constante de velocidade do glicerol
kp = 0.038; %Constante de velocidade do 1,2 - PD
km = 0.039; %Constante de velocidade do Metano
ke = 0.014; %Constante de velocidade do EG

Kg = 1.325; %Constante de adsorção do glicerol
Kp = 0.904; %Constante de adsorção do 1,2 - PD
Km = 0.291; %Constante de adsorção do Metano
Ke = 5.183; %Constante de adsorção do EG

Cg = u(1);
Cp = u(2);
Cm = u(3);
Ce = u(4);

Dag = (1-e)*dcat*tr*n*kg/(1+Cg0*(Kg*Cg+Kp*Cp+Km*Cm+Ke*Ce));
Dap = (1-e)*dcat*tr*n*kp/(1+Cg0*(Kg*Cg+Kp*Cp+Km*Cm+Ke*Ce));
Dam = (1-e)*dcat*tr*n*km/(1+Cg0*(Kg*Cg+Kp*Cp+Km*Cm+Ke*Ce));
Dae = (1-e)*dcat*tr*n*ke/(1+Cg0*(Kg*Cg+Kp*Cp+Km*Cm+Ke*Ce));

s = [-1; -1; -1; -1] .* DuDx+[-Dag*Cg; Dap*Cg; Dam*Cg; Dae*Cg];
% ----

function u0 = pdex4ic(x); %Condições iniciais (reator vazio sem
reagentes)
u0 = [0; 0; 0; 0];
% ----

function [pl,ql,pr,qr] = pdex4bc(xl,ul,xr,ur,t) %Condições de
contorno de Danckwerts

```

```
Pe = 103;  
pl = [ul(1)-1; ul(2); ul(3); ul(4)];  
ql = [-1/Pe; -1/Pe; -1/Pe; -1/Pe];  
pr = [0; 0; 0; 0];  
qr = [1; 1; 1; 1];
```