

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Nº 085

P

P

E

Q



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**MODELAGEM E VALIDAÇÃO DO PROCESSO
CONTÍNUO DE PRODUÇÃO DE POLÍOIS EM
REATOR DE LEITO GOTEJANTE**

Ana Cássia da Silva Cabral

Recife/PE

Julho/2006

Ana Cássia da Silva Cabral

**MODELAGEM E VALIDAÇÃO DO PROCESSO CONTÍNUO
DE PRODUÇÃO DE POLIÓIS EM REATOR DE LEITO
GOTEJANTE**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos

Linha de Pesquisa: Reatores Químicos e Catálise.

Orientadores: Prof. Dr. Cesar Augusto Moraes de Abreu

Profª. Dra. Laisse C. Albuquerque Maranhão

Recife/PE

Departamento de Engenharia Química da UFPE

Julho/2006

C117m

Cabral, Ana Cássia da Silva.

Modelagem e validação do processo contínuo de produção de polióis em reator de leito gotejante. – Recife: O Autor, 2006.
xviii, 119 folhas. : il. ; fig., tabs.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco.
CTG. Engenharia Química, 2006.

Inclui bibliografia.

1. Engenharia química. 2. Sacarídeos - Hidrogenação. 3. Reator de leito gotejante. 4. Produção de Polióis – Modelagem e validação. I. Título.

660.2 CDD (22.ed.)

UFPE
BCTG/2006-88

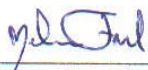
Dissertação de Mestrado apresentada e aprovada em 28 de Julho de 2006 pela banca examinadora constituída pelos professores:



Prof. Dr. Cesar Augusto Moraes de Abreu
Departamento de Engenharia Química – UFPE



Prof.^{ta}. Dr.^a. Laísse Carvalho Albuquerque Maranhão
Departamento de Engenharia Química – UFPE



Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho
Departamento de Engenharia Química – UFPE



Prof. Dr. João Alexandre Ferreira da Rocha Pereira
Faculdade de Engenharia Química – Sistemas de Processos Químicos e Informática – UNICAMP

Dedico este trabalho a minha filha Ana Beatriz, que esteve em meu ventre durante os últimos meses da realização dos experimentos e hoje ela é a maior alegria da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por toda força, paciência, coragem e saúde para que eu pudesse concluir mais uma etapa da minha vida.

Aos meus pais José Moreira e Aparecida da Silva pelo esforço, dedicação e ajuda nos momentos difíceis do trabalho e da vida.

Agradeço a meu marido Josenilson Pereira pelo apoio, incentivo, carinho e compreensão em todas as fases do trabalho e da vida.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Departamento de Engenharia Química da UFPE, pela oportunidade de realizar essa pesquisa com toda a estrutura disponível e a todos os professores do Programa.

Aos Professores e orientadores Cesar Abreu e Laísse Maranhão pela atenção, confiança, dedicação, compreensão, amizade e profissionalismo aplicados neste trabalho.

Ao Professor Nelson Medeiros, pela ajuda e pelos conselhos durante a realização deste trabalho.

Ao Professor Augusto Knoechelmann pelas sugestões e simpatia.

Ao Professor Henrique Baudel pelos conselhos e amizade.

Ao Professor Jornandes Dias pelo apoio e incentivo.

Aos colegas, alunos de mestrado e de doutorado, que sempre me ajudaram com sugestões, críticas, conselhos e que até deram força, literalmente, na realização deste trabalho: Douglas Santos, Adair Pacífico, Renato Teles, Waldomiro Bezerra, Marco Antônio, Sidney Oliveira, Tatiana Oliveira, Lourdes, Ana Fabricia, Valdério, Suênia Santos e Arnóbio Caneca.

Às minhas amigas Solange Vasconcelos e Daniela Hopper pelo incentivo e amizade sempre presentes.

A Fernando, Manoel, Édson (Bira), Carlos, Marcos, Edvan, Flávio, Jeferson e Dona Dora, que contribuíram de forma valorosa no desenvolvimento do trabalho.

A todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para realização desse trabalho.

Ao Laboratório do Grupo de Tecnologia Mineral do Departamento de Engenharia de Minas da UFPE, representado por Marcelo Gomes pela ajuda na realização da análise granulométrica.

Ao Laboratório de Carvão Ativado da Universidade Federal da Paraíba (UFPB), representado pelo Professor Emerson Jaguaribe e pela pesquisadora Luciana Medeiros pela realização das análises superficiais do carvão ativado.

Ao LAMSA – Laboratório de Análises Minerais de Solos e Água – representado pela pesquisadora Lílían Maria de Araújo pela realização das análises de absorção atômica do catalisador.

Ao Setor de Raio-X do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco representado pelo técnico João Carlos pelas análises de raio-X feitas no carvão ativado e no catalisador.

A CAPES pela concessão da bolsa e pelos recursos do programa.

SUMÁRIO

SUMÁRIO.....	vi
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	xii
LISTA DE ABREVIATURAS.....	xiv
NOMECLATURA	xv
RESUMO	xviii
ABSTRACT	xix
INTRODUÇÃO.....	01
1. REVISÃO DA LITERATURA	04
1.1. Hidrogenação Catalítica de Sacarídeos.....	04
1.2. Polióis.....	11
1.2.1. Sorbitol.....	12
1.2.2. Xilitol.....	13
1.2.3. Lactitol.....	14
1.3.Catalisadores e Carvão Ativado	16
1.3.1. Método de BET.....	20
1.3.2. Difratoograma de Raio-X (DRX)	22
1.3.3. Espectrofotometria de Absorção Atômica (AA)	23

1.4. Cinética e Modelagem	25
1.5. Reatores Químicos	31
2. METODOLOGIA E MATERIAIS.....	45
2.1. Preparação do Catalisador	45
2.2. Avaliação do Catalisador e Processamentos em Reator de Leito de Lama.....	48
2.3. Processamento em Reator de Leito Gotejante.....	51
2.4. Análise Cromatográfica.....	56
2.5. Técnicas de Caracterização do Catalisador	57
2.6. Metodologia de Cálculo e Simulação dos Processos Hidrogenantes.....	57
3. MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO DE HIDROGENAÇÃO DE SACARÍDEOS.....	59
3.1. Avaliações Cinéticas dos Processos de Hidrogenação de Sacarídeos	59
3.2. Modelagem dos Processos de Hidrogenação em Reator de Leito Gotejante.....	64
3.2.1. Processo de Hidrogenação da Glicose.....	65
3.2.2. Processo de Hidrogenação da Xilose.....	66

3.2.3. Processo de Hidrogenação da Sacarose.....	67
3.2.4. Processo de Hidrogenação da Lactose.....	68
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	70
4.1. Caracterização do Catalisador	70
4.2. Avaliações do Catalisador em Processos de Hidrogenação de Sacarídeos....	75
4.3. Operações de Hidrogenação em Reator de Leito Gotejante e Validações dos Modelos.....	80
CONCLUSÕES.....	96
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	98
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	99
ANEXO I – Dados Experimentais Referentes às Reações de Hidrogenação Realizadas em Reator de Leito de Lama.....	107
ANEXO II – Dados Experimentais Referentes às Reações de Hidrogenação Realizadas em Reator de Leito Gotejante.....	111
ANEXO III – Correlação para o Cálculo do Fator de efetividade.....	119

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 – Hidrogenação catalítica da glicose.....	06
FIGURA 1.2 – Hidrogenação catalítica da xilose.....	07
FIGURA 1.3 – Esquema de reação da xilose.....	08
FIGURA 1.4 – Hidrogenação catalítica da lactose.....	09
FIGURA 1.5 – Mecanismo de transferência de massa de gás e líquido para superfície do catalisador.....	42
FIGURA 1.6 – Perfil de concentração de líquido e gás versus comprimento do reator.....	43
FIGURA 2.1 – Carvão ativado após 48 h de impregnação com solução de nitrato de níquel hexahidratado.....	46
FIGURA 2.2 – Reator descontínuo de leito de lama (PARR 4531) (direita) e controlador de temperatura, pressão e agitação tipo PID (PARR 4843) (esquerda).....	51
FIGURA 2.3 – Unidade de hidrogenação de sacarídeos. Reator de leito gotejante.....	52
FIGURA 2.4 – Esquema do reator de leito gotejante com os principais acessórios.....	53
FIGURA 4.1 – Difratoograma de raio-X do carvão ativado Carbomafra tipo granulado (referência 119 e dimensões entre 3,50 mm e 8,00 mm).....	72
FIGURA 4.2 – Difratoograma de raio-X do catalisador Ni (4,81%)/C após redução.....	73
FIGURA 4.3 – Evolução do processo de hidrogenação da xilose em reator de leito de lama a $T = 413\text{K}$, $P_{\text{H}_2} = 24\text{ bar}$, 550 rpm, $m_{\text{cat}} = 10\text{ g}$ de Ni (3,56%)/C.....	76
FIGURA 4.4 - Evolução do processo de hidrogenação da lactose em reator de leito de lama a $T = 413\text{K}$, $P_{\text{H}_2} = 24\text{ bar}$, 550 rpm, $m_{\text{cat}} = 10\text{ g}$ de Ni (3,56%)/C.....	77
FIGURA 4.5 - Evolução do processo de hidrogenação da glicose em reator de leito de lama a $T = 413\text{K}$, $P_{\text{H}_2} = 24\text{ bar}$, 550 rpm, $m_{\text{cat}} = 10\text{ g}$ de Ni (3,56%)/C.....	78

FIGURA 4.6 - Evolução do processo de hidrogenação da sacarose em reator de leito de lama a $T = 413\text{K}$, $P_{\text{H}_2} = 24\text{ bar}$, 550 rpm , $m_{\text{cat}} = 10\text{ g de Ni (3,56\%)/C}$79

FIGURA 4.7 – Perfis de concentração dos componentes do processo de hidrogenação da glicose com validação do modelo em reator de leito gotejante a $T = 393\text{K}$, $P_{\text{H}_2} = 10\text{ bar}$, $m_{\text{cat}} = 700\text{ g de Ni (4,81\%)/C}$81

FIGURA 4.8 - Perfis de concentração dos componentes do processo de hidrogenação da glicose com validação do modelo em reator de leito gotejante a $T = 408\text{K}$, $P_{\text{H}_2} = 10\text{ bar}$, $m_{\text{cat}} = 700\text{ g de Ni (4,81\%)/C}$82

FIGURA 4.9 - Perfis de concentração dos componentes do processo de hidrogenação da lactose com validação do modelo em reator de leito gotejante a $T = 393\text{K}$, $P_{\text{H}_2} = 10\text{ bar}$, $m_{\text{cat}} = 700\text{ g de Ni (4,81\%)/C}$83

FIGURA 4.10 - Perfis de concentração dos componentes do processo de hidrogenação da lactose com validação do modelo em reator de leito gotejante a $T = 408\text{K}$, $P_{\text{H}_2} = 10\text{ bar}$, $m_{\text{cat}} = 700\text{ g de Ni (4,81\%)/C}$84

FIGURA 4.11 - Perfis de concentração dos componentes do processo de hidrogenação da lactose com validação do modelo em reator de leito gotejante a $T = 423\text{K}$, $P_{\text{H}_2} = 10\text{ bar}$, $m_{\text{cat}} = 700\text{ g de Ni (4,81\%)/C}$85

FIGURA 4.12 - Perfis de concentração dos componentes do processo de hidrogenação da xilose com validação do modelo em reator de leito gotejante a $T = 393\text{K}$, $P_{\text{H}_2} = 10\text{ bar}$, $m_{\text{cat}} = 700\text{ g de Ni (4,81\%)/C}$86

FIGURA 4.13 - Perfis de concentração dos componentes do processo de hidrogenação da xilose com validação do modelo em reator de leito gotejante a $T = 408\text{K}$, $P_{\text{H}_2} = 10\text{ bar}$, $m_{\text{cat}} = 700\text{ g de Ni (4,81\%)/C}$87

FIGURA 4.14 - Perfis de concentração dos componentes do processo de hidrogenação da xilose com validação do modelo em reator de leito gotejante a $T = 423\text{K}$, $P_{\text{H}_2} = 10\text{ bar}$, $m_{\text{cat}} = 700\text{ g de Ni (4,81\%)/C}$88

FIGURA 4.15 - Perfis de concentração dos componentes do processo de hidrogenação da lactose com validação do modelo em reator de leito gotejante a $T = 393\text{K}$, $P_{\text{H}_2} = 10\text{ bar}$, $m_{\text{cat}} = 700\text{ g de Ni (17,39\%)/C}$92

FIGURA 4.16 - Perfis de concentração dos componentes do processo de hidrogenação da lactose com validação do modelo em reator de leito gotejante a $T = 408\text{K}$, $P_{\text{H}_2} = 10\text{ bar}$, $m_{\text{cat}} = 700\text{ g de Ni (17,39\%)/C}$93

FIGURA 4.17 - Perfis de concentração dos componentes do processo de hidrogenação da lactose com validação do modelo em reator de leito gotejante a $T = 423\text{K}$, $P_{\text{H}_2} = 10\text{ bar}$, $m_{\text{cat}} = 700\text{ g de Ni (17,39\%)/C}$94

FLUXOGRAMA

FLUXOGRAMA 2.1 - Preparação do catalisador de Ni/C.....47

LISTA DE TABELAS

TABELA 1.1 – Resumo de equações de modelo com apresentação de alguns parâmetros estimados.....	30
TABELA 1.2 – Descrição de parâmetros comparativos entre reatores de leito gotejante de escala industrial e piloto.....	35
TABELA 2.1 – Características dos açúcares utilizados nos processos.....	48
TABELA 2.2 – Condições de reação de hidrogenação de xilose, lactose, sacarose e glicose em reator de leito de lama.....	49
TABELA 2.3 – Condições aplicadas às reações de hidrogenação da xilose, lactose e glicose no reator de leito gotejante.....	56
TABELA 4.1 – Resultado da análise de BET realizada no catalisador.....	71
TABELA 4.2 – Resultado da análise de absorção atômica no catalisador reduzido e após reação.....	74
TABELA 4.3 – Parâmetros físicos e operacionais do sistema.....	89
TABELA 4.4 – Parâmetros cinéticos utilizados nas simulações das operações em reator de leito gotejante.....	90
TABELA 4.5 – Parâmetros cinéticos utilizados nas simulações das operações em reator de leito gotejante, considerando catalisador Ni (17,39%)/C.....	91
TABELA I.1 – Dados experimentais obtidos a partir da reação de hidrogenação da xilose em reator de leito de lama a $T = 413\text{K}$, $P_{\text{H}_2} = 24 \text{ bar}$, $m_{\text{cat}} = 10 \text{ g}$ de Ni (3,56%)/C e $C = 100 \text{ g/L}$	107
TABELA I.2 – Dados experimentais obtidos a partir da reação de hidrogenação da lactose em reator de leito de lama a $T = 413\text{K}$, $P_{\text{H}_2} = 24 \text{ bar}$, $m_{\text{cat}} = 10 \text{ g}$ de Ni (3,56%)/C e $C = 100 \text{ g/L}$	108
TABELA I.3 – Dados experimentais obtidos a partir da reação de hidrogenação da sacarose em reator de leito de lama a $T = 413\text{K}$, $P_{\text{H}_2} = 24 \text{ bar}$, $m_{\text{cat}} = 10 \text{ g}$ de Ni (3,56%)/C	

e $C = 100 \text{ g/L}$109

TABELA I.4 – Dados experimentais obtidos a partir da reação de hidrogenação da glicose em reator de leito de lama a $T = 413\text{K}$, $P_{\text{H}_2} = 24 \text{ bar}$, $m_{\text{cat}} = 10 \text{ g}$ de Ni (3,56%)/C e $C = 100 \text{ g/L}$110

TABELA II.1 – Dados experimentais obtidos a partir da reação de hidrogenação da glicose em reator de leito gotejante a 393K e 408K , $P_{\text{H}_2} = 10 \text{ bar}$, $m_{\text{cat}} = 700 \text{ g}$ de Ni (4,81%)/C.....111

TABELA II.2 – Dados experimentais obtidos a partir da reação de hidrogenação da lactose em reator de leito gotejante a 393K , $P_{\text{H}_2} = 10 \text{ bar}$, $m_{\text{cat}} = 700 \text{ g}$ de Ni (4,81%)/C.....112

TABELA II.3 – Dados experimentais obtidos a partir da reação de hidrogenação da lactose em reator de leito gotejante a 408K , $P_{\text{H}_2} = 10 \text{ bar}$, $m_{\text{cat}} = 700 \text{ g}$ de Ni (4,81%)/C.....113

TABELA II.4 – Dados experimentais obtidos a partir da reação de hidrogenação da lactose em reator de leito gotejante a 423K , $P_{\text{H}_2} = 10 \text{ bar}$, $m_{\text{cat}} = 700 \text{ g}$ de Ni (4,81%)/C.....114

TABELA II.5 – Dados experimentais obtidos a partir da reação de hidrogenação da xilose em reator de leito gotejante a 393K , 408K e 423K , $P_{\text{H}_2} = 10 \text{ bar}$, $m_{\text{cat}} = 700 \text{ g}$ de Ni (4,81%)/C.....115

TABELA II.6 – Dados experimentais obtidos a partir da reação de hidrogenação da lactose em reator de leito gotejante a 393K , $P_{\text{H}_2} = 10 \text{ bar}$, $m_{\text{cat}} = 700 \text{ g}$ de Ni (17,39%)/C.....116

TABELA II.7 – Dados experimentais obtidos a partir da reação de hidrogenação da lactose em reator de leito gotejante a 408K , $P_{\text{H}_2} = 10 \text{ bar}$, $m_{\text{cat}} = 700 \text{ g}$ de Ni (17,39%)/C.....117

TABELA II.8 – Dados experimentais obtidos a partir da reação de hidrogenação da lactose em reator de leito gotejante a 423K , $P_{\text{H}_2} = 10 \text{ bar}$, $m_{\text{cat}} = 700 \text{ g}$ de Ni (17,39%)/C.....118

LISTA DE ABREVIATURAS

Siglas	Descrição
AA	Absorção atômica
ACC	Carvão ativado em forma de tela
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
BET	Brunnauer, Emmett e Tyler
DRX	Difratograma de raio-X
E-R	Eley-Rideal
GETEC	Guanabara Química Industrial S/A
HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência
L-H	Langmuir-Hinshelwood
ML	Método das linhas
Ni-Raney	Níquel de Raney
PID	Controlador proporcional, integral e derivativo
RCB	Reator de coluna de bolhas
RLG	Reator de leito gotejante
TG	Termogravimetria
TPR	Temperatura programada de redução

NOMECLATURA

SÍMBOLOS ALFABÉTICOS

Símbolo	Descrição	Unidade
C	Concentração	g/L
D_{ax}	Dispersão axial	m^2/s
D_L	Difusão molecular	m^2/s
d_p	Diâmetro das partículas de catalisador	m
d_R	Diâmetro interno do reator	m
f_e	Fator de molhabilidade	-
G	Velocidade mássica da fase gasosa	$kg/m^2.s$
H	Constante de Henry	-
h_L	Retenção líquida	-
k	Constante de velocidade da reação	s^{-1}
K	Constante de equilíbrio de adsorção	L/g
k'	Constante cinética aparente	s^{-1}
k_S	Coeficiente de transferência de massa líquido-sólido	m/s
L	Velocidade mássica da fase líquida	$kg/m^2.s$
m_{cat}	Massa de catalisador	g
P	Pressão	bar
r	Taxa de reação	g/L.s
Sh_L	Número de Sherwood	-
S_R	Área transversal do reator	m^2
T	Temperatura	K
u_L	Velocidade superficial da fase líquida	m/s

V_L	Volume de líquido	mL, L
Z	Comprimento do leito	m

SÍMBOLOS GREGOS

Símbolo	Descrição	Unidade
ϕ	Módulo de Thiele	-
η	Fator de efetividade	-
ρ_{cat}	Densidade do catalisador	kg/m ³
θ	Sítio ativo	-
λ	Comprimento de onda	-
2θ	Posição angular	-

SUBSCRITOS

G, GL	Glicose
H ₂	Hidrogênio
L	Lactose
Mo	Monossacarídeos
OL	Lactitol
Po	Polióis
S	Solução
Sac	Sacarose
Sor	Sorbitol
XL	Xilose
XOL	Xilitol

RESUMO

Desenvolveu-se o processamento das reações de hidrogenação de sacarídeos para produção de polióis em presença de catalisador de níquel suportado em carvão ativado, operando em reator de leito gotejante. Foram realizadas etapas de preparação e caracterização do catalisador, testes catalíticos, montagem do sistema de leito gotejante e operação das reações, modelagem, simulações e validação do processo. Reações de hidrogenação dos açúcares glicose, xilose e lactose foram realizadas em reator de leito gotejante nas condições de 393K a 423K, 10 bar de pressão de hidrogênio, vazão de gás de 300 L/h, vazão de líquido de 5L/h e 700 g de catalisador de Ni (4,81%)/C. Os processos têm seus comportamentos descritos a partir de modelos heterogêneos que consideram regime estacionário, fluxo uniforme com dispersão axial e molhamento parcial do leito catalítico, utilizando taxas de reação do tipo Langmuir-Hinshelwood. No presente trabalho foram desenvolvidos modelos não lineares formados por sistemas de equações diferenciais com taxas de reação heterogêneas acopladas. As equações de modelo foram resolvidas através do método das linhas (ML), gerando perfis de concentração dos sacarídeos e polióis ao longo do reator. A validação com os dados experimentais, confirmou-se para os processos de hidrogenação da glicose e da xilose, tendo-se obtido conversão de 24,64% para hexose com rendimentos em sorbitol de 12,92% e conversão de 17,21% para a pentose com rendimentos em xilitol de 17,50%. O dissacarídeo lactose é 14,90% convertido com rendimento em monossacarídeos e lactitol de 17,67% e 26,48%, respectivamente. Os álcoois produzidos são polihidroxilados de elevado valor agregado e têm utilizações significantes na substituição da sacarose e de outros carboidratos em diversos setores industriais tais como alimentício, cosmético e farmacêutico. Levando-se em conta a importância de se produzir tais polióis, estimou-se que comparativamente ao processo descontínuo, o escalonamento para o processo contínuo em reator de leito gotejante conduziu a aumentos de produção de 35,31 vezes maior em relação ao sorbitol, 6,39 vezes maior em relação ao xilitol e de 12,23 vezes maior em relação ao lactitol.

Palavras-chave: Hidrogenação de sacarídeos, modelagem e validação do processo, reator de leito gotejante.

ABSTRACT

In the present work a trickle-bed reactor was employed in order to perform a saccharide hydrogenation process to produce polyols in the presence of a nickel catalyst supported on activated carbon. The catalyst was prepared, characterized and tested. The reactor was assembled charged with the catalyst and the proposed reactions performed. A model was then proposed and its simulation and validation were performed. The chosen saccharides were glucose, xylose, and lactose and their hydrogenations were performed in the trickle-bed reactor with 700 g of catalyst, Ni (4.81%)/C, at 393K, and 423K under a pressure of 10 bar of hydrogen and with a gas flow rate of 300 L/h and a liquid flow rate of 5 L/h. The behavior of the processes were described by heterogeneous models supposing steady state, uniform flux with axial dispersion, partial wetted catalytic bed, and the reaction of the Langmuir-Hinshelwood type. In the present work non linear models formed by systems of differential equations linked to heterogeneous reaction rates, were developed. The equations of the model were solved by the line method (LM), and concentration profiles of the saccharides and polyols along the reactor were generated. The hydrogenation processes of glucose and xylose produced a conversion of 24.64% for hexose with a 12.92% yield of sorbitol and a conversion 17.21% for pentose with a 17.50% yield of xylitol. The conversion of lactose was 14.90% with a yield of monosaccharides and lactitol of 17.67% and 26.48% respectively. The produced alcohol are polyhydroxilated with high added value and may be used as substitutes for sucrose and other carbohydrates in several industries such as food, cosmetics, and pharmaceuticals. Considering the importance of the production of these polyols, the continuous was compared with the batch process and it was noticed that the trickle-bed production of sorbitol was 35.31 times higher, the xylitol production 6.39 times and lactitol 12.23.

Key words: Saccharide hydrogenation, modeling and validation of the process, trickle-bed reactor.

INTRODUÇÃO

O processamento de carboidratos por meio de hidrogenação catalítica com o intuito de produzir polióis, os chamados açúcares-álcoois, tem sido industrialmente praticado por muitos anos, utilizando-se reatores trifásicos, operando de forma descontínua, em presença de catalisadores de níquel (Ni-Raney), aqueles catalisadores suportados principalmente em carvão ativado ou sílica.

Os carboidratos são compostos de função mista, poliálcool-aldeído ou poliálcool-cetona classificados como monossacarídeos – glicídios que não sofrem hidrólise e são formados por apenas uma ose (aldoses ou cetoses); dissacarídeos e polissacarídeos – glicídios que sofrem hidrólise e produzem duas ou mais oses, respectivamente. Na natureza estes compostos são usados pelos organismos vivos essencialmente na produção de energia.

Na linha de valorização de recursos renováveis de origem biomássica foram utilizadas, para a realização deste trabalho, soluções puras de glicose, açúcar encontrado em frutas, mel e em plantas, obtido da hidrólise do amido; soluções puras de xilose, açúcar obtido a partir da hidrólise da hemicelulose extraída do bagaço de cana-de-açúcar; soluções puras de sacarose, açúcar comum, principal constituinte da cana-de-açúcar e beterraba e por último, soluções puras de lactose, conhecido como açúcar do leite, obtido a partir do soro da fabricação de queijo.

Tendo em vista a transformação de matérias-primas abundantes presentes em biomassas com vistas à obtenção em média e elevadas escalas de subprodutos industriais de maior valor agregado, torna-se importante destacar a utilização dos reatores de leito

gotejante. Operações contínuas de hidrogenação catalítica têm sido aplicadas, visando escalonamentos de produção, operando em baixas velocidades superficiais de líquido e gás, com escoamento descendente e cocorrente das fases sobre o leito catalítico distribuído ao longo do reator.

Os processamentos das reações de hidrogenação dos monossacarídeos glicose e xilose e dos dissacarídeos sacarose e lactose foram realizados, tomando-se por base estudos preliminares relativos às avaliações cinéticas das referidas reações em reator de leito de lama. Neste contexto foram consideradas seleção do catalisador, testes catalíticos e ensaios operacionais das reações em reator de leito de lama realizados por MACEDO (1999), MARANHÃO (2001), ALMEIDA (2002) e SANTANA (2003).

O desenvolvimento do processo de hidrogenação dos sacarídeos ocorreu segundo as etapas de: preparação e caracterização do catalisador de níquel suportado em carvão ativado; testes catalíticos em reator de leito de lama; montagem e operação do reator de leito gotejante; simulação e modelagem do processo e validação experimental do modelo elaborado.

As avaliações catalíticas foram realizadas em reator de leito de lama, tendo em vista o estabelecimento de condições operacionais de processo (T , P , C , m_{cat}) e quantificação dos aspectos cinéticos das reações praticadas. As informações obtidas conduziram às operações de hidrogenação em reator de leito gotejante nas condições operacionais acrescidas das faixas de vazão das fases líquida e gasosa que caracterizaram o regime de processamento.

A modelagem das reações de hidrogenação catalítica de glicose, xilose, sacarose e lactose em reator de leito gotejante considerou aspectos como escoamento em regime

permanente, dispersão axial em escoamento pistonado e reação do tipo Langmuir-Hinshelwood (L-H), proporcionando previsões através das equações de balanço de massa, sujeitas às avaliações experimentais.

CAPÍTULO 1 – REVISÃO DA LITERATURA

Informações e levantamentos bibliográficos relativos ao desenvolvimento do processo de hidrogenação catalítica dos sacarídeos estão enfatizados no presente capítulo, dando destaque aos reagentes glicose, xilose, sacarose e lactose para a produção dos polióis de interesse comercial, sorbitol, xilitol, manitol e lactitol. Comentários e discussão a respeito dos processos de hidrogenação catalítica de sacarídeos estão incluídos, envolvendo os catalisadores utilizados nessas reações, os métodos de caracterização do material catalítico; a cinética e a modelagem dos processos; as operações dos reatores de leito de lama e de leito gotejante.

1.1. HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA DE SACARÍDEOS

O processo de hidrogenação catalítica da fase líquida é aplicado em várias áreas da indústria química, como na produção de química fina, em campos de refinarias, produção de solventes aromáticos e combustíveis. Muitos produtos alimentícios bem conhecidos em nosso dia-dia, como margarina e adoçantes são produzidos via hidrogenação. Do ponto de vista químico, isto implica usualmente na hidrogenação dos anéis aromáticos, grupos carbônicos e duplas ligações. Por isso, típicos catalisadores usados em hidrogenação de fase líquida pertencem ao grupo VIII A, dos metais, incluindo Ni, Pt, Pd, Rh e Ru, suportados em vários materiais como alumina, sílica, carvão ativado e diferentes tipos de materiais zeolíticos (SALMI *et al.*, 2004).

DÉCHAMP *et al.* (1995) obtiveram a conversão de 100% da glicose por meio de hidrogenação catalítica em reator de leito gotejante (LCT 570 VINCI) nas condições de temperatura entre 343K e 403K e de pressão de 40 bar a 120 bar de hidrogênio, com vazão de 10 L/h a 100 L/h, enquanto a solução de glicose foi alimentada a alta pressão por uma bomba do tipo pistão e vazão de 0,03 L/h - 0,80 L/h. O catalisador utilizado foi o de níquel suportado em sílica-alumina de composição (48,4% Ni; 5,15% Al; 8,46% Si; 0,27% Mg; 0,34% Na e 0,47% Fe).

GALLEZOT *et al.* (1998) realizaram a reação de hidrogenação da glicose, com 40% em solução, em reator de leito gotejante utilizando catalisador de rutênio (1,6% Ru/C; 1,7% Ru/C e 1,8% Ru/C). As condições de reação foram de 373K sob pressão de hidrogênio de 80 bar e vazão de 20 L/h. Obtiveram conversão total da glicose e uma seletividade de 99,2% a 100% para sorbitol.

CREZEE *et al.* (2003) também estudaram a reação de hidrogenação da D-glicose a D-sorbitol em reator semi-batelada para a fase líquida, operando em reator de leito de lama nas condições de 373K-403K e 40 bar - 75 bar de pressão de hidrogênio. A concentração da D-glicose variou entre 100 g/L e 250 g/L. O catalisador escolhido foi Ru (5%)/C e proporcionou uma seletividade de 100% para o sorbitol. A reação de hidrogenação da glicose a sorbitol é demonstrada segundo a Figura 1.1 abaixo.

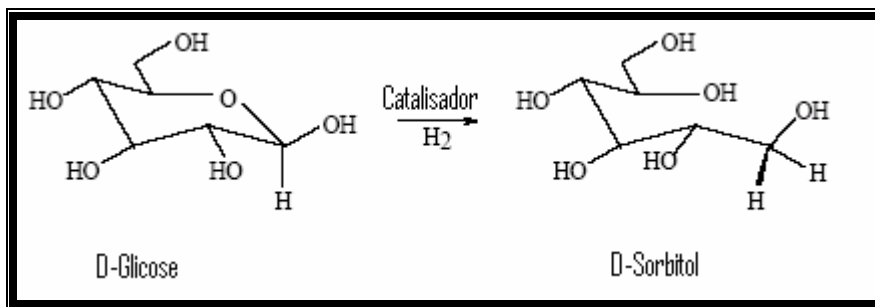


FIGURA 1.1 – Hidrogenação catalítica da glicose (CREZEE *et al.*, 2003).

MIKKOLA & SALMI (2001) e MIKKOLA *et al.* (1999a) trabalharam a hidrogenação catalítica da xilose em reatores trifásicos de batelada, utilizando catalisador de Ni-Raney. Nas condições de temperatura de 383K, pressão de hidrogênio de 50 bar e 1500 rpm de agitação, em reator de leito de lama (*Parr Instrument Company*), seu estudo destaca a utilização da irradiação acústica na regeneração do catalisador. Entretanto, para o processamento das reações na faixa de temperatura entre 353K e 403K, pressão de 40 bar - 70 bar, concentração da solução de xilose de 50% (140g) em 250mL de solução, utilizando uma quantidade de catalisador de 5% (14g) em relação à massa xilose, eles perceberam que o efeito de temperaturas moderadas e pressões elevadas presentes no reator tornam a reação mais seletiva para produção de xilitol a uma razoável velocidade de hidrogenação. A Figura 1.2 demonstra um esquema de redução da xilose a xilitol.

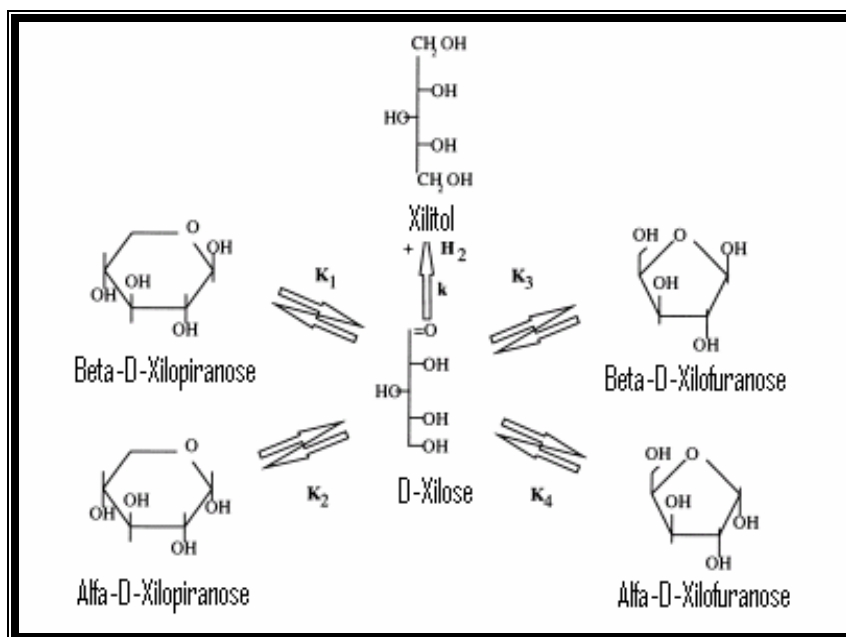


FIGURA 1.2 – Hidrogenação catalítica da xilose (MIKKOLA *et al.*, 1999a).

O processo de hidrogenação da xilose é, em princípio, simples, mas torna-se complexo pela formação de subprodutos, conforme está demonstrado na Figura 1.3, em pequenas quantidades, como a xilulose, por meio de isomerização. A xilulose é hidrogenada para formar arabinitol e xilitol. Sob condições extremas – altas temperaturas e altas concentrações de álcalis – pode-se formar furfural e ácido xilônico como subprodutos. O ácido xilônico é formado através da reação de Cannizzaro álcali-catalisada. Os subprodutos dominantes são, portanto, xilulose e arabinitol: usualmente as condições de reação são selecionadas de tal maneira que a formação de ácido xilônico e furfural é evitada. A formação de subprodutos pode ser reduzida através de condições de baixas temperaturas e altas pressões de hidrogênio. Se a reação é realizada sob a influência de resistência à transferência de massa líquido-sólido, a quantidade de xilulose e arabinitol é

aumentada, o que tem sido observado experimentalmente e demonstrado por simulações teóricas realizadas por MIKKOLA *et al.* (1999b,c).

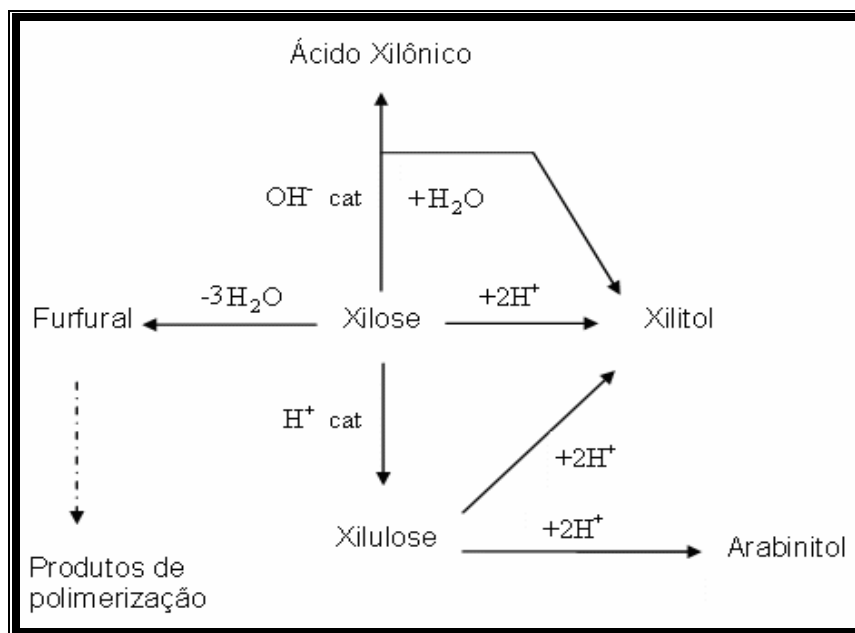


FIGURA 1.3 – Esquema de reação da xilose (MIKKOLA *et al.*, 1999b)

DARSOW (1992) patenteou um processo contínuo de hidrogenação de lactose e outros açúcares. Neste processo, uma solução aquosa a 40% em massa de lactose foi inserida num reator de leito fixo à temperatura de 378K, pressão de 148 bar, pH 6,5, utilizando um catalisador composto de partículas de níquel. O processo resultou em 99,4% de lactitol, 0,1% de dulcitol e sorbitol, havendo ausência da reação de epimerização, que altera o arranjo espacial ao redor de um átomo, como em uma molécula de açúcar. Como vantagens o processo contínuo propiciou a utilização de equipamentos de menor dimensão, menor perda de energia e teores de níquel abaixo de 1 % no produto da reação.

Embora possa ser efetuada utilizando NaBH_4 (borohidreto de sódio), a redução da lactose é atualmente realizada através de hidrogenação catalítica num processo trifásico, envolvendo hidrogênio sob alta pressão, temperaturas entre 373K e 413K e catalisador de Ni-Raney. Duas reações paralelas podem concorrer com a hidrogenação. A hidrólise produzindo glicose e galactose, a qual ocorre sob uma larga faixa de temperaturas e a epimerização produzindo lactulose, o isômero da lactose, que ocorre apenas em temperaturas acima de 403K sob altas pressões. Os produtos da hidrólise e isomerização são também hidrogenados durante o processo produzindo sorbitol, dulcitol e lactulitol respectivamente. A Figura 1.4 representa o sistema reacional envolvendo as reações de hidrogenação, hidrólise e epimerização (COLLED *et al.*, 1993).

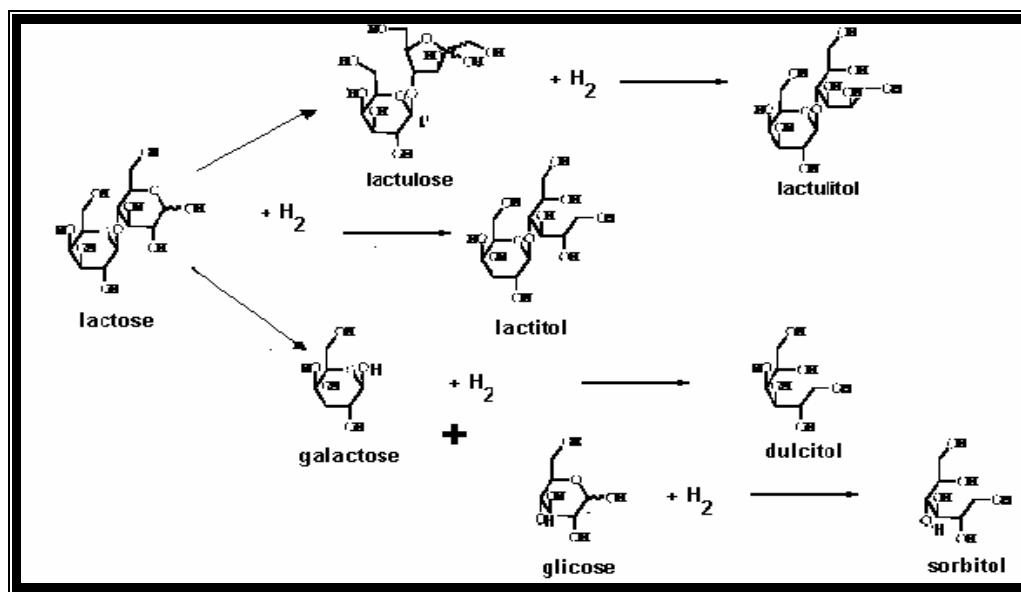


FIGURA 1.4 – Hidrogenação catalítica da lactose (COLLED *et al.*, 1993).

SHIMAZU *et al.* (2002) patentearam um processo de produção de Ni-Raney para ser aplicado em processos contínuos de hidrogenação de carboidratos. A reação foi conduzida num reator de leito fixo em presença do catalisador de Ni-Raney, introduzindo-se a solução aquosa de lactose a 40% em massa a uma vazão de 1,60 L/h, durante 3 dias a 413K, produzindo-se ao final da reação 99,2% de lactitol. Este tipo de Ni-Raney é considerado mais estável, com menor lixiviação do metal níquel para o produto da reação, eliminando assim a etapa de desmineralização. Outra vantagem apontada é a possibilidade de reaproveitar o catalisador num processo em batelada, passando antes por etapas de pulverização e reativação.

WILSON (2000) patenteou um processo de hidrogenação de xarope de lactose e glicose combinadas, sendo 30% a concentração mínima em massa de lactose, produzindo xarope de lactitol. Em termos de matéria seca, o percentual de lactose aplicado estava entre 30% e 90%, pressões de 30 bar - 60 bar, temperaturas entre 373K e 423K, mantendo o pH constante durante o processo, sempre abaixo de 9,0. Usando xarope de lactose foi possível a utilização de concentrações iniciais de lactose em massa acima de 30% e de sólidos totais até 50% sem haver aumento da viscosidade e prejuízo na produção de polióis. Isso permitiu a produção de xaropes de polióis mais concentrados, reduzindo custos de processo e transporte, além de eliminar a etapa de cristalização do lactitol. Após a reação, o xarope de lactitol foi filtrado para remover o catalisador pulverizado de Ni-Raney, sendo em seguida desmineralizado por resinas catiônicas e aniônicas. A conversão de lactose a lactitol foi quase total, apresentando apenas traços de epímeros provenientes da hidrólise da lactose,

porém a glicose presente ao ser hidrogenada gera quantidades consideráveis de sorbitol, maltitol e maltotriol.

1.2. POLIÓIS

Os polióis, também conhecidos como álcoois polihídricos, são produzidos pela hidrogenação catalítica de sacarídeos em moderadas condições de pressão e temperatura. Esse tipo de reação promove a substituição de aldeídos e cetonas (grupos carbonila) por grupos hidroxila. Em razão da falta do grupo carbonila, os polióis são também conhecidos como “açúcares-álcoois”. Os açúcares em geral contribuem com 4 kcal/g, ao passo que os polióis conferem em média de 1 kcal/g a 2,5 kcal/g, reduzindo significativamente a quantidade calórica dos produtos em que são utilizados (KRUGER, 1999).

No Brasil, a Portaria nº 41, de 14 de janeiro de 1998, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), define que o valor calórico conferido pelos polióis é de 2,4 kcal/g.

As reações de hidrogenação dos sacarídeos glicose, xilose, sacarose e lactose, enfocadas neste trabalho, idealizam a produção seletiva dos polióis sorbitol, xilitol e lactitol, respectivamente. Para tanto, existe uma série de razões que motivaram a realização desses processos, uma delas é o fato de que esses açúcares-álcoois possuem alto valor agregado frente às matérias-primas das quais são originados; seguida da importância que eles têm nos setores alimentício, farmacêutico, de cosméticos, de higiene bucal e atualmente na produção de polímeros.

Os polióis são resistentes ao metabolismo das bactérias encontradas na boca, que quebram açúcares e amidos a ácidos, causando cáries. Com isso, são considerados “amigos dos dentes”, uma vez que não reduzem tanto o pH bucal como os açúcares e os amidos.

Algumas das características e aplicações desses polióis são citadas adiante.

1.2.1. SORBITOL

Sorbitol é um produto químico usado industrialmente em uma grande variedade de processos físico-químicos. Ele é o princípio químico para as sínteses de vitamina C e é também amplamente usado como adoçante e como umidificante em vários produtos alimentícios. Seus ésteres e derivados são usados em capas protetoras, plásticos, emulsificantes e detergentes. Ele é produzido principalmente por hidrogenação da glicose em presença de catalisador de Ni-Raney em reator tipo tanque, operando em modo batelada. A hidrogenação em reatores contínuos de leito fixo poderia ser melhor aproveitada para suprir cada vez mais a alta demanda para este intermediário valioso obtido a partir de recursos renováveis (DÉCHAMP *et al.*, 1995).

Segundo CARVALHO *et al.* (2004), sorbitol é um importante adoçante natural, largamente usado na indústria como aditivo em alimentos, fármacos e cosméticos. Em particular, a GETEC (Guanabara Química Industrial S/A) usa hidrolisados de amido e de cana-de-açúcar como matérias-primas para a produção do sorbitol e outros importantes produtos farmacêuticos.

A hidrogenação catalítica de D-glicose a D-sorbitol é uma reação industrialmente importante, já que o sorbitol é um intermediário químico versátil. Aproximadamente, 60% da sua produção é utilizada em processamento de alimentos, confecções, pastas dentais e outros produtos de higiene pessoal como umectantes, estabilizantes e emulsificantes. Um adicional de 16% do total produzido de sorbitol é utilizado na produção de ácido ascórbico ou vitamina C (CREZEE *et al.*, 2003).

1.2.2. XILITOL

Xilitol é um agente adoçante atrativo, devido a sua elevada doçura e sua propriedade anti-cariogênica. A matéria-prima para a produção do xilitol é a xilana contida na hemicelulose que pode ser obtida a partir do bagaço de cana-de-açúcar. A xilana é hidrolisada sob condições ácidas para produzir o correspondente monossacarídeo, xilose. O grupo carbonila da xilose é então hidrogenado para produção do xilitol (MIKKOLA *et al.*, 2000).

Xilitol é um álcool de açúcar com cinco carbonos, utilizado comercialmente como um adoçante natural em vários produtos alimentícios. Ele é um adoçante ideal para diabéticos devido a seu metabolismo não requerer insulina; tem a capacidade de prevenir cáries dentais e também tem mostrado um efeito preventivo contra a otite aguda em crianças. Pode ser encontrado naturalmente em frutas como morango e pêra e em hortaliças, mas em pequenas quantidades, o que torna difícil a sua extração e, portanto,

encarece o processo (MURTHY *et al.*, 2005; NIGAM & SINGH, 1995; MAKINEN *et al.*, 1995).

As vias de produção desse poliol podem ser biológica ou química, a primeira ocorre a partir da xilose, por utilização de leveduras como as da espécie *Cândida genus*, por fungos como *Petromyces albertensis* e também pela bactéria *Enterobacter liquefaciens*; a segunda, pelo método que envolve a redução química da xilose, que por sua vez é obtida por hidrólise da xilana presente na hemicelulose encontrada em palha de trigo, semente de algodão, casca de amendoim, polpa de madeira e bagaço de cana-de-açúcar (MURTHY *et al.*, 2005).

Alguns polióis como, por exemplo, o xilitol, não só evitam como também previnem a cárie (HOEF, 1999). Segundo UHARI *et al.* (2001), o xilitol inibe o crescimento de bactérias como *Streptococcus mutans*, e conseqüentemente a produção de ácido, auxiliando na prevenção de cáries dentárias. Este apelo é particularmente interessante para a indústria de doces, especialmente para a de balas e chicletes. O processo de dissolução dos cristais de xilitol em água é endotérmico; isso resulta em uma agradável sensação refrescante quando o mesmo é dissolvido na boca. Esse efeito é bem mais pronunciado no xilitol em comparação com os outros açúcares-álcoois (BÄR, 1991).

1.2.3. LACTITOL

Lactitol é produzido pela hidrogenação da lactose (ROWLANDS, 1996); (BUNTING, 1994). É quimicamente mais estável que a lactose e resiste à alta temperatura

e condições alcalinas. Por causa das suas propriedades similares, lactitol pode substituir a sacarose e outros açúcares em muitas aplicações industriais. Ele pode ser usado como um adoçante em alimentos de baixas calorias e *diets* e ele é menos cariogênico que a sacarose. Dependendo da aplicação ele pode ser usado em solução ou na forma cristalina. A doçura relativa de lactitol é 36% comparada à sacarose. Ele é relativamente menos doce que glucitol e xilitol, ambos com 55% e 96%, respectivamente. Lactitol é solúvel em água, dimetil sulfoxida e N, N-dimetilformamida, pouco solúvel em etanol e éter, porém é mais higroscópico que sua forma mono e di-hidratadas (KIVIKOSKI *et al.*, 1992).

Lactitol é um poliol produzido a partir da hidrogenação catalítica da lactose, sendo correntemente usado como adoçante granular em alimentos de baixas calorias. Algumas características do lactitol, como adoçante granular, o torna um versátil ingrediente para alimentos. Sua não higroscopicidade o indica para uso em biscoitos e chicletes. Apresenta solubilidade semelhante à da sacarose, é estável em condições ácidas, alcalinas e a altas temperaturas de processamento. Não induz a um aumento da taxa de glicose ou insulina no sangue, sendo adequado para o uso de diabéticos (VAN ESS *et al.*, 1986). É um adoçante não gerador de cáries e de baixas calorias porque não é metabolizado via bactéria oral que quebram e fermentam os açúcares produzindo ácidos e 4 cal/g, característicos dos carboidratos, sendo todo o processo efetuado no intestino grosso produzindo apenas 2 cal/g (GRENBY *et al.*, 1989).

1.3. CATALISADORES E CARVÃO ATIVADO

O carvão ativado é um material que oferece uma gama de aplicações na adsorção, no processamento catalítico e também como reforço estrutural de polímeros. Em catálise heterogênea ele é frequentemente utilizado como suporte catalítico por apresentar todas as características requisitadas para tal uso, dentre as quais, inclui-se sua grande área superficial, estabilidade química e porosidade bem desenvolvida (RADOVIC & RODRIGUEZ-REINOSO, 1997).

Muitos catalisadores comerciais para aplicação em química fina consistem de catalisadores de metais suportados em carvão ativado devido ao carbono ser quimicamente inerte frente a moléculas orgânicas em comparação com suportes de alumina ou sílica (AUER *et al.*, 1998). Os carvões ativados são usualmente disponíveis em forma de pó ou granular, porém novos formatos conhecidos como *cloths* (ACC) ou telas de carvão ativado estão sendo usados em diferentes reatores e são de fácil reciclagem em relação ao mesmo material em pó ou granular (MACIAS PEREZ *et al.*, 1997; SHINDLER *et al.*, 2001; JOANNET *et al.*, 2002; MATATOV-MEYTAL *et al.*, 2003 e BESSON *et al.*, 2005).

Um catalisador clássico utilizado em reações de hidrogenação de óleos vegetais e de grupos carbonila na produção de álcoois de açúcar é o Ni-Raney. Tipicamente esses processos acontecem em batelada, a elevadas pressões e na presença de partículas de catalisador finamente imersas na fase líquida. A agitação intensiva é aplicada para remover limitações de transferência de massa externa na interface gás-líquido e nas superfícies exteriores do catalisador (MIKKOLA *et al.*, 2000).

Catalisadores do tipo Ni-Raney são formados por ligas que contêm um metal cataliticamente ativo, como Ni, Co ou Fe e um metal solúvel, por exemplo, Al, Si ou Sn. Além disso, um promotor é incluído para aumentar a atividade e seletividade do catalisador. Geralmente metais promotores usados são Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mo e Sn. Um típico catalisador de Ni-Raney consiste originalmente de uma liga Ni-Al e um promotor. Esse tipo de catalisador tem propriedades catalíticas excelentes, mas sua desvantagem principal é a desativação (MIKKOLA *et al.*, 2000).

Segundo CARVALHO *et al.* (2004) o desempenho catalítico do níquel nas reações de hidrogenação de açúcares pode estar associado à adsorção do hidrogênio na superfície do catalisador, o que favorece à hidrogenação de moléculas complexas como as de carboidratos.

Sabe-se que catalisadores de níquel apresentam desativação após reciclagem quando utilizados na reação de hidrogenação de glicose (HOFFER *et al.*, 2003 a, b; CERINO *et al.*, 1991; GALLEZOT *et al.*, 1994 e MIKKOLA *et al.*, 2000). As principais razões para desativação do catalisador de Ni-Raney, por exemplo, são as seguintes:

- Perda de atividade na superfície de Ni por sinterização (CERINO *et al.*, 1991; HOFFER *et al.*, 2003 a, b ; MIKKOLA *et al.*, 2000);
- Lixiviação do Ni e metais promotores na mistura de reação ácida (HOFFER *et al.*, 2003 a, b; GALLEZOT *et al.*, 1994 e MIKKOLA *et al.*, 2000);
- Envenenamento da superfície ativa de Ni por espécies orgânicas produzidas por reações paralelas (CERINO *et al.*, 1991 e GALLEZOT *et al.*, 1994).

GALLEZOT *et al.* (1998) conduziram a reação de hidrogenação da glicose em reator de leito gotejante na presença de catalisador de rutênio suportado em carvão ativado. Três concentrações de metal foram utilizadas em diferentes condições de impregnação do suporte. No primeiro caso, 1,6% de Ru/C foi preparado por troca catiônica e redução por hidrogênio, enquanto no segundo e terceiro casos, 1,7% e 1,8% de Ru/C, respectivamente foram preparados por adsorção aniônica e redução da fase líquida. Rutênio e carvão ativado foram escolhidos porque ambos são estáveis em meio a reações sob condições de hidrogenação.

De acordo com MIKKOLA & SALMI (2001), os catalisadores mais comuns usados para hidrogenação de sacarídeos a polióis são os do tipo Ni-Raney. Por serem mais baratos, de fácil uso em reatores descontínuos e terem boas atividade e seletividade. Entretanto, existem problemas quanto à rápida desativação do catalisador e difícil separação a partir do meio reacional.

Muitos autores têm pesquisado novos catalisadores de níquel e rutênio para hidrogenação de compostos orgânicos. Níquel suportado em sílica (TUREK *et al.*, 1983), níquel suportado em carvão ativado (DÉCHAMP *et al.*, 1995) e rutênio suportado em carvão ativado (GALLEZOT, 1998 e VAN GORP *et al.*, 1999) são exemplos destas aplicações associadas às transformações de sacarídeos. O uso de promotores em catalisadores de níquel também tem sido objeto de estudos, tendo LI *et al.* (2001) avaliado a possibilidade de adicionar promotores como tungstênio e cromo aos catalisadores de níquel suportados ou não, para lhes conceder maior estabilidade. Catalisadores de ligas

amorfos como Ni-B e Co-B também foram testados pelos autores para hidrogenação de glicose a sorbitol.

SILVA *et al.* (2001) estudaram a preparação de catalisador de níquel suportado em carvão ativado, avaliando cada etapa (impregnação, calcinação e redução) por TPR, TG, AA. Concluíram que o níquel deposita-se na superfície do carvão de duas formas, primeiro, via interação com os grupos funcionais de carbono-oxigênio que estão presentes na superfície do carvão e depois de forma linear pela simples deposição do sal após a etapa de secagem. Durante a calcinação observaram que o sal precursor $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, perde 3 moléculas de água a 403K, forma um hidróxi-nitrato de níquel di-hidratado e perde HNO_3 e óxidos NO_x entre 403K e 535K. Acima desta temperatura há formação de óxido e perde-se a água restante e mais ácidos e óxidos voláteis. Na redução, o níquel que interagiu com os grupos funcionais do carbono é reduzido em temperatura mais alta que aquele que foi simplesmente depositado. Pode-se observar também ocorrência de CO e CO_2 .

VAN GORP *et al.* (1999) avaliaram a viabilidade da utilização de catalisador de metais nobres como cobalto, platina, paládio, ródio e rutênio suportados em carvão, em substituição ao níquel puro na reação de hidrogenação de carboidratos. O carvão foi selecionado como suporte devido à sua estabilidade como tal, mantendo suas características em meios ácido ou básico, diferentemente dos suportes tradicionais alumina e sílica, que em meios de pH muito alto ou muito baixo, são afetados. Foram testados pelos autores vários catalisadores de rutênio sobre carvão, utilizando-se dois tipos de matéria-prima madeira ou turfa, dois precursores de rutênio diferentes, mais de uma forma de preparação do catalisador, que levaram a diferentes distribuições do metal sobre o suporte. Os

resultados experimentais foram comparados com aqueles obtidos frente à reação de hidrogenação da glicose utilizando níquel. O material processado era composto de glicose (99,6%) e maltose (0,4%), resultando em produção de sorbitol. Outra mistura composta de maltose (70%), glicose (4%), maltotriose (18%) e outros oligossacarídeos (8%), foi processada e conduziu à produção, principalmente, de maltitol e maltotriol.

Previamente aos processos catalíticos é importante que se faça a caracterização do material por meio de técnicas analíticas que possam avaliar os aspectos físicos e químicos do mesmo. Dentre essas técnicas, pode-se destacar: o método de BET, difratograma de raio-X (DRX) e espectrofotometria de absorção atômica (AA).

1.3.1. MÉTODO DE BET

O método de BET foi desenvolvido por Brunnauer, Emmett e Tyler para calcular a área superficial, bem como a área e o volume de poros do catalisador.

A área superficial de um material é uma propriedade de importância fundamental para o controle de velocidade de interação química entre as fases fluidas e os sólidos. A magnitude desta área determina o comportamento do catalisador frente a uma reação química. Num procedimento de classificação, as partículas ao serem trituradas podem produzir pedaços relativamente grandes e outros minúsculos. Entretanto, as partículas menores exibem a maior parte da área superficial e são, portanto, muito mais reativas. A maioria das partículas tem superfícies bastante irregulares e suas áreas podem ser muito maiores que a de um cubo ou esfera regulares de dimensões lineares comparáveis.

O método de medição básico da área superficial (Método de BET) implica na determinação da quantidade de um gás inerte, normalmente o nitrogênio (N_2 como adsorvato), requerido para formar uma camada com uma espessura monomolecular sobre a superfície de uma amostra a uma temperatura criogênica. A área da amostra é calculada rapidamente, utilizando a área conhecida (a partir de outras considerações) a ser ocupada por cada molécula de nitrogênio nessas condições. Classicamente, as medições necessárias são feitas usando uma amostra sob vácuo, colocada numa câmara e resfriada em um banho de nitrogênio líquido, no qual se admite a entrada de quantidades conhecidas de nitrogênio gasoso. A medição da pressão de gás e das mudanças de pressão permite determinar o ponto no qual se forma a monocamada. Estes dados estabelecem também o volume de gás que compõe a monocamada e por consequência o número de moléculas. Um cálculo direto dá a área superficial da amostra.

Os métodos de medição do tamanho e do volume dos poros são realizados, inundando uma amostra do material sob uma quantidade limitada de mercúrio, seguido de aumento rápido da pressão por meio hidráulico. A diminuição do mercúrio livre, que é igual ao que invadiu os poros, mede-se como uma função da pressão aplicada. Estes dados dão diretamente o volume de poros e com a ajuda de um modelo de poro, permite-se um cálculo simples da distribuição dimensional do tamanho dos poros. Os diâmetros dos poros que implicam num modelo cilíndrico de poro podem ser medidos desde $0,003\ \mu\text{m}$ até $360\ \mu\text{m}$.

1.3.2. DIFRATOGRAMA DE RAIO-X (DRX)

Este método físico é baseado no fenômeno da difração dos raios-X por redes cristalinas. Utilizado, sobretudo, na identificação de minerais e no estudo da simetria estrutural da matéria cristalina. O princípio deste método e suas aplicações são basicamente idênticos aos dos radiogramas de pós. Porém, em vez dos "reflexos" impressionarem películas fotográficas que formam o interior da câmara de difração, a sua energia é detectada por um contador, que a converte em impulsos elétricos que são amplificados e transmitidos a uma unidade registradora que fornece um gráfico – o difratograma.

O conhecimento da estrutura do catalisador é essencial em catálise. Por isso, a caracterização do material catalítico é fundamental ao longo do ciclo de vida do catalisador, desde a etapa de preparação até o seu uso nas condições de reação.

Num modelo de difração de um cristal, um número de reflexões são geradas, cada uma sendo associada a um plano, identificado pelos índices de Miller (h, k, l) e ocorrendo na posição angular (2θ) contando com o espaçamento interplanar relacionado ($d(hkl)$) e do comprimento de onda do raio-X (λ), como definido pela conhecida lei de Bragg.

Um modelo de difração contém muito da informação estrutural: a posição angular das reflexões é relatada pelo tamanho e forma da unidade celular (a unidade repetida do cristal), enquanto a intensidade reflete a simetria e a densidade do elétron (praticamente as posições e tipos dos átomos) dentro da unidade da célula.

Típicas aplicações do método de raio-X incluem:

- Determinação dos parâmetros cristalográficos

- dimensões da unidade da célula e simetria
- coordenadas atômicas e parâmetros térmicos
- substituição isomórfica nos sítios
- porosidade (zeólitas, materiais microporosos)
- Determinação das características físicas/morfológicas
 - tamanho do cristal
 - cristalinidade
 - esforço (defeito no empilhamento, deslocamentos)
 - orientação preferida dos cristais (textura)
- Identificação e quantidade das fases do cristal. (PEREGO, 1998)

1.3.3. ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA (AA)

Espectroscopia de absorção atômica, também chamada de Espectrofotometria de absorção atômica (AA) é o método de análise usado para determinar qualitativamente e quantitativamente a presença de metais. O método consiste em determinar a presença e quantidade de um determinado metal em uma solução qualquer, usando como princípio a absorção de radiação ultravioleta por parte dos elétrons que, ao sofrerem um salto quântico depois de devidamente excitados por uma chama de gás acetileno a 3.000°C, esses devolvem a energia recebida para o meio, voltando assim para a sua camada orbital de origem.

A energia devolvida na forma de um fóton de luz, por sua vez, absorve a radiação ultravioleta emitida pela fonte específica do elemento químico em questão. A fonte mais utilizada para as medições de absorção atômica é uma lâmpada de cátodo oco que consiste em um ânodo de tungstênio e um cátodo cilíndrico, o elemento a ser analisado, apoiado em um tubo de vidro que contém gás inerte, como por exemplo, o argônio. Dessa forma, elétrons que estão contidos na solução, e que sofrem também um salto quântico e que não pertencem ao mesmo elemento que constitui o cátodo oco que está sendo usado no momento, não serão capazes de causar uma interferência, isso porque eles absorverão apenas radiação com comprimento de onda referente ao elemento químico do qual fazem parte.

A absorção é específica a cada elemento, nenhum outro elemento absorve este comprimento de onda. AA é um método de elemento único usado para a análise de traços de metal de amostras biológicas, metalúrgicas, farmacêuticas e atmosféricas. A determinação espectroscópica de espécies pode ser realizada somente em uma amostra gaseificada na qual os átomos individuais tais como Ag, Al, Au, Fe, e Mg, estão bem separados um dos outros.

É preciso calor para gaseificar a amostra. O calor é gerado a partir de uma chama ou forno de grafita. A absorção atômica por chama pode analisar apenas soluções, ao passo que com forno pode analisar soluções e amostras sólidas.

1.4. CINÉTICA E MODELAGEM

A partir de dados cinéticos experimentais e através da modelagem matemática das taxas de reação, SALMI *et al.* (2004) chegaram a expressões que descrevem essas taxas de reação em função dos parâmetros do processo como: temperatura, pressão e concentração das espécies participantes. Essas equações descrevem mecanismos em nível molecular de reação e são de relevante importância para o projeto de reatores químicos. Elas podem ser combinadas com modelos de transferência de massa e de calor e modelos para escoamento padrão de reatores químicos. O resultado é uma completa descrição do desempenho do reator.

Em seu trabalho clássico WISNIAK *et al.* (1974 a,b); MIKKOLA *et al.* (2000) propuseram que a cinética de hidrogenação da xilose obedece ao comportamento de primeira ordem com relação à xilose. Enquanto que, experimentos cinéticos realizados por MIKKOLA *et al.* (2000) revelaram que a ordem da reação de hidrogenação da xilose era tipicamente menor que 1, indicando um efeito retardante da adsorção da xilose na superfície do catalisador.

MIKKOLA *et al.* (2000) desenvolveram um modelo semi-competitivo de adsorção-dessorção para hidrogênio e para as moléculas orgânicas de grande tamanho. Sabendo que as moléculas orgânicas que fazem parte da reação são muito maiores que os átomos de hidrogênio, não seria realístico assumir uma adsorção completamente competitiva do hidrogênio e das moléculas orgânicas, porque entre essas moléculas sempre ocorre adsorção intersticial nos sítios acessíveis ao hidrogênio. Contudo, as etapas de adsorção e

dessorção são assumidas como rápidas, embora se pressupõe que a reação na superfície catalítica seja a etapa controladora.

Para MIKKOLA *et al.* (2000), a reação de hidrogenação da xilose em reator de leito de lama foi descrita por um modelo pseudo-homogêneo e devido ao tamanho pequeno das partículas em meio à vigorosa agitação, as resistências à transferência de massa externa e interna foram descartadas. Cálculos prévios baseados em valores observados experimentalmente pela cinética e estimados a partir dos coeficientes de difusão do hidrogênio (MIKKOLA *et al.*, 1999b) indicaram que o fator de efetividade estava em torno de 1. A energia de ativação calculada para a reação de hidrogenação da xilose estaria em torno de 53 kJ/mol.

Vale salientar, que durante experimentos cinéticos realizados em sistemas trifásicos é necessário remover todas as resistências à transferência de massa que possam aparecer, principalmente, na interface gás-líquido, na interface líquido-sólido e dentro dos poros do catalisador. Uma forma clássica de evitar tais resistências é usar um agitador eficiente com uma velocidade de agitação suficientemente alta. Entretanto, pequenas partículas de catalisador, em escalas de micrômetros, geralmente menores que 50 μm , são usadas para evitar a resistência à transferência de massa interna nas partículas de catalisador (SALMI *et al.*, 2004).

Os reatores que operam em batelada são muito utilizados em experimentos cinéticos em sistemas trifásicos. Sozinhos, entretanto, eles não podem revelar todas as características do processo catalítico. A desativação do catalisador geralmente é severa, porque moléculas orgânicas complexas interagem com a superfície do sólido. A desativação nem sempre é

visível a partir das curvas cinéticas obtidas a partir do reator em batelada; de preferência, é necessário repetir alguns experimentos com catalisador reciclado. Dados cinéticos de hidrogenação catalítica são frequentemente ocultados pela desativação do catalisador. Isto pode levar a interpretação incorreta dos dados cinéticos, principalmente se os experimentos em reator de leito de lama, não são suportados por experimentos em recursos contínuos. Um caso complicado é a lenta desativação, que não é revelada por simples repetição dos experimentos (SALMI *et al.*, 2004).

CREZEE *et al.* (2003) utilizaram um modelo para a reação de hidrogenação da glicose com a taxa de reação do tipo L-H, assumindo que ocorre adsorção não competitiva de hidrogênio e D-glicose em diferentes sítios do catalisador. A adsorção de hidrogênio é de forma molecular ou dissociativa, mas devido à adsorção ser lenta isto resulta, em ambos os casos, numa dependência linear em relação à pressão de hidrogênio.

BRAHME & DORAISWAMY (1976) realizaram experimentos cinéticos para a hidrogenação de 108 g/L – 178 g/L de D-glicose usando 10,00 g/L - 29,40 g/L de catalisador Ni-Raney a temperaturas variando entre 350K - 419 K e sob pressão de 4 bar - 21 bar. A partir de gráfico de Arrhenius estudaram duas regiões de temperaturas diferentes. As energias de ativação foram estimadas em 44 kJ/mol entre 350K e 373K e 6 kJ/mol entre 373K e 419K. A modelagem cinética foi empreendida a temperaturas abaixo de 373K. Um modelo de reação, do tipo Eley-Rideal, foi proposto entre hidrogênio molecularmente adsorvido e D-glicose na fase líquida com dessorção do produto (sorbitol) controlando a reação global.

WISNIAK & SIMON (1979) hidrogenaram D-glicose na faixa de 358K – 403K, 3 bar – 68 bar, e um catalisador com Ni (0,5–9,0%)-Raney e de Ru (5%)/C. Em todos os casos a reação mostra uma dependência de primeira ordem com relação a D-glicose (a concentrações acima de 540 g/L, 54% em massa). Ru/C aparece como o catalisador mais efetivo. Para a hidrogenação de D-glicose a 40 bar uma energia de ativação de 18,80 kJ/mol com 3% de Ni-Raney e 70,30 kJ/mol com 3% de rutênio. Para a hidrogenação da glicose em presença de rutênio, dois tipos de modelos de reação foram apresentados dependendo da pressão do hidrogênio. A pressões inferiores a 34 bar – 40 bar, um modelo de Eley-Rideal (E-R) foi sugerido com a etapa controladora sendo a reação na superfície entre o hidrogênio atômicamente quimissorvido e a D-glicose não adsorvida. A pressões superiores a 34 bar – 40 bar, um modelo de Langmuir-Hinshelwood foi proposto, em que a superfície de reação entre o hidrogênio atômicamente quimissorvido e a glicose adsorvida foi a etapa controladora.

TUREK *et al.* (1983) sugeriram um quarto modelo para a hidrogenação de D-glicose a D-sorbitol com catalisador de níquel-sílica a 353K – 423K e 16 bar -100 bar. Neste modelo, o hidrogênio molecularmente adsorvido reage com a D-glicose adsorvida, no qual a adsorção de hidrogênio e D-glicose tomam lugar em diferentes sítios.

DÉCHAMP *et al.* (1995) estudaram a cinética da hidrogenação catalítica de soluções aquosas de D-glicose em alta pressão em reator de leito gotejante em modo de escoamento concorrente descendente. As reações de hidrogenação utilizaram catalisador de níquel suportado em sílica-alumina de composição 48,4% Ni; 5,15% Al; 8,46% Si na forma cilíndrica extrudada (6,30 mm x 1,60 mm). As condições de operação foram 343K a 403K

em uma faixa de pressão de 40 bar -120 bar. A partir de gráficos de Arrhenius da taxa de reação inicial medida entre 343K e 403K sob 80 bar de pressão de hidrogênio, uma energia de ativação de cerca de 67 kJ/mol foi obtida. Este valor, muito maior que a energia de ativação da difusão em líquidos (12-21 kJ/mol), indica que a taxa de reação foi controlada pela cinética na superfície do metal. Os dados cinéticos obtidos a partir de medidas das taxas de reação inicial como uma função da temperatura, pressão e massa de catalisador foram descritas por expressões de taxa de Langmuir-Hinshelwood no modelo em que a reação entre D-glicose e hidrogênio molecular, ambos adsorvem na superfície do níquel, é a etapa controladora.

A Tabela 1.1 abaixo descreve algumas equações de modelos utilizados pelos autores para descrever o processo de hidrogenação catalítica da glicose, mas que também servem de base para outros sacarídeos.

TABELA 1.1 – Resumo de equações de modelo com apresentação de alguns parâmetros estimados (CREZEE *et al.*, 2003).

Autores	Mecanismo	Equações	Parâmetros	Comentários
BRAHME & DORAISWAMY, (1976)	Reação entre hidrogênio molecularmente adsorvido e D-glicose na fase líquida	$r = \frac{kK_{H_2}C_G C_{H_2}}{1 + K_{H_2}C_{H_2}}$	$k = 6,2 \times 10^8 e^{-62,760/RT} \text{ (h}^{-1}\text{)}$ $K_{H_2} = 4,5 \times 10^4 e^{38,493/RT} \text{ (L/mol)}$	
WISNIAK & SIMON, (1979)	Reação entre hidrogênio atômica-mente adsorvido e D-glicose na fase líquida	$r = \frac{kK_H C_G P_H}{(1 + K_S C_S + \sqrt{K_H P_H})^2}$		Válido para Ni-Raney e Ru/C a pressões baixas entre 34 bar - 40 bar
	Reação entre hidrogênio atômica-mente quimissorvido e D-glicose adsorvida	$r = \frac{kK_H K_G C_G P_H}{(1 + K_G C_G + K_S C_S + \sqrt{K_H P_H})^3}$		Válido para Ru/C a pressões maiores que 34 bar - 40 bar
TUREK <i>et al.</i> (1983)	Reação entre hidrogênio molecularmente adsorvido e D-glicose adsorvida em diferentes sítios	$r = \frac{kK_{H_2} K_G C_G C_{H_2}}{(1 + K_{H_2} C_{H_2})(1 + K_G C_G)}$	$k = 1,62 e^{-38,500/RT} \text{ (mol/g.s)}$ $K_{H_2} = 2,8 e^{11798/RT} \text{ (L/mol)}$ $K_G = 1,7 e^{3850/RT} \text{ (L/mol)}$	
DÉCHAMP <i>et al.</i> (1995)	Reação entre hidrogênio molecularmente adsorvido e D-glicose adsorvida	$r = \frac{kK_{H_2} K_G C_G P_{H_2}}{(1 + K_G C_G + K_{H_2} P_{H_2})^2}$	A 403K $k = 497 \text{ mmol/g}_{Ni} \cdot h$ $K_G = 0,87 \text{ (L/mol)}$ $K_{H_2} = 0,07 \text{ MPa}^{-1}$	

1.5. REATORES QUÍMICOS

Reatores catalíticos gás-líquido-sólido ou líquido-sólido são largamente aplicados na indústria química em processos envolvendo hidrogenação, oxidação, epoxidação, alquilação e aminação redutiva. Dentre eles, os reatores de leito gotejante (RLG) são preferidos em processos industriais de larga escala, devido à simplicidade do equipamento e a facilidade de operação, especialmente com respeito à manipulação do catalisador, que pode ser utilizado na forma de partículas. Alguns exemplos de processos industriais envolvendo RLG são: hidrocessamento (hidrocraqueamento, hidrodessulfurização, hidrodenitrogenação, hidrodemetalização, etc.) de petróleo, etinilação de formaldeído a butinediol, hidrogenação de compostos orgânicos como aldeídos (para oxoálcoois), acetilenos, nitroaromáticos, ácidos/ésteres carboxílicos, epoxidação de olefinas e hidroxilação de fenóis, etc. (SAROHA & KHERA, 2006).

Reatores de leito gotejante são reatores trifásicos nos quais a fase sólida se encontra em forma de um leito catalítico de recheio e apresenta o fluxo da fase líquida e da fase gasosa, em sua maioria, cocorrente e descendente através dos espaços intersticiais. Estes reatores são usados extensivamente para hidrogenação, oxidação e hidrodenitrogenação, aplicações na química, bioquímica e indústria de remediação ambiental. Os RLGs têm sido operados tradicionalmente sob regime estacionário, entretanto, recentes experimentos têm estudado operações em regime transiente, desenvolvidos em reatores de laboratório (DUDUKOVIC *et al.*, 1999; AL-DAHMAN *et al.*, 1997; KUNDU *et al.*, 2001).

Reatores de leito gotejante, em que o catalisador é usado em forma de partículas podem ser operados com escoamento concorrente ascendente ou descendente das fases gasosa e líquida. Entretanto, a hidrodinâmica e a transferência de calor e de massa são diferentes para os modos de operação cocorrente ascendente e descendente. Em alguns casos, o escoamento contracorrente das fases também é utilizado, por exemplo, na indústria nuclear.

A operação cocorrente ascendente promove melhor mistura axial e radial que a operação descendente devido a transferência de massa e de calor entre líquido e sólido serem maiores. Este uso é aconselhável para reações altamente exotérmicas em que o calor tem que ser removido do reator continuamente (KUNDU *et al.*, 2001). Por sua vez, a operação cocorrente descendente é usada geralmente em reatores industriais devido às vantagens do ponto de vista da distribuição de líquido, eficiência de molhamento e estabilidade térmica, melhor estabilidade mecânica, relativamente baixa perda de carga e ausência de inundações (SABERIAN-BROUNDJENNI, 1984 e LATIFI, 1988).

Quando o escoamento é descendente para as fases gás e líquido e de acordo com as características de empacotamento do leito são observados basicamente quatro regimes de escoamento (NG & CHU, 1987). São eles: gotejante, pulsante, *spray* e borbulhante. Os reatores industriais operam tanto na região de transição entre o gotejante e o pulsante, quanto no regime de fluxo pulsante, devido a alta interação gás-líquido nesses regimes.

Os regimes mencionados acima podem ser amplamente categorizados dentro de duas classes principais: regime de baixa interação e de alta interação. O de baixa interação (gotejante) não existe no modo de operação ascendente. Por outro lado, o uso de regime de

alta interação (bolha, pulsante e spray) tem sido sugerido para os modos de operação ascendente e descendente. Há diferença entre os regimes de escoamento nos dois modos de operação, porém, o domínio do regime pulsante é maior para o modo cocorrente ascendente quando comparado ao modo de operação descendente (SAROHA & KHERA, 2006).

RLGs operam à alta pressão, cerca de 200 bar a 300 bar com o intuito de reduzir a desativação do catalisador, aumentar a solubilidade do reagente gasoso, obter alta conversão e melhorar a transferência de calor. A cinética das reações conduzidas em RLGs requer altas temperaturas, que favorecem o aumento da expansão do gás e impedem que o reagente gasoso se dissolva completamente no líquido. Elevadas pressões atuam contra isso e ajudam a aumentar a solubilidade. Contudo, efeitos da pressão de operação nos diferentes parâmetros hidrodinâmicos (perda de carga, retenção líquida e eficiência de molhamento) são importantes para a projeção e proposição de aumentar a escala (NIGAM & LARACHI, 2005).

Os reatores de leito fixo têm grande importância entre os sistemas de reação trifásicos encontrados na prática industrial. Vários regimes de escoamento podem ser encontrados nesses sistemas, dependendo da velocidade mássica superficial, das propriedades do fluido, e das características do leito. O regime gotejante admite como relativamente baixas as velocidades do gás e do líquido. Nele, o reagente líquido flui em sentido descendente através do leito fixo e forma um filme fino em volta do sólido catalítico. O reagente gasoso, sendo a fase contínua, preenche o remanescente espaço vazio do leito catalítico e flui separadamente (BHASKAR *et al.*, 2004).

A priori, em aplicações industriais os catalisadores são geralmente avaliados em reatores do tipo piloto para gerarem dados cinéticos e serem estudadas as influências das condições de operação. O comprimento do reator de leito gotejante industrial é normalmente 10-20 vezes maior que o da planta-piloto, entretanto, não é possível operar reatores de planta-piloto e industrial com a mesma velocidade do líquido e velocidade mássica superficial simultaneamente. Geralmente, os experimentos são conduzidos no espaço de velocidade dos reatores industriais, devido a velocidade mássica superficial no reator da planta-piloto ser 10-20 vezes menor. Contudo, a baixa velocidade mássica superficial observada nos reatores pequenos resulta em baixos níveis de conversão e em molhamento incompleto do catalisador. Entretanto, a dispersão axial torna-se significativa em alguns reatores de planta-piloto, embora ela seja negligenciada no caso de reatores industriais. Efeitos de parede e má distribuição do líquido são alguns dos outros problemas relacionados aos reatores em escala piloto (BHASKAR *et al.*, 2004).

Antes de projetar a mudança de pequena para média ou alta escala de um processo em reator de leito gotejante faz-se necessário conhecer as principais diferenças entre reatores de escala piloto e reatores industriais. A Tabela 1.2 abaixo revela algumas características principais de ambos os esquemas.

TABELA 1.2 – Descrição de parâmetros comparativos entre reatores de leito gotejante de escala industrial e piloto (BHASKAR *et al.*, 2004).

Parâmetros	Reator industrial	Reator piloto
Comprimento	10 – 25 m	0,5 – 2,0 m
Diâmetro	1 – 4 m	0,5 – 4,0 cm
Velocidade superficial do gás	14,8 – 2200 cm/s	1,48 – 220 cm/s
Velocidade superficial do líquido	0,8 – 2,5 cm/s	0,08 – 0,25 cm/s
Molhamento	Completo	Parcial
Regime de escoamento	Gotejante / fluxo pistão	Gotejante
Dispersão axial	Negligenciável	Significante em alguns casos
Irrigação do catalisador	Muito boa	Pobre
Transferência de massa	Muito boa	Pobre
Caminhos preferenciais	Negligenciável	Significante
Modo de operação	Não isotérmico	Isotérmico

Reatores de leito gotejante (RLGs) são reatores tubulares recheados com leito de partículas sólidas em que as correntes de gás e líquido são processadas em fluxo descendente cocorrente. A tecnologia do RLG prevalece em diversas áreas da indústria e alcança um amplo espectro de aplicações, incluindo a produção de derivados de petróleo e combustíveis, a produção de *comodities* e especialidades químicas, farmacêuticas, pesticidas e herbicidas (KHADILKAR *et al.*, 2005; ILIUTA *et al.*, 1999).

Recentemente o uso de catalisadores é crescente, reduzindo as limitações de transferência de massa que freqüentemente torna-se o mecanismo de controle da taxa de conversão (MILLS & CHAUDHARI, 1999). Entretanto, menos atenção é dada a sistemas borbulhantes e a condições hidrodinâmicas de alta interação (borbulhante ou borbulhante-pulsante) (GIANETTO & SPECCHIA, 1992; BANCHERO *et al.*, 2004).

Assim, os reatores de leito gotejante são freqüentemente aplicados na indústria para reações extremamente exotérmicas, um bom exemplo é a hidrogenação de hidrocarbonetos insaturados na pirólise da gasolina (HANIKA & LEDERER, 1993), oxidação de intermediários orgânicos, etc. Em um sistema de reação contendo, além da fase sólida ativa uma mistura de duas fases fluidas, freqüentemente, os fenômenos de transporte presentes influenciam no valor da reação aparente (HANIKA, 1999).

Reatores multifásicos têm um grande papel na realização de reações entre as fases gás e líquido sobre o sólido catalítico. Eles formam a base para a produção de uma ampla variedade de intermediários e produtos finais como: síntese de gás a combustível, produção de monômeros, fármacos e tratamento de óleo. Devido ao fato desses processos serem diferentes quanto à natureza química, aproximadamente, todos eles podem ser caracterizados por dois recursos comuns: a necessidade de remoção do calor liberado no leito catalítico e a necessidade de proporcionar um transporte de massa altamente intensivo de reagentes para a superfície do catalisador. Dependendo do tamanho das partículas de catalisador, dois tipos de sistemas de reatores são tipicamente usados: reatores de leito de lama, onde a reação acontece entre as partículas de catalisador móveis e as fases gás e

líquido ou reatores de leito fixo, onde a reação entre os componentes gasoso e líquido é processada sobre o catalisador estacionário (DATSEVICH & MUHKORTOV, 2004).

Geralmente, reatores de leito de lama são usados para pequenas produções. Neste sistema de reator é fácil manter o controle efetivo de temperatura e a intensiva transferência de massa entre as fases, o que permite efetuar a reação sob baixa pressão em comparação aos reatores de leito fixo. Entretanto, reatores de leito de lama têm algumas desvantagens, como dificuldades na separação entre produtos e catalisador; o atrito do catalisador durante a reação faz algumas partículas diminuírem de tamanho, alcançando, em alguns casos, 10 μm ou menos; o contato de subprodutos indesejados com a superfície do catalisador; abrasão do equipamento (tubulação, bombas, etc.) causado pelo movimento de partículas duras; baixa produtividade específica da unidade do reator relativo ao seu volume (incluindo vasos para a preparação do catalisador, aparato de filtração, etc.). Embora a velocidade de reação relacionada à massa de catalisador seja mais alta, a complexidade na organização de um processo contínuo é observada, considerando os estágios de separação do catalisador e a regeneração do mesmo (DATSEVICH & MUHKORTOV, 2004).

Reatores multifásicos de leito fixo são uma alternativa aos processos para catalisadores suspensos (agitados). A principal vantagem destes reatores é a ausência de separação do catalisador, o que facilita um modo de operação contínuo. Por outro lado, em comparação aos reatores de leito de lama, os reatores de leito fixo têm algumas desvantagens, como o uso de partículas grandes de catalisador; a alta pressão utilizada no processo devido à difusão intraparticular e à baixa eficiência da transferência de massa gás-líquido-sólido; a complexidade no controle de temperatura em reações exotérmicas e

problemas com os chamados “pontos quentes” que podem levar ao aquecimento descontrolado do reator, às vezes à destruição do reator; a necessidade de eficiente distribuição de líquido e gás no interior do reator e a complexidade do equipamento, principalmente em casos de recirculação de gás.

Exemplos típicos de reações trifásicas são as de hidrogenação. Por elas serem exotérmicas, quando acontecem em reatores de leito fixo, o excesso de calor advindo da própria reação deve ser retirado do leito catalítico, pois a alta temperatura resulta em má seletividade e possível descontrole do processo (DATSEVICH & MUHKORTOV, 2004).

Existem vários métodos de remover calor do leito catalítico: através da parede do reator (reatores de leito fixo multitubulares) (SIE & KRISHNA, 1999); pela instalação de trocadores de calor no interior do leito catalítico (LEBEDEV, 1981); pela recirculação de gás pelo leito (WESTERTEP & WAMMES, 1998; DIECHELMANN & HEINZ, 1988); pela adicional distribuição de um intermediário de gás recirculando em diferentes seções do reator (SIE & KRISHNA, 1999; WESTERTEP & WAMMES, 1998) e por líquido recirculando (DATSEVICH *et al.*, 1988; DEUGD *et al.*, 2003).

A aplicação de reatores multitubulares exige uma medida complexa para fornecer condições hidrodinâmicas uniformes em todos os tubos. Embora a transferência de calor na direção radial não seja eficiente para utilização de calor de reação, os tubos dos reatores nas unidades industriais têm diâmetros de 4 cm – 8 cm, o que exige equipamento especial para carga e descarga do catalisador.

Reatores com trocadores de calor instalados no leito catalítico podem raramente ser encontrados na indústria. O problema é que o controle de temperatura não pode funcionar

apropriadamente, por isso, o catalisador perde sua atividade durante o uso, como resultado, as zonas de máxima liberação de aquecimento no leito podem variar de local. Entretanto, a maioria dominante das reações é acompanhada pela formação de subprodutos que podem cobrir a superfície de transferência de calor, diminuindo drasticamente as propriedades de transferência de calor dos trocadores de calor.

Reatores com entrada adicional de gás nas seções intermediárias do leito catalítico para resfriar o catalisador podem, às vezes, ser encontrados na indústria. Entretanto, a indústria prefere não usar este modo por causa da dificuldade no algoritmo de controle e ineficiente remoção de calor. Reatores de leito gotejante (RLG) ou reatores de coluna recheada de bolhas (RCB) são os reatores mais utilizados. Neles, a eficiente remoção de calor de reação, bem como a intensiva transferência de massa gás-líquido e líquido-sólido, é feita por recirculação de gás comprimido através do leito catalítico numa quantidade que significativamente excede a demanda pela reação proposta (SIE & KRISHNA, 1999; WESTERTEP & WAMMES, 1998).

No caso de recirculação de líquido, este é distribuído sobre a superfície do catalisador, formando um filme móvel descendente. A demanda, controlando o aquecimento da mistura de reação é provida pela diluição da alimentação com o produto final por meio da recirculação. O calor de reação é removido na saída do resfriamento situada na linha de reciclo.

Recentemente, têm sido publicados vários trabalhos, mencionando os numerosos aspectos do comportamento de reatores de leito fixo, como a hidrodinâmica, cinética química, transferência de calor e massa. O principal interesse na aplicação industrial

apresenta a tecnologia onde os processos são feitos na fase líquida, previamente, saturada com gás (DATSEVICH & MUHKORTOV, 1997). Esta tecnologia é caracterizada por alta produtividade e baixa necessidade de energia.

RLG e RCB com gás recirculando são usados para realizar reações exotérmicas como hidrogenação de nitrocompostos, olefinas e aldeídos.

Com relação a alguns aspectos da hidrodinâmica do fluxo das fases gasosa e líquida no recheio catalítico, pode-se destacar que as partículas usadas em reatores de leito fixo são fortemente restritas em tamanho. De um lado, elas deveriam ser tão pequenas quanto possível para diminuir a limitação de difusão intraparticular, por outro lado, o uso de pequenas partículas de catalisador leva a um significativo aumento na perda de carga. Como uma regra, em reatores industriais as partículas de 1 mm - 10 mm (principalmente 3 mm - 5 mm) são usadas.

Em muitas reações industriais, os catalisadores usados em reatores de leito fixo são muito ativos. Por isso que a taxa de reação global é definida por transferência de massa dos compostos reagentes para a superfície do catalisador. Para analisar a seguinte transferência de massa considerando a reação: $L(\text{líquido}) + nG(\text{gás}) \rightarrow R(\text{líquido})$, geralmente nos processos de hidrogenação e oxidação, a taxa de reação química é limitada pelo transporte de massa de hidrogênio ou oxigênio (JENCK, 1991). Em muitas aplicações industriais, o reator é operado sob condições de alta concentração do componente líquido na entrada do reator e muito baixa concentração na saída (DATSEVICH & MUHKORTOV, 2004).

A situação ideal para efetuar a reação é o caso em que a concentração do líquido corresponde à concentração estequiométrica do gás na superfície do catalisador (ex. $C_{LS} =$

$C_{GS/n}$), e se o catalisador é ativo, ambas as concentrações são iguais a zero (Figura 1.5a). Entretanto, gases como hidrogênio e oxigênio têm má solubilidade em líquidos. Como resultado, na parte inicial do reator, a concentração do líquido significativamente excede à concentração de equilíbrio do gás na fase líquida. Considerando isso, a resistência ao transporte de massa de gás para líquido (ou líquido para sólido) tem um grande papel na transferência de massa gás-sólido global, existindo um intervalo entre as concentrações dos componentes gás e líquido no seio do líquido bem como entre as concentrações de gás e líquido na superfície do catalisador (Figura 1.5b).

Em outros trabalhos, a taxa de reação global é definida apenas pela transferência de massa de gás através do seio do líquido para a superfície do catalisador. Por outro lado, na parte final do leito catalítico, a concentração de líquido no seio e na superfície do catalisador torna-se menor, e o papel dos reagentes gás e líquido muda. Nesta parte do comprimento do catalisador, a concentração de gás ambos no seio do líquido e na superfície do catalisador torna-se maior que as correspondentes concentrações do reagente líquido (Figura 1.5c), e portanto, a taxa de reação depende apenas da transferência de massa do líquido na superfície do catalisador. A Figura 1.6 mostra os perfis de concentração do líquido e do gás ao longo do leito catalítico.

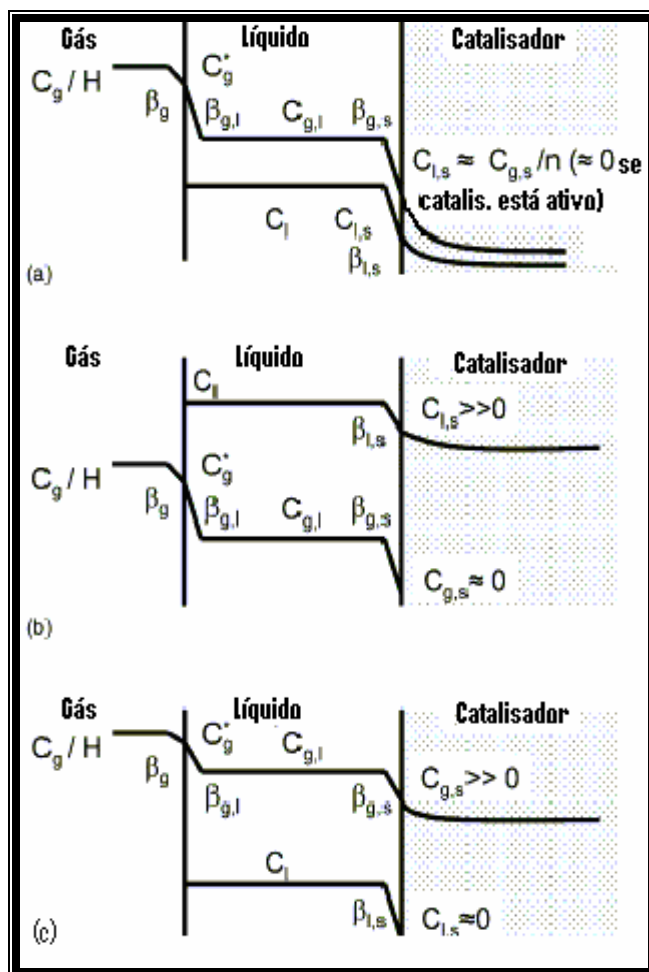


FIGURA 1.5 – Mecanismo de transferência de massa de gás e líquido para a superfície do catalisador: (a) perfil de concentração ideal para reação gás-líquido $C_{L,S} \approx C_{G,S}/n (=0)$; (b) perfil de concentração real na parte inicial do reator $C_{G,S} \ll C_{L,S}$ e (c) perfil de concentração real na parte final do reator $C_{G,S} \gg C_{L,S}$ (DATSEVICH & MUHKORTOV, 2004).

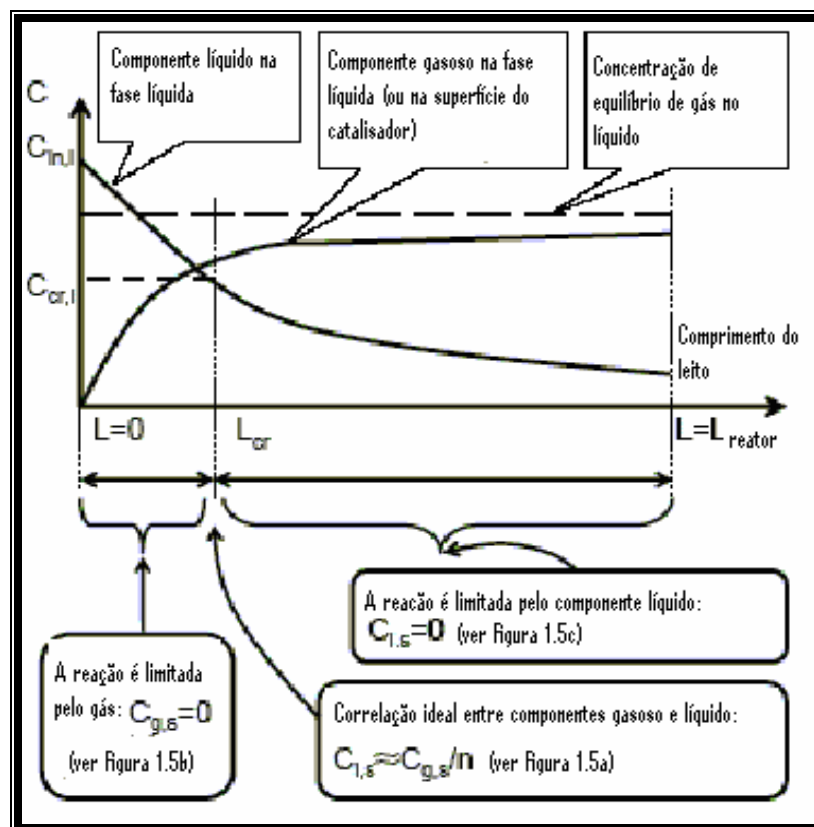


FIGURA 1.6 – Perfil de concentração de líquido e gás *versus* comprimento do reator (DATSEVICH & MUHKORTOV, 2004).

Para a segurança do processo se o calor de reação não for removido de todo o leito catalítico ou de parte dele, o catalisador pode ser aquecido à alta temperatura e isto, na verdade, vai provocar conseqüentes reações paralelas com ainda mais alta liberação de calor. O aumento da temperatura causará a evaporação de significativa quantidade de líquido que pode levar a uma elevação na pressão e, como resultado, a destruição do reator. Provavelmente a razão para este comportamento pode ser explicada pela presença de “zonas mortas” – o conglomerado de partículas sendo relativamente isoladas a partir da

vizinhança do escoamento. No início do leito catalítico, onde a concentração de líquido excede a concentração de gás na superfície do catalisador, a concentração de líquido no interior das partículas de catalisador é irrelevante comparada à concentração externa (Figura 1.5b). Devido ao fluxo desigual do gás causado, por exemplo, pelas grandes moléculas de subprodutos, bloqueando as partículas de catalisador, existem condições em que a remoção de calor a partir destas partículas não é eficiente (DATSEVICH, 2003).

O desenvolvimento de tal descontrole acontece em segundos e não pode ser acompanhado por uso de sistemas de controle de processos. Como uma regra, nos sistemas especiais, a purga do reator com gás inerte deveria ser instalada, mas isto aumenta os investimentos e custos da produção (DATSEVICH & MUHKORTOV, 2004).

A não homogeneidade da mistura de reação que flui no reator de leito gotejante é uma característica típica desse sistema. A má distribuição do líquido no leito catalítico possibilita a formação de zonas secas ou não molhadas que são perigosas especialmente em casos de reação fortemente exotérmica ou sob condições adiabáticas. A interação entre a reação exotérmica e os fenômenos de transporte é um evento muito sério, principalmente próximo ao ponto de ebulição da mistura de reação (HANIKA *et al.* 1977; HANIKA *et al.*, 1981).

CAPÍTULO 2 – METODOLOGIA E MATERIAIS

No presente capítulo estão apresentados e descritos os materiais e a montagem experimental utilizados, bem como os métodos aplicados no desenvolvimento do processo contínuo de hidrogenação catalítica de sacarídeos em presença de catalisador de níquel suportado em carvão ativado. Destacam-se os procedimentos de preparação e caracterização do catalisador, as avaliações do catalisador em reator de leito de lama, a montagem e operação do reator de leito gotejante e as análises dos reagentes e produtos por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).

2.1. PREPARAÇÃO DO CATALISADOR

O catalisador de níquel suportado em carvão ativado foi submetido às etapas de preparação descritas a seguir: pré-tratamento do suporte, impregnação úmida do metal ao carvão ativado, secagem, calcinação e redução do catalisador.

O carvão ativado fornecido pela Carbomafra S. A. do tipo granulado, referência 119 e dimensões na faixa de 3,50 mm a 8,00 mm, foi previamente classificado, através de peneiramento, utilizando a série ASTM. Selecionando-se partículas de diâmetro médio de 4,57 mm e lavado com água destilada morna durante 6 horas para remoção de pó.

A solução precursora utilizada para a impregnação do suporte foi preparada com nitrato de níquel hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) da Vetec Química Ltda. O processo ocorreu em mesa agitadora (incubadora de bancada) com agitação orbital marca Marconi,

modelo MA420, nas condições de temperatura ambiente e agitação contínua de 150 rpm durante 48 h. Antes de iniciar o processo de impregnação, o pH da solução de nitrato de níquel foi medido e apresentou-se ácido (pH 4,4); após adição do suporte (carvão ativado) à solução passou para pH 6,1. Depois do período de impregnação do níquel ao suporte, parte da solução excedente foi descartada, restando o material apresentado na Figura 2.1, que foi seco, em temperatura ambiente, até evaporação parcial do líquido e consequente diminuição da umidade, seguida por secagem em estufa a 373K por 24h.

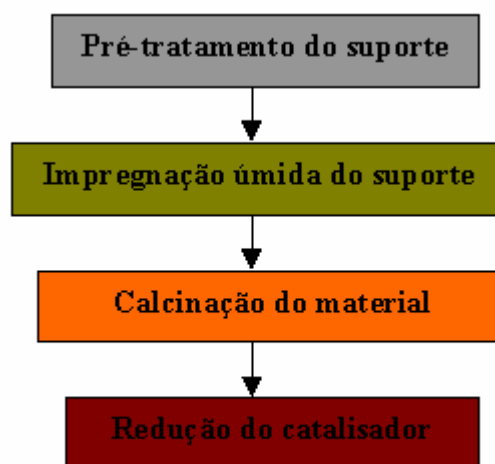


FIGURA 2.1 – Carvão ativado após 48 h de impregnação com a solução de nitrato de níquel hexahidratado.

Para a realização dos testes catalíticos em reator de leito de lama, parte do material impregnado, de tamanho 4,57 mm, foi reduzido à granulometria entre 0,047 mm e 0,074 mm e então submetido à calcinação e posterior redução.

A calcinação do material, ocorreu em reator de leito fixo aquecido por forno termicamente isolado de marca Lindberg BlueM a 773K, em presença de argônio na vazão de 1,25 mL/min.g_{cat} durante um período de 5 h. Depois de calcinado, o catalisador foi reduzido em presença de argônio e hidrogênio na proporção de 1:1 a 773K e vazão total dos gases de 2,50 mL/min.g_{cat} por um período de 3 h.

O Fluxograma 2.1 abaixo representa as etapas de preparação do catalisador.



FLUXOGRAMA 2.1 – Preparação do catalisador de Ni/C.

2.2. AVALIAÇÃO DO CATALISADOR E PROCESSAMENTOS EM REATOR DE LEITO DE LAMA

O catalisador foi avaliado no reator de leito de lama pressurizado, modelo PARR 4531 com capacidade de 1L, acoplado a um controlador de temperatura tipo PID modelo PARR 4843, a um controle de pressão e agitação, no qual se processaram as reações de hidrogenação de soluções puras de xilose, lactose, sacarose e glicose, respectivamente. A Tabela 2.1. mostra algumas características dos açúcares utilizados na preparação das soluções aquosas citadas.

TABELA 2.1 – Características dos açúcares utilizados nos processos.

Açúcares	Fórmula química	Massa molecular (g/mol)	Solubilidade em água
D(+) Xilose P.A.	$C_5H_{10}O_5$	150,13	Muito solúvel
D(+) Lactose P.A. Monohidratada	$C_{12}H_{22}O_{11}.H_2O$	360,32	17g/100mL (20°C)
D(+) Sacarose P.A.	$C_{12}H_{22}O_{11}$	342,30	200g/100mL (25°C)
D(+) Glucose Anidra P.A. (dextrose)	$C_6H_{12}O_6$	180,16	Muito solúvel

As avaliações com mono e dissacarídeos tiveram como objetivo verificar a atividade do catalisador, identificar a possibilidade de seu reaproveitamento e quantificar o desempenho do processo em termos de conversão dos reagentes e do rendimento dos produtos. Foram utilizadas para isso, as condições de processo exibidas na Tabela 2.2.

TABELA 2.2 – Condições de reação de hidrogenação de xilose, lactose, sacarose e glicose em reator de leito de lama.

Reagentes	Xilose	Lactose	Sacarose	Glicose
Concentração inicial (g/L)	100	100	100	100
Massa de catalisador (g)	10	10	10	10
Temperatura (K)	413	413	413	413
Pressão de H ₂ (bar)	24	24	24	24
Rotação (rpm)	550	550	550	550
Tempo reação (h)	3	4	3	3
Volume de solução (mL)	500	500	500	500

Os açúcares foram alimentados no reator nas concentrações indicadas na Tabela 2.2, juntamente com o catalisador com granulometria entre 0,047 mm e 0,074 mm. Nas condições ambiente (1 bar, 300K), injetou-se hidrogênio no reator por alguns segundos para expulsar o ar existente no seu interior. Em seguida, iniciou-se o aquecimento, sob agitação e mantendo-se a pressão de hidrogênio em torno de 12 bar até que a temperatura atingisse o valor de operação (413K). Depois de atingida a temperatura, ajustou-se a pressão de

hidrogênio para 24 bar e após estabelecido o equilíbrio entre pressão, temperatura e agitação, iniciou-se a tomada de amostras, considerando a primeira delas em tempo zero. No total foram colhidas entre 8 e 10 amostras por reação.

Nos processamentos, em reator de leito de lama, referentes à xilose e à lactose, utilizou-se catalisador novo. Após cada uma destas operações, o catalisador foi separado da solução por filtração sob vácuo, lavado com água quente e seco em estufa a 373K por 48 h. Então esse material foi reutilizado nas reações de hidrogenação de sacarose e de glicose, respectivamente. Esse procedimento teve a intenção de observar se a atividade do catalisador era mantida após o uso sem ser submetido à regeneração.

Durante cada uma das reações as amostras colhidas em intervalos de 10, 15 e 30 minutos foram guardadas sob refrigeração, para evitar a degradação dos açúcares e polióis, até que fosse realizada a análise cromatográfica em HPLC.

O reator de leito de lama, apresentado na Figura 2.2 operou em batelada para as fases sólida e líquida e de forma semicontínua para a fase gasosa. Em sua operação, o hidrogênio foi introduzido através de uma válvula acoplada a um poroso mergulhado na solução, localizada no topo do reator, mantendo-se a pressão constante e medida por meio de um transdutor. O controle de temperatura do sistema era feito pelo controlador tipo PID (PARR 4843), cujos sensores eram termopares que ficavam imersos no reator. Durante toda a reação uma válvula solenóide controlava o fluxo de água através de uma serpentina para manter a temperatura constante e, portanto, o sistema isotérmico durante o processo. A agitação durante a reação era feita por um sistema mecânico acoplado a um motor, facilitando o contato catalisador-solução.



FIGURA 2.2 – Reator descontínuo de leito de lama (PARR 4531) (direita) e controlador de temperatura, pressão e agitação tipo PID (PARR 4843) (esquerda).

2.3. PROCESSAMENTO EM REATOR DE LEITO GOTEJANTE

O processamento das reações de hidrogenação dos sacarídeos em reator de leito gotejante foi realizado no sistema mostrado nas Figuras 2.3 e 2.4 que representam a montagem e o esquema do reator com seus acessórios principais.



FIGURA 2.3 – Unidade de hidrogenação de sacarídeos. Reator de leito gotejante.

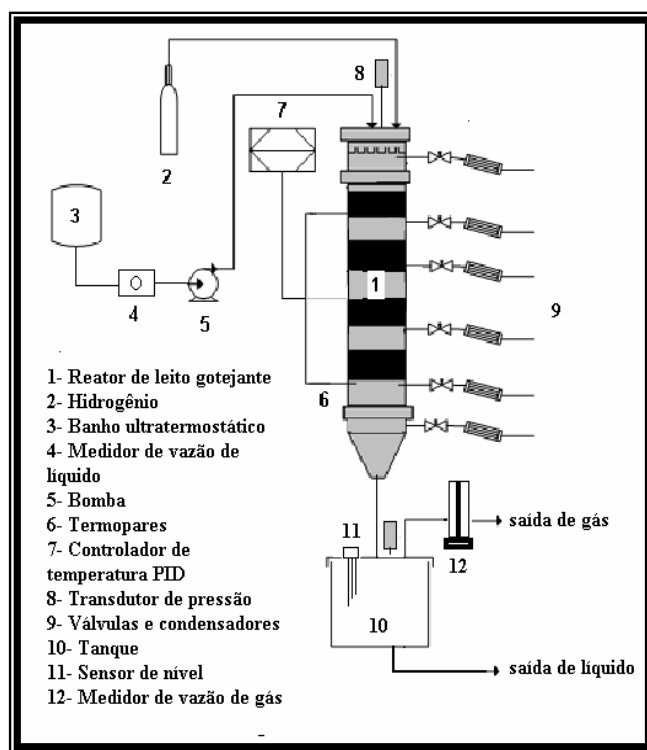


FIGURA 2.4 – Esquema do reator de leito gotejante com os principais acessórios.

Durante a operação do reator, pôde-se destacar, com base na apresentação da Figura 2.4, os componentes e acessórios fundamentais do sistema, iniciando-se com o reator de leito gotejante (1), no qual as tarjas pretas simbolizam as resistências elétricas responsáveis pelo aquecimento do corpo do reator. Havia um indicador e dois controladores de temperatura; o *display* indicava a temperatura fornecida por cada um dos termopares (6), acionando-se uma chave seletora para o termopar desejado; já o controle era feito por dois controladores do tipo PID (7) um referente à parte superior e outro à parte inferior do reator.

Os processos de hidrogenação ocorreram com o hidrogênio (2) pressurizado injetado pela parte superior do reator por meio de válvulas e sua pressão mantida constante durante todo processo, sendo medida pelo transdutor (8).

A solução posta no banho ultratermostático (3) foi aquecida a 45°C e mantida nessa temperatura sob circulação até que fosse levada ao reator. Quando a bomba pulsante (5) era acionada, a solução era succionada a partir do banho, passava pelo medidor de fluxo de líquido (4) e era bombeada até a parte superior do reator.

As fases líquida e gasosa em escoamento descendente e cocorrente fluíam através do leito fixo (catalisador) colocado previamente dentro do reator. O distribuidor colocado no topo do reator contém 13 orifícios com diâmetro interno de 2 mm destinado à passagem do líquido e 6 tubos de igual diâmetro com altura de 20 mm para a passagem do gás; acoplado à base desta placa foi colocado um anel de vedação de borracha para evitar escoamento pela parede do reator. Com isso, procurou-se manter o escoamento das fases praticamente uniforme durante o processo, para evitar caminhos preferenciais que impedissem o melhor molhamento do catalisador.

Em torno de 30 minutos, aproximadamente, foram estabelecidas as condições de escoamento, pressão e temperatura, sendo então considerado o regime estacionário. A partir de então iniciavam-se as tomadas de amostras através das seis válvulas (9) localizadas do lado direito do reator. Os condensadores acoplados às válvulas tinham o objetivo de facilitar a tomada de amostras, sujeitas a altas pressões de hidrogênio e em temperatura de reação elevadas, evitando-se evaporações.

À medida em que a reação se processava, gás e líquido escoavam até o tanque (10) ou vaso separador. Neste recipiente o gás era separado do líquido e saía por uma válvula localizada na tampa do tanque, passando pelo medidor de fluxo de gás (12) e posteriormente sendo liberado para a atmosfera. Parte do líquido contido no tanque era periodicamente descartado através do acionamento de um sensor de nível (11). Cada vez que o nível atingia a altura correspondente à metade do tanque, o sensor, que estava acoplado a uma válvula solenóide, enviava um sinal elétrico, por meio de um relé, para que a válvula abrisse e liberasse a quantidade de líquido suficiente para manter o nível e conseqüentemente o equilíbrio do sistema, uma vez que o vaso encontrava-se sempre preenchido com líquido e gás devido ao processo ser contínuo.

A tomada de amostras, a partir das seis válvulas, era repetida duas ou três vezes para cada temperatura de reação, garantindo-se as medidas em estado estacionário. Da primeira até a última válvula ia sendo montado o perfil de concentração ao longo do reator e após o término de cada reação todas as amostras eram analisadas por meio de HPLC.

A Tabela 2.3 indica as condições de reação que foram aplicadas às hidrogenações dos mono e dissacarídeos em reator de leito gotejante, tomando por base experimentos realizados por MARANHÃO (2001).

TABELA 2.3 – Condições operacionais aplicadas às reações de hidrogenação da xilose, lactose e glicose no reator de leito gotejante.

Reagentes	Xilose	Lactose	Glicose
Concentração inicial (g/L)	100	100, 50	100
Massa de catalisador (g)	700	700	700
Temperatura (K)	393, 408, 423	393, 408, 423	393, 408
Pressão de H ₂ (bar)	10	10	10
Vazão de líquido (L/h)	5	5	5
Vazão de gás (L/h)	300	300	300
Tempo reação (h)	4	4	3

2.4. ANÁLISE CROMATOGRÁFICA

No monitoramento dos processos reacionais foi utilizada a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) aliada a uma interface (modelo 350) e um detector de índice de refração, permitindo a quantificação dos reagentes e produtos provenientes das reações de hidrogenação. O método cromatográfico aplicado utilizou a coluna AMINEX HPX – 87P, adequada à separação de carboidratos, acoplada ao cromatógrafo Varian Prostar apresentado na Figura 2.2. Como fase móvel foi usada água deionizada filtrada e degaseificada (milli-Q), com fluxo de 0,60 mL/min. A temperatura da coluna foi mantida a 80°C por meio de forno termicamente controlado.

2.5. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR

Características básicas do catalisador como área superficial, volume de poros, quantidade de metal em massa e cristalinidade foram analisadas. O suporte por meio de técnicas analíticas.

Dentre as diversas técnicas de caracterização, tanto o suporte e o catalisador de preparado em laboratório, foram submetidos à análise superficial de BET, difratograma de raio-X (DRX) e espectrofotometria de absorção atômica (AA).

Amostras do catalisador após redução e após reação foram submetidas à análise de área superficial e volume poroso em aparelho ASAP 2010 do Laboratório de Carvão Ativado da UFPB. A análise de difração de raio-X do carvão ativado e do catalisador após redução foi realizada num *X-ray diffractometer* D-5000 marca Siemens, no Departamento de Física da UFPE. A análise de absorção atômica do carvão impregnado com níquel e do catalisador após redução e após reação foi feita em espectrofotômetro de absorção atômica duplo feixe CGAA7000BC, realizado no LAMSA (Laboratório de Análises Minerais de Solo e Água) do Departamento de Engenharia Química da UFPE.

2.6. METODOLOGIA DE CÁLCULO E SIMULAÇÃO DOS PROCESSOS HIDROGENANTES

A modelagem dos processos contínuos de hidrogenação de sacarídeos operados em reator de leito gotejante, foi formulada segundo a constituição de balanços de massa

referentes aos reagentes e produtos presentes na fase líquida para cada uma das reações envolvidas. Tais equações de balanço comportaram os termos de dispersão axial, convecção forçada e reação, com este último considerando taxas de reações pseudo-heterogêneas do tipo (L-H), às quais, ao serem acopladas aos balanços formaram equações não lineares.

Para resolução das equações formuladas foram aplicadas as devidas condições de contorno, recorrendo-se ao método das linhas (ML), que associa o método das diferenças finitas ao método de Runge-Kutta de 4º ordem. Os sistemas de equações foram resolvidos através do Software Matlab versão 6.1. As soluções obtidas permitiram as simulações dos perfis de concentração dos componentes da fase líquida ao longo do eixo vertical do reator de leito gotejante.

CAPÍTULO 3 - MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO DE HIDROGENAÇÃO DE SACARÍDEOS

Avaliações cinéticas de reações catalíticas trifásicas de hidrogenação de sacarídeos foram realizadas em reatores de leito de lama, eliminados os efeitos de transferência de massa gás-líquido, líquido-sólido, e considerando como controladoras interações fluido-sólido representadas por etapas de adsorção, dessorção e reação dos componentes gasoso e líquido na superfície do catalisador.

3.1. AVALIAÇÕES CINÉTICAS DOS PROCESSOS DE HIDROGENAÇÃO DE SACARÍDEOS

A descrição do comportamento cinético dos processos de hidrogenação de sacarídeos é realizada elaborando-se um balanço de massa, no qual se considera a aplicação de um modelo heterogêneo representado por uma taxa de reação do tipo Langmuir-Hinshelwood (L-H). Admite-se que os fenômenos de adsorção, dessorção e reação das fases fluidas sobre o catalisador ocorrem em sítios ativos distintos. Assim, o balanço de massa para a operação é expresso por:

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{m_{cat}}{V_L} r \quad (3.1)$$

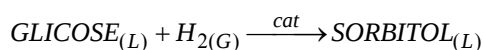
Com a taxa de reação (r) sendo expressa, de forma generalizada, da seguinte maneira:

$$r = k \theta_s \theta_{H_2} \quad ; \quad r = k \frac{K_{H_2} C_{H_2} K_s C_s}{(1 + K_{H_2} C_{H_2})(1 + K_s C_s)} \quad (3.2)$$

na qual k é a constante cinética e K_{H_2} e K_s são as constantes de equilíbrio de adsorção, do hidrogênio e da solução, respectivamente. m_{cat} é a massa do catalisador e V_L o volume de solução-suspensão.

Na descrição das taxas de reação para a hidrogenação dos monossacarídeos glicose (GL) e xilose (XL), respectivamente, levou-se em conta a semelhança entre os seus mecanismos de hidrogenação catalítica. Em ambos os casos, os componentes da fase líquida adsorvem em sítios metálicos do catalisador, enquanto o hidrogênio adsorve em sítios básicos do suporte. Fracas adsorções dos produtos são admitidas. Em consequência, tendo em vista os modelos L-H (Equação 3.2), escreve-se:

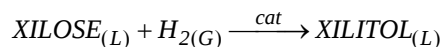
- para a hidrogenação da glicose (GL),



$$r_{GL} = \frac{k'_{GL} C_{GL}}{1 + K_{GL} C_{GL}} \quad (3.3)$$

$$k'_{GL} = \frac{k_{GL} K_{H_2} K_{GL} P_{H_2}}{H_{H_2} + K_{H_2} P_{H_2}} \quad (3.4)$$

- para a hidrogenação da xilose (XL),



$$r_{XL} = \frac{k'_{XL} C_{XL}}{1 + K_{XL} C_{XL}} \quad (3.5)$$

$$k'_{XL} = \frac{k_{XL} K_{H_2} K_{XL} P_{H_2}}{H_{H_2} + K_{H_2} P_{H_2}} \quad (3.6)$$

nas quais, r_{GL} e r_{XL} são as taxas de reação da glicose e da xilose, respectivamente, enquanto K_{GL} , K_{XL} , K_{H_2} , P_{H_2} e H_{H_2} são as respectivas constantes de equilíbrio de adsorção referentes a glicose, xilose e ao hidrogênio e a pressão e a constante de Henry para o hidrogênio. k'_{GL} e k'_{XL} são as pseudo-constantes cinéticas definidas para glicose e para xilose.

As transformações dos dissacarídeos sacarose e lactose envolvem duas reações complexas, as quais ocorrem com etapas de hidrólise e hidrogenação. A sacarose sofre hidrólise, produzindo os monossacarídeos glicose e frutose e estes são hidrogenados, produzindo os polióis sorbitol e manitol. A hidrólise da lactose ocorre paralela à reação de

hidrogenação. Pela primeira etapa, formam-se glicose e galactose e por hidrogenação produz-se o poliol lactitol.

Em ambos os casos, o processo hidrolítico é observado através da adsorção do hidrogênio em sítios básicos do catalisador, seguido de uma ruptura na ligação glicosídica do dissacarídeo, sob a ação deste gás adsorvido.

As taxas de reação da sacarose e da lactose, segundo as considerações destacadas, são assim formuladas:

- para a hidrogenação da sacarose (Sac),



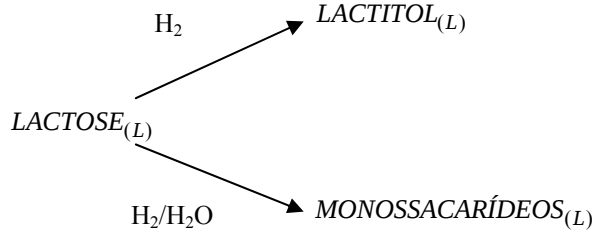
$$r_{sac} = k'_{Sac} C_{Sac} \quad (3.7)$$

$$k'_{Sac} = \frac{k_{Sac} K_{H_2} K_{Sac} P_{H_2}}{H_{H_2} + K_{H_2} P_{H_2}} \quad (3.8)$$

$$r_{Mo} = k'_{Sac} C_{Sac} - \frac{k'_{Mo} C_{Mo}}{1 + K_{Mo} C_{Mo}} \quad (3.9)$$

$$k'_{Mo} = \frac{k_{Mo} K_{H_2} K_{Mo} P_{H_2}}{H_{H_2} + K_{H_2} P_{H_2}} \quad (3.10)$$

- para a hidrogenação da lactose (L),



$$r_L = k'_L C_L + \frac{k''_L C_L}{1 + K_L C_L} \quad (3.11)$$

$$k'_L = \frac{k_L K_{H_2} P_{H_2}}{H_{H_2} + K_{H_2} P_{H_2}} \quad (3.12)$$

$$k''_L = \frac{k^*_L K_{H_2} K_L P_{H_2}}{H_{H_2} + K_{H_2} P_{H_2}} \quad (3.13)$$

em que, r_{sac} , r_{Mo} e r_L são as taxas de reação da sacarose (Sac), dos monossacarídeos (Mo) e da lactose (L), respectivamente, enquanto k'_{sac} , k'_{Mo} , k'_L , k''_L são as pseudo-constantes cinéticas de hidrogenação da sacarose, dos monossacarídeos, de hidrólise e de hidrogenação da lactose, respectivamente.

Em todos os casos, buscando-se descrever de forma condensada as expressões das taxas de reação, considera-se constante a concentração hidrogênio, sob a justificativa de que este gás está mantido em excesso na fase líquida, sob pressão.

3.2. MODELAGEM DOS PROCESSOS DE HIDROGENAÇÃO EM REATOR DE LEITO GOTEJANTE

Consolidadas as taxas de reação das hidrogenações dos sacarídeos, incluindo as ordens de grandeza dos correspondentes parâmetros cinéticos, são elaborados balanços de massa na operação em reator de leito gotejante. Tem-se em vista as descrições de perfis de concentração dos componentes da fase líquida, submetidos a operações realizadas em um reator trifásico de leito fixo, em escoamento bifásico descendente. As operações são isotérmicas em condições de regime estacionário do processo, considerando os fenômenos de dispersão axial e molhamento parcial do leito catalítico pela fase líquida (DIETZ *et al.*, 2003; SALMI *et al.*, 2004).

As equações dos balanços de massa dos componentes das fases líquidas, presentes em cada processo de hidrogenação, fornecem sistemas de equações diferenciais com as taxas de reação química pseudo-heterogêneas acopladas, formando sistemas não lineares.

3.2.1. PROCESSO DE HIDROGENAÇÃO DA GLICOSE

As equações de balanço de massa dos componentes glicose (GL) e sorbitol (Sor) em reator de leito gotejante, sujeito à hidrogenação catalítica, sob operação em regime estacionário, estão escritas a seguir:

$$Da_x \frac{d^2 C_{GL}}{dz^2} - u_L \frac{dC_{GL}}{dz} - \eta_{GL} \frac{k'_{GL} C_{GL}}{1 + K_{GL} C_{GL}} = 0 \quad (3.14)$$

$$Da_x \frac{d^2 C_{Sor}}{dz^2} - u_L \frac{dC_{Sor}}{dz} + \eta_{Sor} \frac{k'_{GL} C_{GL}}{1 + K_{GL} C_{GL}} = 0 \quad (3.15)$$

Duas condições de contorno, referentes ao sistema elaborado, estão assim representadas:

$$z = 0 \quad C_{GL}^- = C_{GL}^+ - \frac{Da_x}{u_L} \frac{dC_{GL}}{dz} \quad (3.16)$$

$$z = 0 \quad C_{Sor} = \frac{Da_x}{u_L} \frac{dC_{Sor}}{dz} \quad (3.17)$$

$$z = Z \quad \frac{dC_{GL}}{dz} = \frac{dC_{Sor}}{dz} = 0 \quad (3.18)$$

3.2.2. PROCESSO DE HIDROGENAÇÃO DA XILOSE

As equações de balanço de massa dos componentes xilose (XL) e xilitol (XOL) em reator de leito gotejante, sujeito à hidrogenação catalítica, sob operação em regime estacionário, estão escritas a seguir:

$$D_{ax} \frac{d^2 C_{XL}}{dz^2} - u_L \frac{dC_{XL}}{dz} - \eta_{XL} \frac{k'_{XL} C_{XL}}{1 + K_{XL} C_{XL}} = 0 \quad (3.19)$$

$$D_{ax} \frac{d^2 C_{XOL}}{dz^2} - u_L \frac{dC_{XOL}}{dz} + \eta_{XOL} \frac{k'_{XL} C_{XL}}{1 + K_{XL} C_{XL}} = 0 \quad (3.20)$$

As condições de contorno relacionadas ao processo de hidrogenação da xilose são semelhantes àsquelas do processo de hidrogenação da glicose, assim sendo escritas:

$$z = 0 \quad C_{XL}^- = C_{XL}^+ - \frac{D_{ax}}{u_L} \frac{dC_{XL}}{dz} \quad (3.21)$$

$$z = 0 \quad C_{XOL} = \frac{D_{ax}}{u_L} \frac{dC_{XOL}}{dz} \quad (3.22)$$

$$z = Z \quad \frac{dC_{XL}}{dz} = \frac{dC_{XOL}}{dz} = 0 \quad (3.23)$$

3.2.3. PROCESSO DE HIDROGENAÇÃO DA SACAROSE

A descrição do processo de hidrogenação da sacarose em reator de leito gotejante, é feita segundo os perfis do reagente e dos produtos formados em etapas consecutivas. As formulações das equações de balanço dos componentes sacarose, monossacarídeos (glicose, frutose) e polióis (sorbitol, manitol), são elaboradas em um sistema de equações que considera hidrólise e hidrogenações da glicose e da frutose. Na sequência, as equações estão expressas.

$$Dax \frac{d^2 C_{Sac}}{dz^2} - u_L \frac{dC_{Sac}}{dz} - \eta_{Sac} k'_{Sac} C_{Sac} = 0 \quad (3.24)$$

$$Dax \frac{d^2 C_{Mo}}{dz^2} - u_L \frac{dC_{Mo}}{dz} + \eta_{Mo} \left(k'_{Sac} C_{Sac} - \frac{k'_{Mo} C_{Mo}}{1 + K_{Mo} C_{Mo}} \right) = 0 \quad (3.25)$$

$$Dax \frac{d^2 C_{Po}}{dz^2} - u_L \frac{dC_{Po}}{dz} + \eta_{Po} \frac{k'_{Mo} C_{Mo}}{1 + K_{Mo} C_{Mo}} = 0 \quad (3.26)$$

As condições de contorno aplicadas à resolução do sistema são dadas por:

$$z = 0 \quad C_{sac}^- = C_{sac}^+ - \frac{Dax}{u_L} \frac{dC_{sac}}{dz} \quad (3.27)$$

$$z = 0 \quad C_{Mo} = \frac{D_{ax}}{u_L} \frac{dC_{Mo}}{dz} ; \quad C_{Po} = \frac{D_{ax}}{u_L} \frac{dC_{Po}}{dz} \quad (3.28)$$

$$z = Z \quad \frac{dC_{sac}}{dz} = \frac{dC_{Mo}}{dz} = \frac{dC_{Po}}{dz} = 0 \quad (3.29)$$

3.2.4. PROCESSO DE HIDROGENAÇÃO DA LACTOSE

A descrição do processo de hidrogenação da lactose em reator de leito gotejante é feita através dos perfis do reagente e dos produtos formados em etapas paralelas. As formulações são realizadas segundo as equações de balanço dos componentes lactose, monossacarídeos e lactitol, compondo um sistema de equações que considera hidrólise e hidrogenação da lactose.

$$D_{ax} \frac{d^2 C_L}{dz^2} - u_L \frac{dC_L}{dz} - \eta_L \left(k'_L C_L + \frac{k''_L C_L}{1 + K_L C_L} \right) = 0 \quad (3.30)$$

$$D_{ax} \frac{d^2 C_{Mo}}{dz^2} - u_L \frac{dC_{Mo}}{dz} + \eta_{Mo} k'_L C_L = 0 \quad (3.31)$$

$$Da_x \frac{d^2 C_{OL}}{dz^2} - u_L \frac{dC_{OL}}{dz} + \eta_{OL} \left(\frac{k''_L C_L}{1 + K_L C_L} \right) = 0 \quad (3.32)$$

As condições de contorno utilizadas para a resolução do sistema são semelhantes às utilizadas para a sacarose:

$$z = 0 \quad C_L^- = C_L^+ - \frac{Da_x}{u_L} \frac{dC_L}{dz} ; \quad (3.33)$$

$$z = 0 \quad C_{Mo} = \frac{Da_x}{u_L} \frac{dC_{Mo}}{dz} ; \quad C_{OL} = \frac{Da_x}{u_L} \frac{dC_{OL}}{dz} \quad (3.34)$$

$$z = Z \quad \frac{dC_L}{dz} = \frac{dC_{Mo}}{dz} = \frac{dC_{OL}}{dz} = 0 \quad (3.35)$$

Com base nas condições operacionais, as soluções dos sistemas de equações, correspondentes à glicose (Equações 3.14 e 3.15), à xilose (Equações 3.19 e 3.20) e à lactose (Equações 3.30, 3.31 e 3.32), recorrentes às aplicações das correspondentes condições de contorno, calculadas pelo método das linhas (ML), fornecem os perfis de concentração dos componentes, reagentes e produtos, ao longo do reator de leito gotejante.

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

No presente capítulo estão apresentados os resultados e discussão alcançados ao longo das operações envolvidas nos processos de hidrogenação dos sacarídeos. Valendo-se das técnicas de preparação de catalisadores foi obtido um catalisador com atividade reacional e seletividade servindo ao processo em reator descontínuo e contínuo. No primeiro caso, o sistema Ni/C foi aplicado a título de avaliação do material catalítico em reator de leito de lama, e no segundo caso, para o processamento das reações em reator de leito gotejante. Buscou-se condições moderadas de produção de polióis, dentro de limites de temperatura, pressão e vazão.

4.1. CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR

O catalisador foi preparado por impregnação úmida do metal (precursor nitrato de níquel) ao suporte (carvão ativado), seguida de secagem, calcinação e redução, conforme a metodologia de preparação já desenvolvida durante alguns anos por pesquisadores, alunos de mestrado e doutorado do LPC (Laboratório de Processos Catalíticos) do Departamento de Engenharia Química da UFPE.

Características físicas e químicas do catalisador utilizado no processamento das reações de hidrogenação de sacarídeos foram determinadas segundo medidas de área superficial, cristalinidade e quantificação da fase metálica presente no suporte. Foram

aplicados os métodos de BET, de difratograma de raio-X (DRX) e de espectrofotometria de absorção atômica, respectivamente.

Características texturais, segundo o método de BET estão expressas em termos da área superficial, do volume de microporos e da área de microporos de amostras do catalisador reduzido e após sua utilização em reação, conforme apresentado na Tabela 4.1.

TABELA 4.1 – Resultado da análise de BET realizada no catalisador.

Parâmetro	Catalisador após redução	Catalisador após reação
Área superficial de BET (m^2/g)	714,43	601,15
Volume de microporos (cm^3/g)	0,37	0,32
Área de microporos (m^2/g)	671,01	552,01

Os resultados mostraram reduções das características texturais, comparando-se o estado do catalisador antes e após reação. A área de BET, de microporos e o volume de microporos encontram-se dentro das faixas esperadas para o catalisador de Ni/C, comparando-se aos dados de ALMEIDA (2002), que encontrou para o catalisador de Ni (15%)/C, valores de 697,82 m^2/g , 413,53 m^2/g e 0,22 cm^3/g , respectivamente.

Caracterizações em análise DRX do carvão ativado e do catalisador após redução, evidenciaram perfis de cristalinidade de cada amostra, com picos característicos da presença do metal níquel. As Figuras 4.1 e 4.2 apresentam os difratogramas do carvão ativado e do catalisador, respectivamente.

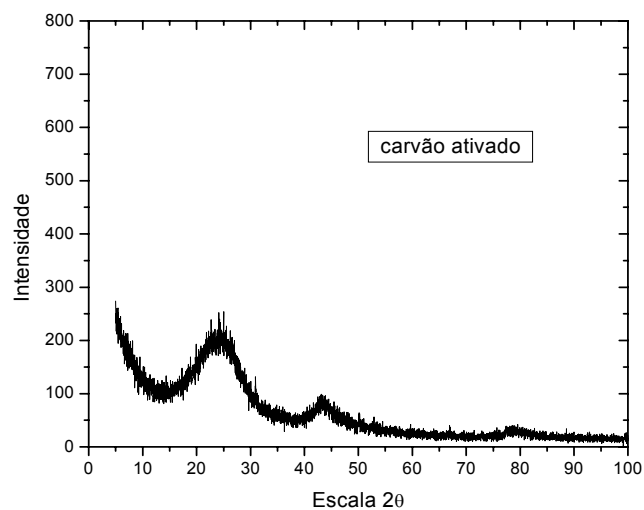


FIGURA 4.1 – Difratoograma de raio-X do carvão ativado Carbomafra tipo granulado (referência 119 e dimensões entre 3,50 mm e 8,00 mm).

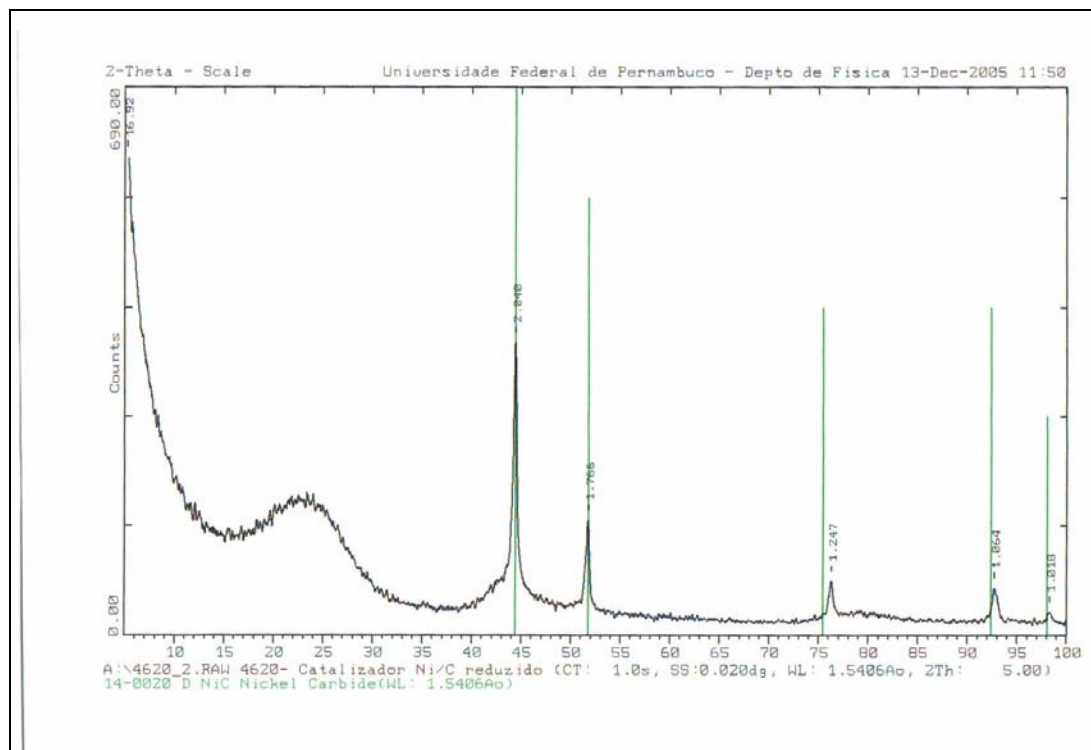


FIGURA 4.2 – Difratoograma de raio-X do catalisador Ni (4,81%)/C após redução.

Na Figura 4.1, vê-se o difratograma do carvão ativado, o qual não apresentou picos característicos de metal, como era esperado, com a apresentação de um carvão em estado bastante amorfo. Na Figura 4.2, identificada para um catalisador reduzido e analisado imediatamente, apresentou picos referentes ao metal níquel visualizados na escala 2θ ao longo de 0° a 100° , em cinco pontos específicos, a saber: $44,39^\circ$, $51,75^\circ$, $75,44^\circ$, $92,43^\circ$ e $98,08^\circ$.

Teores de níquel no catalisador foram quantificados por absorção atômica. Assim, analisou-se o catalisador reduzido e o catalisador após reação. As análises realizadas estão identificadas na seqüência:

Análise 1: representa o teor de níquel de uma amostra de catalisador reduzido antes do início das reações e também de uma outra amostra colhida após esse material ser utilizado nas reações de hidrogenação dos sacarídeos em reator de leito de lama;

Análise 2: o mesmo catalisador foi reduzido novamente e retirou-se uma nova alíquota; posteriormente esse catalisador foi utilizado nas reações de hidrogenação em reator de leito gotejante e novamente foi retirada uma amostra.

A Tabela 4.2 apresenta o percentual de níquel presente em cada uma das amostras analisadas.

TABELA 4.2 – Resultado da análise de absorção atômica no catalisador reduzido e após reação.

Amostras	Análise 1	Análise 2
	(% Ni)	(% Ni)
Catalisador após redução	3,56	4,81
Catalisador após reação	3,36	4,41

Os resultados da espectrofotometria de absorção atômica revelaram que, em ambos os casos, o percentual de metal contido na amostra foi praticamente mantido, mesmo após reação; indicando que o catalisador ainda estava ativo e que podia ser reutilizado. Entretanto, a segunda amostra analisada após redução apresentou um teor de níquel superior à primeira, o que pode indicar que uma das análises não está bem representável, uma vez que a tendência seria que o percentual de metal fosse inferior na segunda análise.

4.2. AVALIAÇÕES DO CATALISADOR EM PROCESSOS DE HIDROGENAÇÃO DE SACARÍDEOS

Com o objetivo de testar a atividade e a reutilização do catalisador foram processadas reações de hidrogenação dos sacarídeos xilose, lactose, glicose e sacarose em reator de leito de lama em presença do catalisador de Ni (3,56%)/C nas condições de 413K, 24 bar de pressão de hidrogênio e 550 rpm de agitação, com solução de 100 g/L e quantidade de catalisador de 10g.

Na hidrogenação da xilose e da lactose foi utilizada carga nova de catalisador. Após essas reações o material sólido foi separado da solução e submetido à lavagem, filtração sob vácuo e secagem em estufa a 373K por 48 horas. Esse material foi reutilizado para as reações de hidrogenação da glicose e da sacarose, respectivamente.

As amostras provenientes de cada uma das operações foram analisadas por meio de cromatografia líquida (HPLC).

Evoluções de concentrações de reagentes e produtos foram quantificadas e estão representadas nas Figuras 4.3, 4.4, 4.5 e 4.6.

Seguiu-se uma avaliação da operação isotérmica, condição atingida após 20 minutos de processamento, quando já havia ocorrido parcela inicial de conversão do reagente.

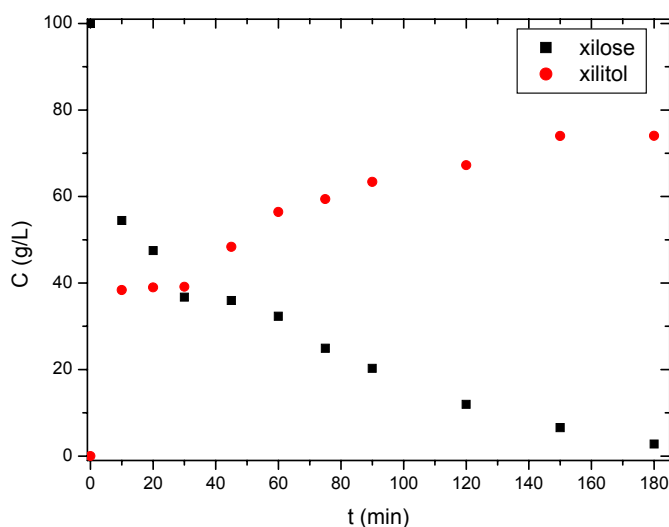


FIGURA 4.3 – Evolução do processo de hidrogenação da xilose em reator de leito de lama a $T = 413\text{K}$, $P_{\text{H}_2} = 24 \text{ bar}$, 550 rpm , $m_{\text{cat}} = 10 \text{ g}$ de $\text{Ni (3,56\%)/C}$.

O processamento da hidrogenação da xilose em reator de leito de lama, utilizando catalisador de níquel suportado em carvão ativado, contendo 3,56% da fase ativa, apresentou uma conversão de xilose de 97,21%, enquanto o rendimento de xilitol atingiu o valor de 74,03% ao final de 3 h de operação. Esses resultados demonstraram que a atividade do catalisador favorece a conversão da xilose em xilitol, mesmo tendo um teor de níquel considerado baixo, em comparação a trabalhos já desenvolvidos por ALMEIDA (2002), que utilizou o catalisador $\text{Ni (15,00\%)/C}$, atingindo conversão quase total da xilose em xilitol.

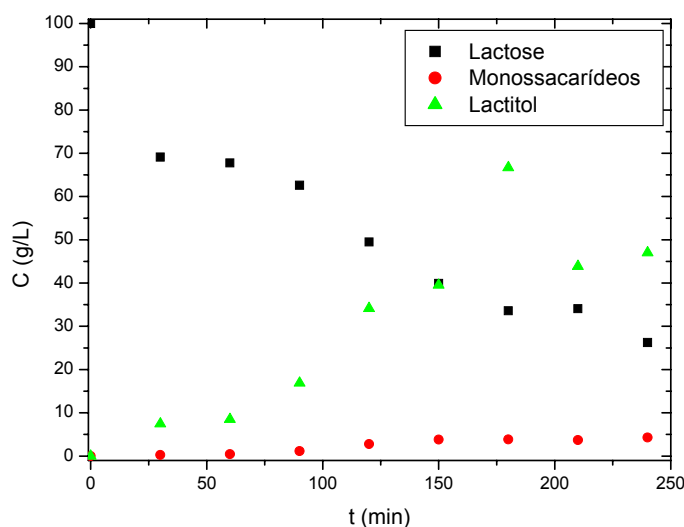


FIGURA 4.4 – Evolução do processo de hidrogenação da lactose em reator de leito de lama a $T = 413\text{K}$, $P_{\text{H}_2} = 24 \text{ bar}$, 550 rpm , $m_{\text{cat}} = 10 \text{ g}$ de $\text{Ni (3,56\%/C)}$

A Figura 4.4 representa a conversão da lactose, evidenciando-se etapas de produção de lactitol, via hidrogenação e de monossacarídeos, via hidrólise. As condições de reação, utilizando carga nova de catalisador favoreceram a produção de lactitol mais acentuada que de monossacarídeos. A conversão da lactose atingiu cerca de 73,75%, enquanto o rendimento em lactitol foi de 47,01% e de monossacarídeos de 4,29%, após 4 h de operação. Essa tendência de formação do lactitol maior que a de monossacarídeos também foi evidenciada por SANTANA (2003), utilizando catalisador de $\text{Ni (19,50\%/C)}$.

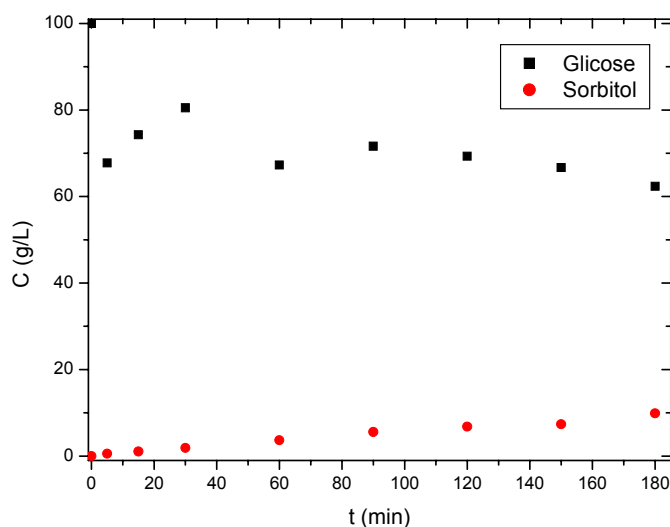


FIGURA 4.5 – Evolução do processo de hidrogenação da glicose em reator de leito de lama a $T = 413\text{K}$, $P_{\text{H}_2} = 24 \text{ bar}$, 550 rpm , $m_{\text{cat}} = 10 \text{ g}$ de $\text{Ni (3,56\%/C)}$

Na Figura 4.5 estão representados o consumo da glicose e a formação do sorbitol com relação ao tempo. Nesta operação de 3 h, o catalisador foi reutilizado e apesar de manter-se ativo, a conversão do reagente foi de apenas 37,65 %, enquanto o rendimento do produto só alcançou cerca de 9,88%. Comparando estes resultados àqueles de trabalhos realizados com o mesmo catalisador (MARANHÃO, 2001), porém com teor de níquel em torno de 15,00% em massa de metal, conseguiu-se ainda resultados razoáveis, frente às condições operacionais do processo.

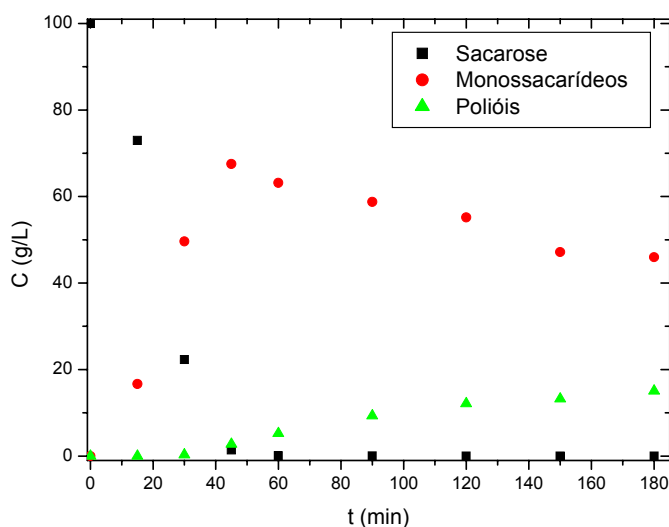


FIGURA 4.6 – Evolução do processo de hidrogenação da sacarose em reator de leito de lama a $T = 413\text{K}$, $P_{\text{H}_2} = 24 \text{ bar}$, 550 rpm , $m_{\text{cat}} = 10 \text{ g}$ de $\text{Ni (3,56\%)/C}$.

Precedida de uma etapa de hidrólise, a conversão da sacarose em monossacarídeos e polióis é efetuada com o catalisador de níquel por hidrogenação. Ao contrário da reação de hidrogenação da lactose, aqui, a produção de monossacarídeos é mais significativa que a de polióis (Figura 4.6). Neste caso, a conversão da sacarose foi aproximadamente total, com rendimento de monossacarídeos e polióis de 46,00% e 15,05%, respectivamente. Foram observadas formações de glicose, frutose, sorbitol e manitol.

De acordo com os resultados apresentados foi possível estimar a conversão dos reagentes e os rendimentos dos produtos principais (polióis), os quais foram mais significativos em operações onde foi utilizada carga nova de catalisador, demonstrando que a atividade deste pode ser reduzida com o decorrer de repetidas operações. A quantidade de

níquel, apesar de baixa, não foi um fator que diminuísse a produção de polióis ou monossacarídeos. Valores brutos das concentrações dos reagentes e produtos das reações de hidrogenação no reator descontínuo encontram-se no ANEXO I.

4.3. OPERAÇÕES DE HIDROGENAÇÃO EM REATOR DE LEITO GOTEJANTE E VALIDAÇÕES DOS MODELOS

Confirmadas as atividades do catalisador de níquel para as hidrogenações de sacarídeos com produção de polióis foram conduzidas operações contínuas em reator de leito fixo gotejante. A montagem dos acessórios necessários à operação do reator de leito gotejante considerou as condições para se manter o escoamento cocorrente e descendente das fases fluidas sobre o leito fixo, estabilizando-se temperatura, pressão e vazão de líquido e gás, atingindo-se o regime estacionário durante o processo. Foram processadas as reações de hidrogenação da glicose, xilose e lactose em reator de leito gotejante. Durante as operações foram realizadas tomadas de amostras ao longo do leito, das quais foram produzidos os perfis de concentração dos reagentes e produtos ao longo do reator. Os valores das concentrações dos sacarídeos e polióis envolvidos nos processamentos contínuos estão descritos no ANEXO II.

Nas Figuras 4.7 e 4.8, a seguir, estão representados os resultados obtidos a partir do processamento contínuo da glicose nas temperaturas de 393K e 408K.

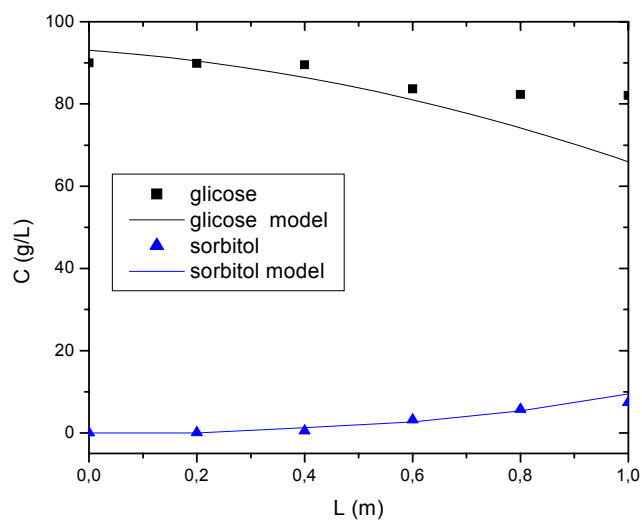


FIGURA 4.7 – Perfis de concentração dos componentes do processo de hidrogenação da glicose com validação do modelo em reator de leito gotejante a $T = 393\text{K}$,

$$P_{\text{H}_2} = 10 \text{ bar}, m_{\text{cat}} = 700 \text{ g de Ni (4,81\%)/C}.$$

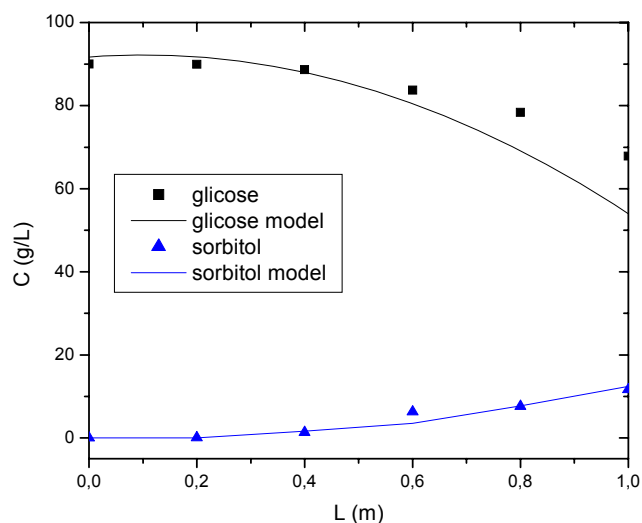


FIGURA 4.8 – Perfis de concentração dos componentes do processo de hidrogenação da glicose com validação do modelo em reator de leito gotejante a $T = 408\text{K}$, $P_{\text{H}_2} = 10 \text{ bar}$, $m_{\text{cat}} = 700 \text{ g de Ni (4,81\%)/C}$

Os perfis obtidos forneceram na saída do reator conversões da glicose nas temperaturas de 393K e 408K de 8,79% e 24,64%, respectivamente, ocasionando rendimentos em sorbitol de 8,28% e 12,92%. A temperatura determina o aumento na produção dos polióis, dobrando seu rendimento em razão de uma diferença de 15K.

As Figuras 4.9, 4.10 e 4.11 representam os perfis de concentração da lactose, dos monossacarídeos (glicose e galactose) e do lactitol ao longo do reator de leito gotejante, como resultados da operação contínua de hidrogenação da lactose com o catalisador de níquel.

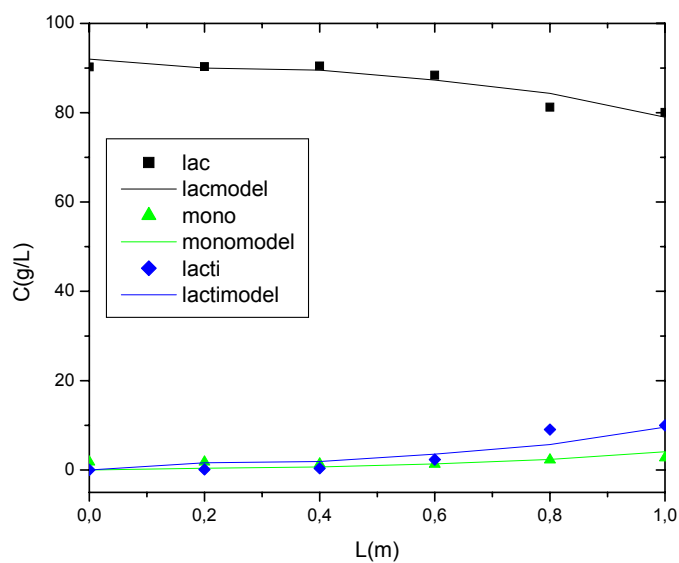


FIGURA 4.9 – Perfis de concentração dos componentes do processo de hidrogenação da lactose com validação do modelo em reator de leito gotejante a $T = 393K$,

$$P_{H_2} = 10 \text{ bar}, m_{\text{cat}} = 700 \text{ g de Ni (4,81\%)/C}$$

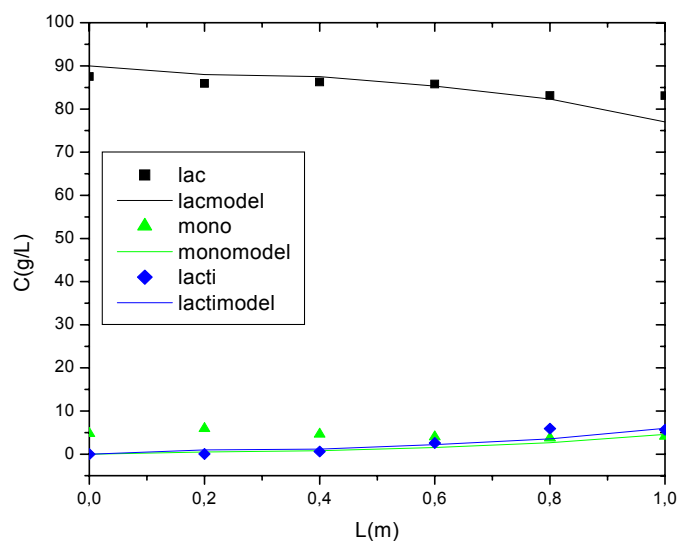


FIGURA 4.10 – Perfis de concentração dos componentes do processo de hidrogenação da lactose com validação do modelo em reator de leito gotejante a $T = 408\text{K}$,

$$P_{\text{H}_2} = 10 \text{ bar}, m_{\text{cat}} = 700 \text{ g de Ni (4,81\%)/C}.$$

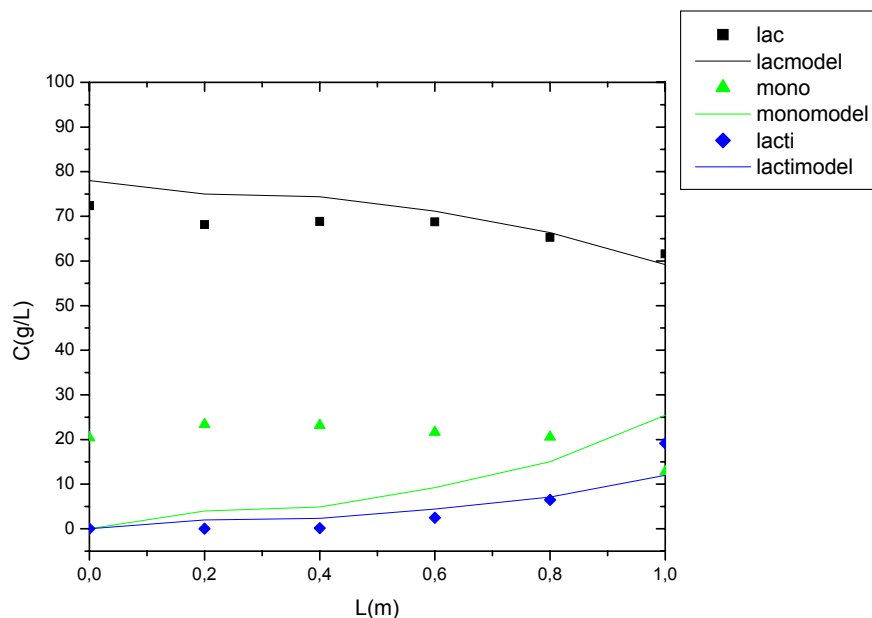


FIGURA 4.11 – Perfis de concentração dos componentes do processo de hidrogenação da lactose com validação do modelo em reator de leito gotejante a $T = 423\text{K}$,

$$P_{\text{H}_2} = 10 \text{ bar}, m_{\text{cat}} = 700 \text{ g de Ni (4,81\%)/C}.$$

Observa-se a 393K que a formação de lactitol é ligeiramente maior que a dos monossacarídeos, indicando que a reação de hidrogenação se sobressai em relação à hidrólise, com isso, na saída do reator, a conversão da lactose atinge 11,28% e os rendimentos dos monossacarídeos e do lactitol são 3,04% e 11,06%, respectivamente. Na temperatura de 408K, em ambas as reações (hidrólise e hidrogenação) observou-se a aproximação na formação dos produtos, proporcionando rendimentos dos monossacarídeos (4,76%) e do lactitol (6,47%) e reduziu a conversão da lactose para 5,06%. A 423K houve conversão de lactose de 14,90%, rendimento de monossacarídeos e do lactitol de 17,67% e

26,48%, respectivamente, demonstrando que o aumento da temperatura, tanto para a reação de hidrogenação quanto de hidrólise propiciou maior rendimento dos produtos (monossacarídeos e lactitol).

As Figuras 4.12, 4.13 e 4.14 destacam a transformação de xilose em xilitol em reator de leito gotejante, nas condições de temperatura de 393K, 408K e 423K.

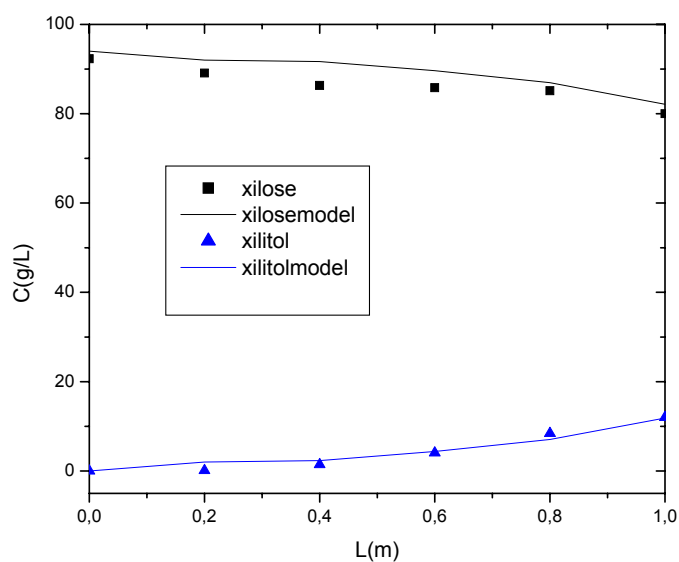


FIGURA 4.12 – Perfis de concentração dos componentes do processo de hidrogenação da xilose com validação do modelo em reator de leito gotejante a $T = 393\text{K}$,

$$P_{\text{H}_2} = 10 \text{ bar}, m_{\text{cat}} = 700 \text{ g de Ni (4,81\%)/C}.$$

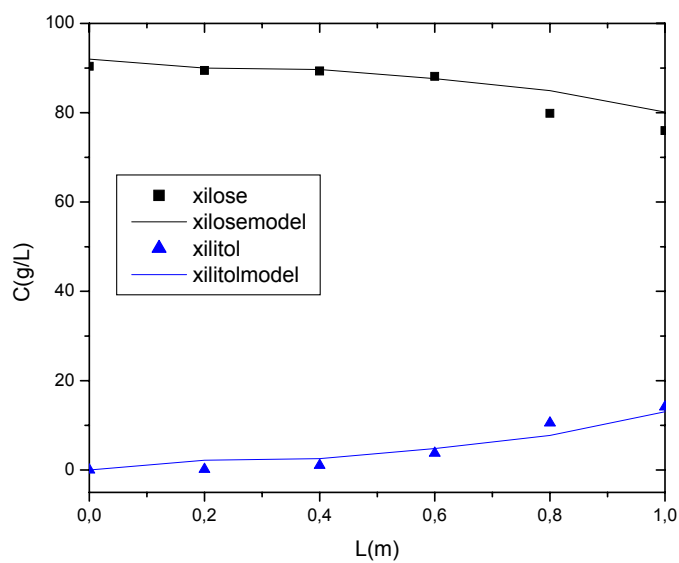


FIGURA 4.13 – Perfis de concentração dos componentes do processo de hidrogenação da xilose com validação do modelo em reator de leito gotejante a $T = 408\text{K}$,

$$P_{\text{H}_2} = 10 \text{ bar}, m_{\text{cat}} = 700 \text{ g de Ni (4,81\%)/C}.$$

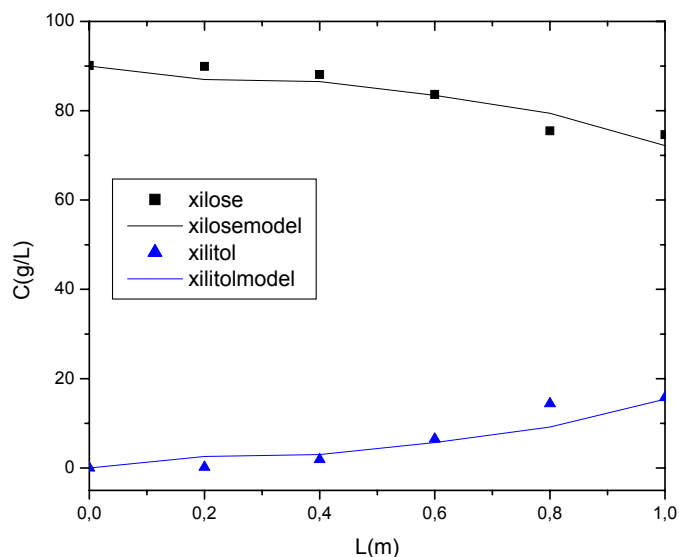


FIGURA 4.14 – Perfis de concentração dos componentes do processo de hidrogenação da xilose com validação do modelo em reator de leito gotejante a $T = 423\text{K}$, $P_{\text{H}_2} = 10 \text{ bar}$, $m_{\text{cat}} = 700 \text{ g de Ni (4,81\%)/C}$.

Os perfis atingem na saída do reator uma conversão de xilose a 393K de 13,33% e um rendimento de xilitol 13,00%. A 408K essa conversão da xilose aumentou para 15,92% com rendimento do xilitol de 15,63%. Já a 423K, a conversão da xilose foi de 17,21% com rendimento de xilitol de 17,50%.

Os modelos matemáticos elaborados para as operações dos processos catalíticos de hidrogenação da glicose, lactose e xilose são postos em validação com base nos parâmetros cinéticos e físicos dos citados processos. Tais operações em presença de catalisador de níquel, no reator de leito gotejante, utilizaram os dados fornecidos nas Tabelas 4.3 e 4.4.

TABELA 4.3 – Parâmetros físicos e operacionais do sistema (MARANHÃO, 2001).

Parâmetros físicos e operacionais	Valores dos parâmetros
Diâmetro das partículas (d_p)	$4,57 \times 10^{-3} \text{ m}$
Densidade do leito (ρ_{cat})	$1105,31 \text{ kg/m}^3$
Diâmetro interno do reator (d_R)	$4,20 \times 10^{-2} \text{ m}$
Área transversal do reator (S_R)	$1,39 \times 10^{-3} \text{ m}^2$
Comprimento do leito (Z)	1 m
Fator de molhabilidade	$0,32 < f_e < 0,64$
Dispersão axial (D_{ax})	$3,77 \times 10^{-4} < D_{ax} < 2,42 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$
Número de Sherwood (Sh_L)	$12,04 < Sh_L < 12,40$
Velocidade superficial do líquido (u_L)	$2,13 \times 10^{-3} < u_L < 3,00 \times 10^{-3} \text{ m/s}$

Baseando-se nos dados cinéticos dos trabalhos realizados por MARANHÃO (2001), ALMEIDA (2002) e SANTANA (2003) foi possível estimar os valores das pseudo-constantes que serviram ao cálculo baseados nos correspondentes balanços de massa. Da mesma forma, utilizou-se uma correlação desenvolvida por SAKORNWIMON & SYLVESTER (1982) para o fator de efetividade (ANEXO III), na qual se admite molhamento parcial do leito catalítico, considerando que os poros são preenchidos com líquido e a interação ocorre através da fase líquida.

TABELA 4.4 – Parâmetros cinéticos utilizados nas simulações das operações em reator de leito gotejante (MARANHÃO, 2001; ALMEIDA, 2002; SANTANA, 2003; SAKORNWIMON & SYLVESTER, 1982).

Parâmetros	T = 393K	T = 408K	T = 423K
cinéticos			
$k'_{GL} (s^{-1})$	$5,84 \times 10^{-3}$	$7,39 \times 10^{-3}$	xx
$K_{GL} (L/g)$	$11,60 \times 10^{-3}$	$10,77 \times 10^{-3}$	xx
η_{GL}	0,20	0,16	xx
η_{Sor}	$0,51 \times 10^{-1}$	$0,52 \times 10^{-1}$	xx
$k'_{XL} (s^{-1})$	$2,16 \times 10^{-5}$	$2,79 \times 10^{-5}$	$3,90 \times 10^{-5}$
$K_{XL} (L/g)$	0,40	0,10	0,02
η_{XL}	0,99	0,98	1,33
η_{XOL}	0,98	0,94	1,26
$k'_L (s^{-1})$	$1,26 \times 10^{-5}$	$2,26 \times 10^{-5}$	$4,24 \times 10^{-5}$
$k''_L (s^{-1})$	$1,92 \times 10^{-4}$	$2,54 \times 10^{-4}$	$3,03 \times 10^{-4}$
$K_L (L/g)$	0,65	0,32	0,14
η_L	0,94	0,90	0,80
η_{Mo}	0,15	0,47	0,62
η_{OL}	0,91	0,70	0,75

Adicionalmente aplicou-se ao processo de hidrogenação da lactose, alimentando-se no reator de leito gotejante uma solução de concentração de 50 g/L em presença de um catalisador com teor de Ni (17,39%)/C mais elevado, mantendo-se as mesmas condições de temperatura, pressão e vazão de gás e líquido praticadas anteriormente. Operou-se experimentalmente a 10 bar nas temperaturas de 393K, 408K e 423K. Os dados cinéticos para a construção dos modelos, utilizando este catalisador com maior teor de níquel estão descritos na Tabela 4.5 a seguir, enquanto que os resultados estão representados nas Figuras 4.15, 4.16 e 4.17, a seguir.

TABELA 4.5 – Parâmetros cinéticos utilizados nas simulações das operações em reator de leito gotejante, considerando catalisador Ni(17,39%)/C.

Parâmetros	T = 393K	T = 408K	T = 423K
cinéticos			
$k'_L (s^{-1})$	$2,19 \times 10^{-6}$	$3,93 \times 10^{-6}$	$7,37 \times 10^{-6}$
$k''_L (s^{-1})$	$3,34 \times 10^{-5}$	$4,42 \times 10^{-5}$	$5,27 \times 10^{-5}$
$K_L (L/g)$	0,11	0,05	0,02

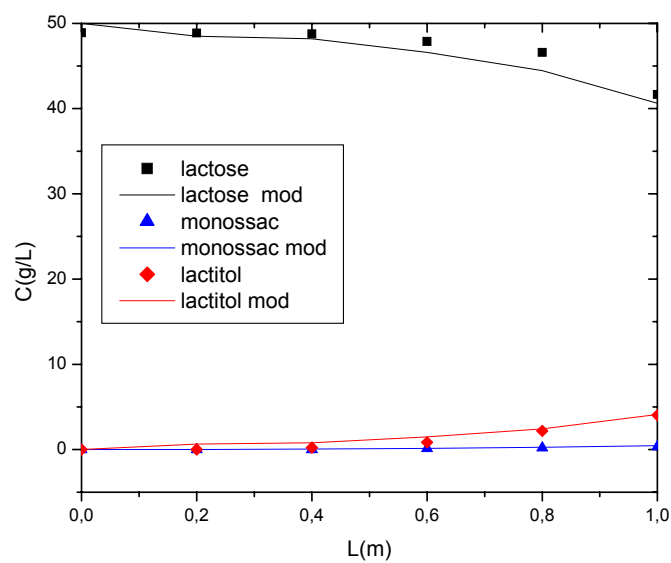


FIGURA 4.15 – Perfis de concentração dos componentes do processo de hidrogenação da lactose com validação do modelo em reator de leito gotejante a $T = 393K$,

$$P_{H_2} = 10 \text{ bar}, m_{\text{cat}} = 700 \text{ g de Ni (17,39\%)/C}.$$

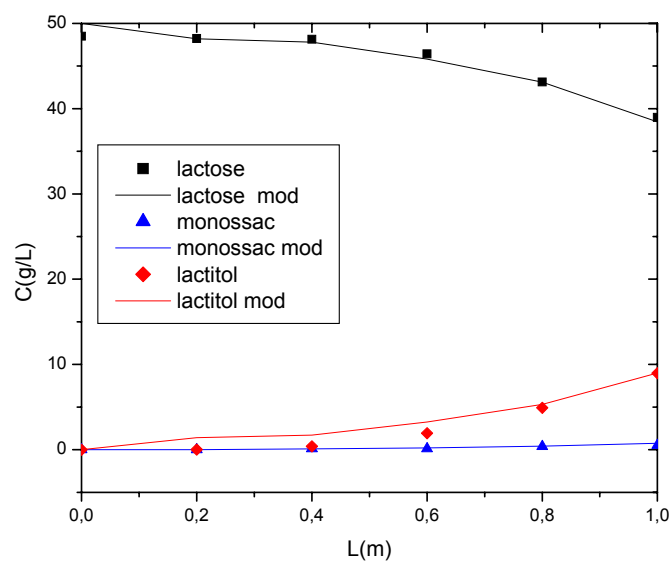


FIGURA 4.16 – Perfis de concentração dos componentes do processo de hidrogenação da lactose com validação do modelo em reator de leito gotejante a $T = 408K$,

$$P_{H_2} = 10 \text{ bar}, m_{\text{cat}} = 700 \text{ g de Ni (17,39\%)/C}.$$

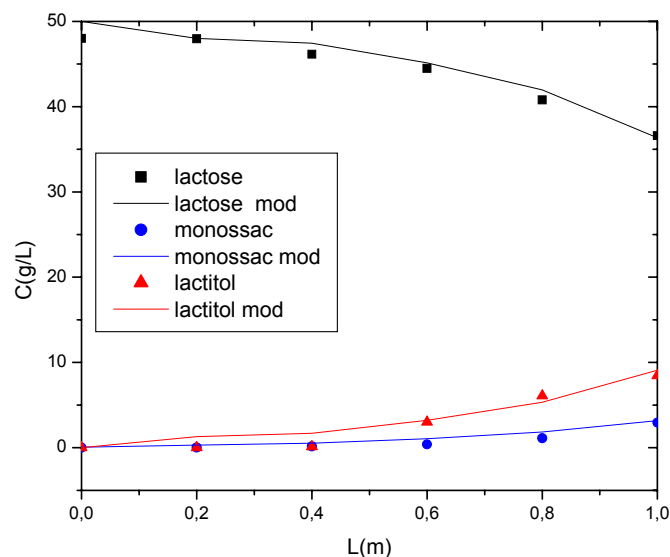


FIGURA 4.17 – Perfis de concentração dos componentes do processo de hidrogenação da lactose com validação do modelo em reator de leito gotejante a $T = 423\text{K}$, $P_{\text{H}_2} = 10 \text{ bar}$, $m_{\text{cat}} = 700 \text{ g de Ni (17,39\%)/C}$.

Os perfis de concentração da lactose, dos monossacarídeos e do lactitol trazem os resultados dos processamentos realizados nas mesmas condições praticadas anteriormente, com concentração inicial da lactose de 50 g/L e catalisador de níquel com teor superior àquele do catalisador utilizado inicialmente.

As operações contínuas mostraram um pequeno aumento na conversão da lactose e no rendimento dos monossacarídeos, bem como naquele do lactitol. Observou-se na saída do reator, a 393K , uma conversão da lactose de $14,80\%$ e um rendimento de monossacarídeos e de lactitol de $0,65\%$ e $8,26\%$, respectivamente. Na temperatura de 408K

alcançou-se conversão do reagente de 19,65% e rendimento de 1,07% e 18,49%. A 423K a conversão foi de 23,92%, para rendimentos de 4,80% e 19,02%, relativos aos monossacarídeos e ao lactitol.

A utilização do catalisador com maior teor de níquel aponta para um aumento do consumo da lactose com conseqüente produção de lactitol. Entretanto, limitações da influência da temperatura não permitem refletir os efeitos de um maior teor de níquel no catalisador.

CONCLUSÕES

Tendo em vista o desenvolvimento de processos contínuos de hidrogenação de sacarídeos foram realizadas operações em reator de leito gotejante, precedidas por avaliações em um reator de leito de lama. Aplicou-se uma metodologia que inclui o teste de um catalisador de níquel suportado em carvão ativado preparado e caracterizado, a avaliação cinético-operacional dos processos e suas modelagem e simulações com validações experimentais.

Na direção dos objetivos estabelecidos, os resultados da aplicação dos métodos de formulação catalítica, avaliação e operação dos processos de hidrogenação de sacarídeos, permitiram a elaboração das seguintes conclusões:

- formulou-se um catalisador de níquel suportado sobre carvão ativado com teor metálico de 4,81%, cuja presença da fase níquel foi detectada por análises de difração de raio-X;
- as características texturais do catalisador revelaram uma área superficial específica de 714,43 m²/g, a qual se reduziu para 601,15m²/g, medidas antes e após as operações realizadas em reator de leito de lama;
- avaliações prévias do catalisador e dos processos foram realizadas por meio de operações em batelada de hidrogenação de xilose, glicose, sacarose e lactose, com rendimentos respectivos em xilitol de 74,03%, em sorbitol de 9,88%, em monossacarídeos (glicose, frutose) de 46,00% e polióis (sorbitol, manitol) de 15,05%, e em monossacarídeos (glicose, galactose) de 4,29% e em lactitol de 47,06%;

- modelos cinéticos segundo taxas de reações propostas em trabalhos precedentes realizados no LPC/UFPE (MARANHÃO, 2001; ALMEIDA, 2002 e SANTANA, 2003), serviram de base às quantificações das constantes de velocidade de reação e equilíbrio de adsorção, obtidas por ajuste dos dados das evoluções cinéticas das operações de avaliação das reações de hidrogenação.

Ao se confirmar a atividade do catalisador de níquel para o processo de hidrogenação de sacarídeos, segundo operações em reator descontínuo, o sistema contínuo de leito gotejante serviu ao processamento das produções de polióis em condições isotérmicas (393K a 423K) e isobáricas (10 bar), com escoamento descendente e cocorrente das fases fluidas. Operações estacionárias de hidrogenação da glicose, lactose e xilose evidenciaram as seguintes conclusões:

- os processamentos contínuos de hidrogenação dos monossacarídeos glicose e xilose revelaram rendimentos em sorbitol de 12,92% e em xilitol de 17,50%, respectivamente;

- o processamento contínuo de hidrogenação do dissacarídeo lactose promoveu rendimentos em monossacarídeos (glicose, galactose) de 17,67% e em lactitol de 26,48%.

Equações de balanços de massa formuladas para os reagentes e produtos das operações de hidrogenação dos sacarídeos foram resolvidas pelo método das linhas, permitindo as simulações dos perfis de concentração dos sacarídeos e polióis ao longo do reator de leito gotejante.

- em 3 horas de operações contínuas com vazão de líquido de 5 L/h foram obtidas produções acumuladas de polióis de respectivamente 174,45g de sorbitol, 236,70g de xilitol e 287,55g de lactitol;

Comparativamente ao processo descontínuo, o escalonamento para o processo contínuo em reator de leito gotejante conduziu a aumentos de produção de 35,31 vezes maior em relação ao sorbitol, 6,39 vezes maior em relação ao xilitol e de 12,23 vezes maior em relação ao lactitol.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A título de sugestões para continuação da presente pesquisa são colocadas as seguintes etapas:

- utilização de matérias-primas sacarídicas como bagaço e melaço de cana-de-açúcar e soro proveniente da fabricação de queijo, como precursores da produção de polióis;
- utilização da recirculação do gás hidrogênio durante as operações em reator de leito gotejante;
- aumento da pressão de hidrogênio nas operações em reator de leito gotejante, visando acréscimos de rendimentos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AL-DAHMAN, M. H.; LARACHI, F.; DUDUKOVIC, M. P.; LAURENT, A., High-pressure trickle bed reactors: A review. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 8, 3292-3314, 1997.

ALMEIDA, L.C., Desenvolvimento e avaliação cinética do processo de hidrólise e hidrogenação da biomassa hemicelulósica. (Dissertação de mestrado, UFPE, Recife-PE, 2002).

AUER, E.; FREUND, A.; PIETSCH, J.; TACKE, T., Carbons as supports for industrial precious metal catalysts. *Applied Catalysis A:General*, **173**, 2, 259-271, 1998.

BANCHERO, M.; MANNA, L.; SICARDI, S.; BOELHOUWER, J.G.; URSEANU, M.I.; KWANT, G., Conversion rate and mass transfer limitation in trickle bed reactors in the presence of a fast reaction. *Chemical Engineering Science*, **59**, 22-23, 5411-5416, 2004.

BÄR, A., Xylitol. In: *Alternative sweeteners*. New York: Marcel Dekker, 349-379, 1991.

BESSON, M.; GALLEZOT, P.; PERRARD, A.; PINEL, C., Active carbons as catalysts for liquid phase reactions. *Catalysis Today*, **102-103**, 160-165, 2005.

BHASKAR, M.; VALAVARASU, G.; SAIRAM, B.; BALARAMAN, K. S.; BALU, K., Three-phase reactor model to simulate the performance of pilot-plant and industrial trickle-bed reactors sustaining hydrotreating reactions. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, 21, 6654-6669, 2004.

BRAHME, P.H.; DORAISWAMY, L.K., Modelling of a slurry reaction hydrogenation of glucose on raney nickel. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, **15**, 1, 130-137, 1976.

BUNTING, C., Sugar free ingredient. *The Manufacturing Confectioner*, 55-58, 1994.

BURGHARDT, A.; BARTELMUS, G.; JAROSZYNSKY, M.; KOLODZIEJ, A., Hydrodynamics and mass transfer in a three-phase fixed-bed reactor with cocurrent gas-liquid downflow. *The Chemical Engineering Journal*, **58**, 83-99, 1995.

CARVALHO, M. C. N. A.; PEREZ, C. A.; SCHMAL, M., Production of polyalcohol at high-pressure hydrogenation of cane sugar and hydrolyzed amides. *Applied Catalysis A: General*, **264**, 1, 111–116, 2004.

CERINO, P.J.; FLÈCHE, G.; GALLEZOT, P.; SALOME, J. P., In: m. Guisnet, J. Barrault, C. Bouchoule (Eds.), *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals II*, Elsevier, Amsterdam, 231, 1991.

COLLED, F.; CUBINA, I.; BLANKERS, I. W., Lactitol: A new low-energy sweetener. *Alimentaria*, **30**, 242, 39-45, 1993.

CREZEE, E.; HOFFER, B. W.; BERGER, R. J.; MAKKEE, M.; KAPTEIJN, F.; MOULIJN, J. A., Three-phase hydrogenation of d-glucose over a carbon supported ruthenium catalyst—mass transfer and kinetics. *Applied Catalysis A: General*, **251**, 1, 1–17, 2003.

DARSOW, G., Process for the preparation of epimer-free sugar alcohols from the group consisting of xylitol, sorbitol, 4-O-beta-D-galactopyranosyl-D-glucitol and 4-O-alpha-D-glucopyranosul-D-sorbitol, US5162517, Krefeld, Holanda, 1992.

DATSEVICH, L. B., Oscillations in pores of a catalyst particle in exothermic liquid (liquid–gas) reactions. Analysis of heat processes and their influence on chemical conversion, mass and heat transfer. *Applied Catalysis A: General*, **250**, 1, 125–141, 2003.

DATSEVICH, L. B.; MUHKORTOV, D. A., Multiphase fixed-bed technologies Comparative analysis of industrial processes (experience of development and industrial implementation). *Applied Catalysis A: General*, **261**, 2, 143–161, 2004.

DATSEVICH, L. B.; MUHKORTOV, D.A., Process for hydrogenation of organic compounds, Russ. Patent 2083540 to Datsevich, 1997.

DATSEVICH, L. B.; NAGRODSKII, M. I.; RYLEEV, G. I.; TERESHENKO, G. F.; SHARIKOV, Y. V. Continuous process for liquid-phase hydrogenation of organic compounds, Russ. Patent 1460920, 1988.

DÉCHAMP, N.; GAMEZ, A.; PERRARD, A.; GALLEZOT, P., Kinetics of glucose hydrogenation in a trickle-bed reactor. *Catalysis Today*, **24**, 29-34, 1995.

DEUGD, R. M.; KAPTEIJN, F.; MOULIJN, J. A., Using monolithic catalysts for highly selective Fischer–Tropsch synthesis, *Catalysis Today*, **79–80**, 495–501, 2003.

DIECKELMANN, G.; HEINZ, H. J., The basics of industrial oleochemistry, Peter Pomp GmbH, Essen, 1988.

DIETZ, A.; JULCOUR, C.; WILHELM, A. M.; DELMAS, H., Selective hydrogenation in trickle-bed reactor: experimental and modelling including partial wetting. *Catalysis Today*, **79–80**, 293–305, 2003.

DUDUKOVIC, M. P.; LARACHI, F.; MILLS, P. L., Multiphase reactors-revisited for two phase concurrent flow in packed beds. *Chemical Engineering Science*, **54**, 13-14, 1975-1995, 1999.

GALLEZOT, P.; CERINO, P. J.; BLANC, B.; FLÈCHE, G.; FUERTES, P., Glucose hydrogenation on promoted raney-nickel catalysts. *Journal of Catalysis*, **146**, 1, 93-102, 1994.

GALLEZOT, P.; NICOLAUS, N.; FLÈCHE, G.; FUERTES, P.; PERRARD, A., Glucose Hydrogenation on Ruthenium Catalysts in a Trickle-Bed Reactor. *Journal of Catalysis*, **180**, 1, 51–55, 1998.

GIANETTO, A.; SPECCHIA, V., Trickle-bed reactors: state of art and perspectives. *Chemical Engineering Science*, **47**, 13-14, 3197–3213, 1992.

GRENBY, T. H.; PHILIPS, A.; MISTRY, M., Studies of the dental properties of lactitol compared with five other bulk sweeteners in vitro. *Caries Research*, **23**, 315-319, 1989.

HANIKA, J., Safe operation and control of trickle-bed reactor. *Chemical Engineering Science*, **54**, 20, 4653-4659, 1999.

HANIKA, J.; LEDERER, J., Simultaneous hydrogenation of dienes and olefines using palladium catalyst in plant trickle bed reactor. (Section L, 859). Abstracts of the 1st European Congress on Catalysis, September 12-17, Montpellier, France, 1993.

HANIKA, J.; SPORKA, K.; RUZICKA, V.; PISTEKA, R., Dynamic behaviour of an adiabatic trickle bed reactor. *Chemical Engineering Science*, **32**, 5, 525-528, 1977.

HANIKA, J.; VOSECKÝ, V.; RUZICKA, V., Dynamic behaviour of the laboratory trickle bed reactor. *The Chemical Engineering Journal*, **21**, 2, 109-114, 1981.

HOEF, R. V., Lactitol for sugarfree compressed sweets. *The Manufacturing Confectioner*, 103-105, 1999.

HOFFER, B. W.; CREZEE, E.; MOOIJMAN, P. R. M.; VAN LANGEVELD, A. D.; DEVRED, F.; MOOIJMAN, P. R. M.; SLOOF, W. G.; KOOYMAN, P. J.; VAN LANGEVELD, A. D.; KAPTEIJN, F.; MOULIJN, J.A., The role of the active phase of Raney-type Ni catalysts in the selective hydrogenation of d-glucose to d-sorbitol. *Applied Catalysis A: General*, **253**, 2, 437-452, 2003b.

ILIUTA, I.; LARACHI, F.; GRANDJEAN, B. P. A.; WILD, G., Gas-liquid interfacial mass transfer in trickle-bed reactors: state-of-the-art correlations. *Chemical Engineering Science*, **54**, 23, 5633-5645, 1999.

JENCK, J.F., Gas-liquid-solid reactors for hydrogenation in fine chemical synthesis, in: M. Guisnet, et al. (Eds.), *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals*, **vol. II**, Elsevier, Amsterdam, 1-19, 1991.

JOANNET, E.; HORNY, C.; KIWI-MINSKER, L.; RENKEN, A., Palladium supported on filamentous active carbon as effective catalyst for liquid-phase hydrogenation of 2-butyne-1,4-diol to 2-butene-1,4-diol. *Chemical Engineering Science*, **57**, 16, 3453-3460, 2002.

KAPTEIJN, F.; MOULIJN, J. A., Carbon supported Ru catalysts as promising alternative for Raney-type Ni in the selective hydrogenation of -glucose. *Catalysis Today*, **79-80**, 35-41, 2003a.

KHADILKAR, M. R.; AL-DAHMAN, M. H.; DUDUKOVIC, M. P., Multicomponent Flow-Transport-Reaction Modeling of Trickle Bed Reactors: Application to Unsteady State Liquid Flow Modulation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 16; 6354-6370, 2005.

KIVIKOSKI, J.; PITKANEN, I.; VALKONEN, J.; HEIKKILA H. Crystal structure of lactitol (4-O-3-D-galactopyranosyl-Dglucitol). *Carbohydrate Research*, **223**, 45-51, 1992.

KRUGER, C., Azucar (Parte 2). Duceândia. 06: 3-15, 1999.

KUNDU, A.; SAROHA, A. K.; K. NIGAM, D. P., Liquid distribution studies in trickle-bed reactors. *Chemical Engineering Science*, **56**, 21-22, 5963-5967, 2001.

LATIFI, M. A., These de docteur-ingenieur, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, France, 1988.

LEBEDEV, N. N., Chemistry and technology of the organic and petroleum synthesis, Khimia, Moskow, (in Russian), 1981.

LI, He.; LI, H.; WANG, M., Glucose hydrogenation over promoted Co-B amorphous alloy catalysts. *Applied Catalysis A: General*, **207**, 129-137, 2001.

MACEDO, H. B. Hidrólise-hidrogenação de hemiceluloses da biomassa vegetal [bagaço de cana-de-açúcar] com catalisador de Rutênio. (Dissertação de Mestrado, UFPE, Recife-PE, Brasil, 1999).

MACIAS PEREZ, M. C.; MARTINEZ DE LECEA, C. S.; LINARES SOLANO, A., Platinum supported on activated carbon cloths as catalyst for nitrobenzene hydrogenation. *Applied Catalysis A: General*, **151**, 2, 461-475, 1997.

MAKINEN, K. K.; BENNETT, C. A.; HUJOEL, P. P.; ISOKANGAS, P. J.; ISOTUPA, K. P.; PAPE JR., H. R.; MAKINEN, P. L., Xylitol chewing gums and caries rates: a 40-month cohort study. *J. Dent. Res.*, **74**, 1904-1913, 1995.

MARANHÃO, L. C. A. Processo contínuo de hidrogenação catalítica de sacarídeos em reator de leito gotejante. (Tese de Doutorado, UNICAMP, Campinas -SP, Brasil, 2001).

MATATOV-MEY TAL, Y.; SHINDLER, Y.; SHEINTUCH, M., Cloth catalysts in water denitrification: III. pH inhibition of nitrite hydrogenation over Pd/ACC. *Applied Catalysis B: Environmental*, **45**, 2, 127-134, 2003.

MIKKOLA, J. P.; SALMI, T., In-situ ultrasonic catalyst rejuvenation in three-phase hydrogenation of xylose. *Chemical Engineering Science*, **54**, 10, 1583-1588, 1999a.

MIKKOLA, J. P.; SALMI, T., Three-phase catalytic hydrogenation of xylose to xylitol - prolonging the catalyst activity by means of on-line ultrasonic treatment. *Catalysis Today*, **64**, 3-4, 271-277, 2001.

MIKKOLA, J.P.; SALMI, T.; SJÖHOLM, R., Kinetic and mass-transfer effects in the hydrogenation of xylose to xylitol. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **122**, 351–358, 1999b.

MIKKOLA, J.-P.; SJÖHOLM, R.; SALMI, T.; MÄKI-ARVELA, P., Xylose hydrogenation: kinetic and NMR studies of the reaction mechanisms. *Catalysis Today*, **48**, 1-4, 73-81, 1999c.

MIKKOLA, JYRI-PEKKA; VAINIO, H.; SALMI, T.; SJÖHOLM, R.; OLLONQVIST, T.; VÄYRYNEN, J. Deactivation kinetics of Mo-supported Raney Ni catalyst in the hydrogenation of xylose to xylitol. *Applied Catalysis A: General*, **196**, 1, 143–155, 2000.

MILLS, P. L.; CHAUDHARI, R.V., Reaction engineering of emerging oxidation processes. *Catalysis Today*, **48**, 1-4, 17–29, 1999.

MURTHY, G.S.; SRIDHAR, S.; SUNDER, M. S.; SHANKARAIHAH, B.; RAMAKRISHNA, M., Concentration of xylose reaction liquor by nanofiltration for the production of xylitol sugar alcohol. *Separation and Purification Technology*, **44**, 3, 205–211, 2005.

NG, K. M.; CHU, C. F., Trickle bed reactors. *Chem. Eng. Prog.*, **83**, 55–63, 1987.

NIGAM, K.D.P.; LARACHI, F., Process intensification in trickle-bed reactors. *Chemical Engineering Science*, **60**, 22, 5880 – 5894, 2005.

NIGAM, P.; SINGH, D., Processes for fermentative production of xylitol - a sugar substitute. *Process Biochemistry*, **30**, 2, 117–124, 1995.

PEREGO, G. Characterization of heterogeneous catalysts by X-ray diffraction techniques. *Catalysis Today*, **41**, 251-259, 1998.

RADOVÍČ, L. R., RODRÍGUEZ-REINOSO, F., in: P.A. Thrower (Ed.), Chemistry and Physics and Carbon, Vol. 25, Marcel Dekker, New York, p. 243, 1997.

ROWLANDS, M., The sugar free candy box debate. *Confection - The International Manufacture and Marketing Magazine*. London: Kennedy Publication, **3**, 11-15, 1996.

SABERIAN-BROUDJENNI, M., These de docteur-ingenieur, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, France, 1984.

SAKORNWIMON, W.; SYLVESTER, N. D., Effectiveness factors for partially wetted catalysts in trickle-bed reactors. *Industrial Engineering Chemical Research*, **21**, 6, 16-25, 1982.

SALMI, T.; MURZIN, D. YU.; MIKKOLA, JYRI-PEKKA; WÄRNÄ, J.; MÄKI-ARVELA, P.; TOUKONIITTY, E.; TOPPINEN, S., Advanced kinetic concepts and experimental methods for catalytic three-phase processes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, 16, 4540-4550, 2004.

SANTANA, R. S., Valorização química do soro de queijo pela produção seletiva de lactitol por hidrogenação catalítica da lactose. (Dissertação de mestrado, UFPE, Recife-PE, 2003).

SAROHA, A. K.; KHERA, R., Hydrodynamic study of fixed beds with cocurrent upflow and downflow. *Chemical Engineering and Processing*, **45**, 6, 455–460, 2006.

SHIMAZU, K.; TATENO, Y.; MAGARA, M., Raney catalyst process for producing it and process for producing a sugar-alcohol using the same, US6414201, Shizuoka, Japão, 2002.

SHINDLER, Y.; MATATOV-MEYTAL, Y.; SCHEINTUCH, M., Wet hydrodechlorination of p-chlorophenol using Pd supported on an activated carbon cloth. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 15, 3301-3308, 2001.

SHINDLER, Y.; MATATOV-MEYTAL, Y.; SCHEINTUCH, M., Wet hydrodechlorination of p-chlorophenol using Pd supported on an activated carbon cloth. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 15, 3301-3308, 2001.

SIE, S.T.; KRISHNA, R., Fundamentals and selection of advanced Fischer–Tropsch reactors, *Applied Catalysis A: General*, **186**, 1-2, 55–70, 1999.

SILVA, L. M. S.; ÓRFÃO, J. J. M.; FIGUEIREDO, J. L., Formation of two metal phases in the preparation of activated carbon-supported nickel catalysts, *Applied Catalysis A: General*, **209**, 145–154, 2001.

TUREK, F.; CHAKRABARTI, R. K.; LANGE, R. ; GEIKE, R. ; FLOCK, W., On the experimental study and scale-up of three-phase catalytic reactors: Hydrogenation of glucose on nickel catalyst. *Chemical Engineering Science*, **38**, 2, 275-283, 1983.

UHARI, M.; TAPIAINEN, T.; KONTIOKARI, T., Xilitol in preventing acute otitis media. *Vaccine*, **19**, s1, s144-s147, 2001.

VAN ESS, A. J. H.; DE GROOT, L.; VOGT, J. E., Energy balances of eight volunteers fed on diets supplemented with either lactitol or saccharose. *British Journal of Nutrition*, **56**, 545-554, 1986.

VAN GORP, K.; BOERMAN, E.; CAVENAGHI, C. V.; BERBEN, P. H., Catalytic hydrogenation of fine chemicals: sorbitol production. *Catalysis Today*, **52**, 2-3, 349-361, 1999.

WESTERTERP, K. R.; WAMMES, W. J. A., Three-phase trickle-bed reactors, in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, sixth ed., 1998, Electronic Release, Wiley-VCH, 1998.

WILSON, L. L., Process for the manufacture of lactitol syrup, US6090429, Quincy, França, 2000.

WISNIAK, J.; HERSHKOWITZ, M.; LEIBOWITZ, R.; STEIN, S., Hydrogenation of xylose to xylitol. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, **13**, 1, 75-79, 1974a.

WISNIAK, J.; HERSHKOWITZ, M.; LEIBOWITZ, R.; STEIN, S., Hydrogenation of xylose over platinum group catalysts. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, **13**, 4, 232-236, 1974b.

WISNIAK, J.; SIMON, R., Hydrogenation of glucose, fructose, and their mixtures. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **18**, 50-57, 1979.

**ANEXO I – DADOS EXPERIMENTAIS REFERENTES ÀS
REAÇÕES DE HIDROGENAÇÃO REALIZADAS EM REATOR DE
LEITO DE LAMA**

TABELA I.1 – Dados experimentais obtidos a partir da reação de hidrogenação da xilose em reator de leito de lama a $T = 413\text{K}$, $P_{\text{H}_2} = 24\text{ bar}$, $m_{\text{cat}} = 10\text{ g}$ de Ni (3,56%)/C e $C = 100\text{ g/L}$

Tempo (min)	Xilose (g/L)	Xilitol (g/L)
0	100,00	0
10	54,459	38,37
20	47,49	38,99
30	36,74	39,14
45	35,96	48,38
60	32,31	56,42
75	24,93	59,41
90	20,26	63,37
120	11,95	67,24
150	6,58	74,01
180	2,78	74,04

TABELA I.2 - Dados experimentais obtidos a partir da reação de hidrogenação da lactose em reator de leito de lama a $T = 413\text{K}$, $P_{\text{H}_2} = 24 \text{ bar}$, $m_{\text{cat}} = 10 \text{ g}$ de Ni (3,56%)/C e

$$C = 100 \text{ g/L}$$

Tempo (min)	Lactose (g/L)	Monossacarídeos (g/L)	Lactitol (g/L)
0	100,00	0	0
30	69,12	0,28	7,46
60	67,73	0,45	8,50
90	62,61	1,15	16,90
120	49,48	2,77	34,14
150	39,90	3,83	39,54
180	33,57	3,84	66,68
210	34,05	3,71	43,87
240	26,25	4,29	47,01

TABELA I.3 - Dados experimentais obtidos a partir da reação de hidrogenação da sacarose em reator de leito de lama a $T = 413\text{K}$, $P_{\text{H}_2} = 24\text{ bar}$, $m_{\text{cat}} = 10\text{ g}$ de Ni (3,56%)/C e $C = 100\text{ g/L}$

Tempo (min)	Sacarose (g/L)	Monossacarídeos (g/L)	Polióis (g/L)
0	100,00	0	0
15	72,96	16,65	0,01
30	22,31	49,60	0,29
45	1,43	67,52	2,75
60	0,08	63,18	5,25
90	0,03	58,77	9,31
120	0,01	55,19	12,14
150	0,01	47,15	13,23
180	0,01	45,99	15,05

TABELA I.4 - Dados experimentais obtidos a partir da reação de hidrogenação da glicose em reator de leito de lama a $T = 413\text{K}$, $P_{\text{H}_2} = 24 \text{ bar}$, $m_{\text{cat}} = 10 \text{ g}$ de Ni (3,56%)/C e

$$C = 100 \text{ g/L}$$

Tempo (min)	Glicose (g/L)	Sorbitol (g/L)
0	100,00	0
5	67,74	0,57
15	74,27	1,08
30	80,49	1,90
60	67,27	3,69
90	71,64	5,57
120	69,32	6,80
150	66,68	7,36
180	62,35	9,88

**ANEXO II - DADOS EXPERIMENTAIS REFERENTES ÀS
REAÇÕES DE HIDROGENAÇÃO REALIZADAS EM REATOR DE
LEITO GOTEJANTE**

TABELA II.1 – Dados experimentais obtidos a partir da reação de hidrogenação da
glicose em reator de leito gotejante a 393K e 408K, $P_{H_2} = 10$ bar, $m_{cat} = 700$ g de Ni
(4,81%)/C.

L (m)	T=393K		T=408K	
	Glicose (g/L)	Sorbitol (g/L)	Glicose (g/L)	Sorbitol (g/L)
0	90,00	0	90,00	0
0,2	89,92	0,08	89,94	0,06
0,4	89,55	0,45	88,68	1,32
0,6	83,69	3,14	83,72	6,28
0,8	82,37	5,73	78,37	7,60
1	82,09	7,45	67,82	11,62

TABELA II.2 - Dados experimentais obtidos a partir da reação de hidrogenação da lactose em reator de leito gotejante a 393K, $P_{H_2} = 10$ bar, $m_{cat} = 700$ g de Ni (4,81%)/C.

L (m)	Lactose (g/L)	Monossacarídeos (g/L)	Lactitol (g/L)
0	90,25	1,80	0,03
0,2	90,32	1,78	0,12
0,4	90,46	1,37	0,36
0,6	88,40	1,29	2,32
0,8	81,24	2,26	9,04
1	80,07	2,74	9,98

TABELA II.3 - Dados experimentais obtidos a partir da reação de hidrogenação da lactose em reator de leito gotejante a 408K, $P_{H_2} = 10$ bar, $m_{cat} = 700$ g de Ni (4,81%)/C.

L (m)	Lactose (g/L)	Monossacarídeos (g/L)	Lactitol (g/L)
0	87,53	4,81	0
0,2	85,95	5,93	0,04
0,4	86,28	4,64	0,62
0,6	85,80	4,00	2,59
0,8	83,15	3,74	5,92
1	83,10	4,17	5,66

TABELA II.4 - Dados experimentais obtidos a partir da reação de hidrogenação da lactose em reator de leito gotejante a 423K, $P_{H_2} = 10$ bar, $m_{cat} = 700$ g de Ni (4,81%)/C.

L (m)	Lactose (g/L)	Monossacarídeos (g/L)	Lactitol (g/L)
0	72,39	20,37	0,04
0,2	68,16	23,41	0,04
0,4	68,86	23,16	0,14
0,6	68,76	21,64	2,47
0,8	65,28	20,57	6,47
1	61,60	12,79	19,17

TABELA II.5 - Dados experimentais obtidos a partir da reação de hidrogenação da xilose em reator de leito gotejante a 393K, 408K e 423K, $P_{H_2} = 10$ bar, $m_{cat} = 700$ g de Ni (4,81%)/C.

L (m)	T=393K		T=408K		T=423K	
	Xilose	Xilitol	Xilose	Xilitol	Xilose	Xilitol
	(g/L)	(g/L)	(g/L)	(g/L)	(g/L)	(g/L)
0	92,31	0	90,39	0	90,13	0
0,2	89,11	0,10	89,45	0,15	89,93	0,20
0,4	86,33	1,44	89,33	1,06	88,10	1,90
0,6	85,82	4,06	88,13	3,77	83,63	6,50
0,8	85,14	8,41	79,86	10,53	75,48	14,42
1	80,00	12,02	76,00	14,13	74,61	15,78

TABELA II.6 - Dados experimentais obtidos a partir da reação de hidrogenação da lactose em reator de leito gotejante a 393K, $P_{H_2} = 10$ bar, $m_{cat} = 700$ g de Ni (17,39%)/C.

L (m)	Lactose (g/L)	Monossacarídeos (g/L)	Lactitol (g/L)
0	48,90	0	0
0,2	48,87	0	0,01
0,4	48,76	0	0,23
0,6	47,88	0,13	0,85
0,8	46,59	0,20	2,19
1	41,66	0,32	4,04

TABELA II.7 - Dados experimentais obtidos a partir da reação de hidrogenação da lactose em reator de leito gotejante a 408K, $P_{H_2} = 10$ bar, $m_{cat} = 700$ g de Ni (17,39%)/C.

L (m)	Lactose (g/L)	Monossacarídeos (g/L)	Lactitol (g/L)
0	48,50	0	0
0,2	48,22	0	0,01
0,4	48,14	0,12	0,39
0,6	46,42	0,13	1,93
0,8	43,12	0,38	4,92
1	38,97	0,52	8,97

TABELA II.8 - Dados experimentais obtidos a partir da reação de hidrogenação da lactose em reator de leito gotejante a 423K, $P_{H_2} = 10$ bar, $m_{cat} = 700$ g de Ni (17,39%)/C.

L (m)	Lactose (g/L)	Monossacarídeos (g/L)	Lactitol (g/L)
0	48,00	0	0
0,2	47,96	0,03	0
0,4	46,13	0,76	0,58
0,6	44,53	0,83	2,73
0,8	38,92	1,44	7,63
1	36,52	2,32	9,13

ANEXO III – CORRELAÇÃO PARA FATOR DE EFETIVIDADE

Correlação considerando molhamento parcial do leito catalítico, poros preenchidos com líquido e reação na fase líquida (SAKORNWIMON & SYLVESTER, 1982):

$$\eta = \frac{f_e / \phi_L [\coth(3\phi_L / f_e) - (f_e / 3\phi_L)]}{1 + (\phi_L / Sh_L) [\coth(3\phi_L / f_e) - (f_e / 3\phi_L)]} \text{ (fator de efetividade)}$$

$$Sh_L = \frac{k_s d_p}{D_L} \text{ (número de Sherwood)}$$

$$fe = 0,0381.L^{0,222}.G^{-0,083}.d_p^{-0,373} \text{ (fator de molhabilidade) (BURGHARDT et al., 1995).}$$