

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS – UNICAMP
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS – FEA
Departamento de Engenharia de Alimentos

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE
HIDROGENAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA EM UM REATOR
DE RECIRCULAÇÃO (TIPO *LOOP*).**

Sônia Girardi Bencke

Mestre em Engenharia
Engenheira Química

Orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Gasparetto

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da UNICAMP como requisito a obtenção do grau de DOUTORA EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS.

Campinas, 2004.
São Paulo - Brasil

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA F.E.A. – UNICAMP

B431m Bencke, Sônia Girardi
Modelagem e simulação do processo de hidrogenação de
óleo de soja em um reator de recirculação (Tipo *Loop*) / Sônia
Girardi Bencke. – Campinas, SP: [s.n.], 2004.

Orientador: Carlos Alberto Gasparetto
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1.Modelagem. 2.Simulação. 3.Reatores Químicos
4.Hidrogenação. 5.Óleos Vegetais. 6.Transferência de massa.
I.Gasparetto, Carlos Alberto. II.Universidade Estadual de
Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos. III.Título.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Carlos Alberto Gasparetto

(DEA / FEA / UNICAMP) Orientador

Prof. Dr. Satoshi Tobinaga

(DEA / FEA / UNICAMP) Membro

Prof. Dr. Antônio José Meirelles

(DEA / FEA / UNICAMP) Membro

Profa. Dra. Maria Cristina Antun Maia

(COPPE/UFRJ) Membro

Dr. Eduardo Coselli Vasco de Toledo

(DEQ / FEQ / UNICAMP) Membro

Profa. Dra. Lireny Aparecida Guaraldo Gonçalves

(DTA / FEA / UNICAMP) Suplente

Dr. Renato Grimaldi

(DTA / FEA / UNICAMP) Suplente

Campinas, _____ de _____ de 2004.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, que sempre me apoiaram em todos os momentos da vida, e cujos exemplos de seriedade, dedicação ao trabalho e à família tem me acompanhado desde a infância.

Ao meu esposo, Jerzy Pawlowski, pelo apoio incondicional, paciência e compreensão nas horas de ausência e colaboração na revisão final.

Aos meus familiares e colegas da UNISINOS, cuja amizade e incentivo me motivaram a iniciar e concluir este curso de pós-graduação em Engenharia de Alimentos.

Ao Prof. Dr. Carlos Alberto Gasparetto, pela orientação, apoio e ensinamentos científicos transmitidos.

Aos colegas e amigos MSc. Sueli Ohata e MSc. Robson Silvestre, que muito colaboraram na pesquisa, na solução de dúvidas e incertezas durante a elaboração do trabalho, e que sempre estiveram presentes durante o período em que me mantive distante.

À Profa. Dra. Lireny Aparecida Gonçalves, Dr. Renato Grimaldi, Dra. Vitória e amigos do Laboratório de Óleos e Gorduras, pelos ensinamentos e experiências transmitidos no decorrer deste doutorado.

À UNISINOS-Universidade do Vale do Rio dos Sinos, pelo incentivo financeiro e estímulo à execução deste trabalho.

Aos professores e colegas da FEA-UNICAMP, que me apoiaram sempre que necessitei e com quem muito aprendi ao longo deste curso/trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	VIII
LISTA DE FIGURAS	XI
LISTA DE SÍMBOLOS	XVI
1 INTRODUÇÃO.....	25
1.1 OBJETIVOS	29
1.2 DESENVOLVIMENTO E ESTRUTURA DO PRESENTE TRABALHO	31
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	35
2.1 HIDROGENAÇÃO	35
2.1.1 Conceitos gerais	35
2.1.2 Seletividade	37
2.1.3 Tempo de indução (<i>t_{ind}</i>).....	38
2.1.4 Mecanismo da reação	38
2.1.5 Influência das variáveis na hidrogenação	40
2.2 MODELOS CINÉTICOS PARA A HIDROGENAÇÃO	42
2.3 CLASSIFICAÇÃO DOS REATORES	48
2.3.1 O reator loop com ejetor (<i>jet loop reactor</i>).	49
2.4 HIDRODINÂMICA E TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM EJETORES.....	53
2.5 BALANÇOS DE MASSA E ENERGIA EM REATORES.....	61
2.5.1 Equações Diferenciais de Conservação da Massa	61
2.5.2 Equações Diferenciais de Conservação da energia	62

2.6	O MÉTODO DAS DIFERENÇAS FINITAS	63
2.7	CATÁLISE HETEROGÊNEA	67
2.8	RESISTÊNCIA À DIFUSÃO NOS POROS	68
2.8.1	<i>Determinação da etapa limitante.....</i>	69
2.8.2	<i>Critério Weisz-Prater para a difusão interna.....</i>	72
2.8.3	<i>Determinação do coeficiente de transferência de massa para o sólido... </i>	73
3	PROPRIEDADES DO ÓLEO	75
3.1	METODOLOGIA	76
3.2	O PROGRAMA	77
3.2.1	<i>Estrutura em C com as propriedades termodinâmicas dos ácidos graxos</i>	77
3.2.2	<i>Propriedades das misturas de ácidos graxos, óleos ou gorduras.</i>	79
4	ANÁLISE DOS DADOS EXPERIMENTAIS.....	83
4.1	METODOLOGIA	83
4.1.1	<i>Determinação do tempo de indução (tind).....</i>	83
4.1.2	<i>Velocidade global da reação</i>	84
4.1.3	<i>Determinação das constantes cinéticas e das seletividades.....</i>	84
4.1.4	<i>Determinação dos coeficientes de transferência de massa.</i>	85
4.2	RESULTADOS E DISCUSSÕES	86
4.3	CONCLUSÕES	97
5	MODELO 1: REATOR BATELADA.....	99
5.1	METODOLOGIA	100
5.1.1	<i>Modelo cinético</i>	100
5.1.2	<i>Equações para o reator batelada</i>	102
5.2	RESULTADOS E DISCUSSÕES	105
5.3	CONCLUSÕES	124
6	MODELO 2: ASSOCIAÇÃO DE UM REATOR DE MISTURA EM SÉRIE COM UM TUBULAR.....	125
6.1	METODOLOGIA	126
6.1.1	<i>Efeito da forma da equação de diferenças finitas na estabilidade e convergência dos resultados.....</i>	128
6.1.2	<i>Equações para o reator CSTR – Tanque do hidrogenador.....</i>	131

6.1.3	<i>Equações para o reator tubular (PFR) operando em regime transiente – método de diferenças finitas.....</i>	134
6.1.4	<i>Reator Tubular (PFR) operando em regime permanente – método de diferenças finitas.....</i>	138
6.1.5	<i>Reator Tubular (PFR) operando em regime permanente – método analítico.....</i>	139
6.2	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	141
6.3	CONCLUSÕES.....	162
7	MODELO 3: ASSOCIAÇÃO DE UM CSTR MAIOR COM UMA SÉRIE DE CSTRS MENORES.....	165
7.1	DESCRIÇÃO DA ASSOCIAÇÃO.....	165
7.2	METODOLOGIA	166
7.2.1	<i>Definição da forma das equações de diferenças finitas</i>	166
7.2.2	<i>Equações para o hidrogenador (reator 0)</i>	168
7.2.3	<i>Equações para o trocador de calor (série de reatores de 1 a Y-1)</i>	169
7.3	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	169
7.4	CONCLUSÕES.....	180
8	COMPARAÇÃO ENTRE OS MODELOS	181
8.1	CONCLUSÕES.....	190
9	SIMULAÇÃO DA HIDROGENAÇÃO EM REATOR TIPO LOOP.....	191
9.1	METODOLOGIA	191
9.1.1	<i>Planejamento experimental</i>	191
9.1.2	<i>Variáveis dependentes.....</i>	193
9.2	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	196
	CONCLUSÕES FINAIS E SUGESTÕES	207
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	211
	APÊNDICE A-LISTAGENS DAS FUNÇÕES EM C.....	221
	APÊNDICE B-ESTRUTURA AC_DADOS.....	225

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1- Velocidades relativas das reações em relação ao ácido oléico.....	43
Tabela 2.2- Principais equipamentos de hidrogenação.....	48
Tabela 2.3- Constantes m e n das equações dos coeficientes de transferência de massa para os diferentes tipos de ejetores.....	59
Tabela 3.1- Parâmetros usados nos diferentes métodos de contribuição de grupos.....	78
Tabela 4.1- Equações das retas para obtenção do tempo de indução, coeficiente de determinação, e tempo de indução para diferentes condições operacionais.....	89
Tabela 4.2- Taxa de variação do índice de iodo para diferentes condições experimentais, utilizando 100 minutos de reação e o tempo de indução e seus respectivos coeficientes de correlação.	89
Tabela 4.3- Constantes cinéticas e seletividades calculadas com os dados de Valverde (1996).....	91
Tabela 4.4- Coeficientes de transferência de massa para o catalisador.....	92
Tabela 4.5- Dados utilizados na construção do gráfico para a determinação das resistências específicas.	93
Tabela 4.6- Resistências à transferência de massa obtidos para as situações com tempo de indução e com 100 minutos de reação.....	96
Tabela 4.7- Parâmetros usados no cálculo do critério Weisz-Prater.	97
Tabela 5.1- Coeficientes estequiométricos das espécies em cada reação.	101
Tabela 5.2- Análise de regressão entre os dados experimentais e o modelo usando o volume do ejetor e o reacional no cálculo da potência dissipada.....	106
Tabela 5.3- Análise de variância entre os dados experimentais e o modelo usando o volume do ejetor e o da mistura reacional no cálculo da potência dissipada..	107

Tabela 5.4-	Análise de regressão entre o modelo usando o volume do ejetor e o da mistura reacional com o tempo de indução.....	112
Tabela 5.5-	Análise de variância entre o modelo usando o volume do ejetor e o tempo de indução comparativamente aos dados de Valverde (1996).	113
Tabela 5.6-	Estatística de regressão para o modelo utilizando Poej com e sem o tempo de indução, fora das faixas experimentais do modelo cinético.	116
Tabela 5.7-	Estatística de regressão para o modelo usando Potq com e sem o tempo de indução fora das faixas experimentais do modelo cinético.	117
Tabela 5.8-	Constantes cinéticas e seletividades calculadas com a cinética proposta por Chen et al. (1981) para as condições operacionais usadas por Valverde (1996).	118
Tabela 5.9-	Análise de regressão para o índice de iodo do modelo com tempo de indução para a faixa de validade da cinética de Chen et al. (1981) e para as demais condições.	122
Tabela 6.1-	Valores utilizados na equações 6.1 a 6.4.	130
Tabela 6.2-	Estatística de regressão para cada componente na associação entre CSTR e PFR com o PFR operando em regime permanente, sem tempo de indução. ...	149
Tabela 6.3-	Estatística de regressão para cada componente na associação entre CSTR e PFR com o PFR operando em regime permanente, com tempo de indução. ...	149
Tabela 6.4-	Estatística de regressão para as condições fora das faixas operacionais da cinética de Chen et al. (1981), com o PFR operando em regime permanente, sem tempo de indução.	150
Tabela 6.5-	Estatística de regressão para as condições operacionais fora da faixa da cinética de Chen et al. (1981), com o PFR em regime permanente, com tempo de indução.	152
Tabela 6.6-	Análise de regressão para o índice de iodo do modelo com tempo de indução para a faixa de validade da cinética de Chen et al. (1981) e para as demais condições.	154
Tabela 6.7-	Relação entre o tempo de máxima temperatura na saída do CSTR e o intervalo de tempo usado na solução por diferenças finitas.	157
Tabela 7.1-	Análise de regressão para o modelo com dez reatores em série, sem a correção pelo tempo de indução.	173
Tabela 7.2-	Estatística de regressão entre os dados de Valverde (1996) e os obtidos com o modelo de dez tanques em série com a correção do tempo de	

indução.....	174
Tabela 7.3- Análise de regressão para os testes fora das condições experimentais de Chen et al. (1981) com tempo de indução.....	176
Tabela 8.1- Estatística de regressão entre cada um dos três modelos e os dados experimentais, com e sem a correção do tempo de indução.....	182
Tabela 8.2- Análise de regressão entre os dados experimentais e os modelos para os componentes considerando o tempo de indução.....	184
Tabela 8.3- Análise de regressão entre os dados experimentais e os modelos, com tempo de indução, fora das condições operacionais do modelo cinético de Chen et al. (1981).....	186
Tabela 8.4- Análise de variância para os dados de Valverde (1996) e os três modelos utilizando-se todos os componentes da reação.....	187
Tabela 8.5- Análise de variância para os dados de Valverde (1996) e os três modelos para a diferentes condições operacionais, utilizando-se todos os componentes da reação.	189
Tabela 9.1- Variáveis independentes, codificação e níveis utilizados na metodologia de superfície de resposta.....	192
Tabela 9.2- Resultados do planejamento fatorial em estrela.	194
Tabela 9.3- Respostas para os diferentes experimentos, coeficiente R^2 para as velocidades globais da reação e potência específica.....	197
Tabela 9.4- Valores para os efeitos, erro padrão, teste t e teste p para cada uma das respostas estudadas.....	198
Tabela 9.5- Análise de variância para o modelo quadrático e todas as respostas estudadas.	200

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1-	Princípio de operação do sistema <i>loop</i>	50
Figura 2.2-	Transferência de massa total no sistema do reator <i>loop</i>	52
Figura 2.3-	Esboço de um ejetor líquido-gás.	55
Figura 2.4-	Gráfico para determinação do coeficiente de transferência de massa.	71
Figura 4.1-	Perfis de fração mássica em função do tempo para os dados experimentais de Valverde (1996).	88
Figura 4.2-	Determinação do tempo de indução a partir dos dados experimentais obtidos por Valverde (1996).	88
Figura 4.3-	Determinação das resistências específicas para a temperatura de 433 K.	94
Figura 5.1-	Perfis de fração mássica para os dados experimentais e para o modelo, usando o volume do ejetor e o da mistura reacional no cálculo da potência dissipada.....	108
Figura 5.2-	Linha de ajuste para os modelos usando o volume do ejetor (direita) e usando o volume da mistura reacional (esquerda) em função dos dados experimentais.	108
Figura 5.3-	Resíduos obtidos para os modelos usando o volume do ejetor (esquerda) e o volume reacional (direita) em função dos dados experimentais.	109
Figura 5.4-	Perfis de fração mássica para os dados experimentais e para o modelo utilizando as propriedades do óleo ou as da suspensão no cálculo da potência, sem o tempo de indução.	110
Figura 5.5-	Comparação entre os dados experimentais e os do modelo usando Poej	

com e sem o tempo de indução.....	111
Figura 5.6- Comparação entre os dados experimentais e os do modelo usando Potq com e sem o tempo de indução.....	111
Figura 5.7- Linha de ajuste para o modelo usando Potq (esquerda) e Poej (direita) com o tempo de indução.....	113
Figura 5.8- Resíduos entre o modelo com o tempo de indução usando Poej (a esquerda) e Potq (a direita).....	114
Figura 5.9- Comparação entre os dados experimentais e o modelo usando Potq com e sem o tempo de indução fora da faixa experimental de Chen et al.....	115
Figura 5.10-Taxa de calor removido do reator.....	120
Figura 5.11-Calor total removido do reator.....	120
Figura 5.12-Velocidade de consumo do hidrogênio no modelo de reator batelada.....	120
Figura 5.13-Concentração de hidrogênio consumido durante a reação.....	120
Figura 5.14-Variação do índice de iodo em função do tempo usando o modelo com tempo de indução e os dados de Valverde (1996).	121
Figura 5.15- Resíduo, à direita, e linha de ajuste, à esquerda, para o índice de iodo com tempo de indução	121
Figura 5.16-Calor específico em função do tempo, à esquerda, e do índice de iodo, à direita.....	123
Figura 5.17-Variação da massa específica com o tempo, à esquerda, e com o índice de iodo, à direita.....	123
Figura 6.1- Esboço do reator <i>loop</i> e identificação dos componentes da associação de reatores bem como das posições de entrada e saída dos componentes.	126
Figura 6.2- Análise da convergência e estabilidade dos três tipos de equações de diferenças.....	142
Figura 6.3- Efeito do número de divisões na posição na estabilidade do conjunto de equações do modelo CSTR-PFR.....	142
Figura 6.4- Efeito do intervalo de tempo na estabilidade do conjunto de equações do modelo CSTR-PFR.....	144
Figura 6.5- Variação da fração mássica dos componentes da reação na entrada e na saída do reator tubular, utilizando 15 divisões para a posição e 600 s para o intervalo de tempo.....	144
Figura 6.6- Variação da fração mássica dos componentes ao longo do reator tubular utilizando 15 divisões na posição e intervalo de 600 s para o tempo.....	145

Figura 6.7- Comparação das concentrações dos componentes quando o reator tubular opera em regime transiente ou permanente utilizando a solução por diferenças finitas (MDF) com 15 divisões na posição e intervalo de tempo de 600 s.	145
Figura 6.8- Comparação entre o método analítico e por diferenças finitas na resolução do conjunto de equações para o reator tubular.	147
Figura 6.9- Perfis de fração mássica para os componentes da reação ao longo do PFR, em regime permanente, usando o método analítico para um tempo de reação de 600 s.	147
Figura 6.10- Perfis de fração mássica CSTR-PFR permanente com e sem tempo de indução e dados experimentais de Valverde (1996).	148
Figura 6.11- Linha de ajuste, à esquerda, e, à direita, a distribuição dos resíduos para a associação entre CSTR e PFR sem tempo de indução.	150
Figura 6.12- Linha de ajuste, à esquerda, e, à direita, a distribuição dos resíduos com tempo de indução.	151
Figura 6.13- Linha de ajuste, à esquerda, e a distribuição dos resíduos, à direita, sem tempo de indução.	151
Figura 6.14- Linha de ajuste, à esquerda, e, à direita, a distribuição dos resíduos considerando o tempo de indução.	152
Figura 6.15- Perfis de fração mássica dos componentes em função do tempo considerando o tempo de indução para as demais condições operacionais usadas por Valverde (1996).	153
Figura 6.16- Acima, linha de ajuste e resíduos para as condições operacionais propostas por Chen et al. (1981) e, abaixo, para as demais condições utilizadas por Valverde (1996).	155
Figura 6.17- À esquerda, velocidade da reação para o hidrogênio usando o modelo e, à direita, a concentração de hidrogênio consumido pela reação em função do tempo.	155
Figura 6.18- Perfis de temperatura na saída do reator de mistura para os instantes iniciais.	158
Figura 6.19- À esquerda, calor instantâneo gerado pela reação no reator de mistura usando o modelo, e uma ampliação deste para os instantes iniciais, à direita.	158
Figura 6.20- À esquerda, taxa de calor total removido no PFR em função do tempo e, à	

indução.....	183
Figura 8.2- Perfis de fração mássica em função do tempo para os dados experimentais de Valverde (1996) e para os três modelos escolhidos com o tempo de indução.....	183
Figura 8.3- Linha de ajuste, à direita, e resíduos, à esquerda, entre os dados de Valverde (1996) e os três modelos escolhidos.....	185
Figura 8.4- Linhas de ajuste para os quatro componentes da reação em cada um dos três modelos.	185
Figura 8.5- Perfis de fração mássica para os dados experimentais e para os três modelos considerando o tempo de indução e frações de catalisador superiores a 0,5 %.	188
Figura 9.1- Histograma dos efeitos para os diversos fatores do modelo quadrático para todas as respostas em estudo.....	198
Figura 9.2- À esquerda da figura, valores preditos pelo modelo em função dos observados e, à direita, os resíduos do modelo.	201
Figura 9.3- À esquerda da figura, valores preditos pelo modelo em função dos observados e, à direita os resíduos do modelo.	201
Figura 9.4- Efeito das variáveis temperatura, pressão e fração mássica de catalisador na velocidade global da reação até atingir um índice de iodo igual a 80.	204
Figura 9.5- Efeito das variáveis temperatura, pressão e fração de catalisador na S_{Ln}	204
Figura 9.6- Efeito das variáveis temperatura, pressão e fração de catalisador na S_L	206
Figura 9.7- Efeito das variáveis temperatura, pressão e fração mássica de catalisador na taxa de máxima produção de ácido oléico.	206

LISTA DE SÍMBOLOS

a	área superficial da bolha, $m^2/m^3_{\text{solução}}$
a_p	área superficial externa da partícula, $m^2/m^3_{\text{solução}}$
a_T	área de troca térmica por unidade de volume; m^2/m^3
A_t	área transversal do tubo, m^2
C^*	concentração de saturação do H_2 no óleo, $kgmol/m^3_{\text{oleo}}$
C_1, C_2, C_3	constantes
Cat, Ccat	fração mássica de catalisador no óleo, % massa
C_b	concentração de H_2 na solução, $kgmol/m^3$
C_i	concentração molar do componente i , $kgmol/m^3$
C_{i0}	concentração molar inicial do componente i , $kgmol/m^3$
C_{pi}	calor específico a pressão constante do componente i , $KJ/kg K$
\tilde{C}_{pi}	calor específico médio do componente i , $KJ/kg K$
C_{po}	calor específico dos gases ideais, $KJ/kg K$
C_s	concentração de H_2 na superfície externa do catalisador, $kgmol/m^3$
d_{bocal}	diâmetro do bocal, m
d_n	diâmetro do jato no garganta, m
d_p	diâmetro médio superficial da partícula, m
D	coeficiente de difusão, m^2/s
$D_{ef,i}$	difusividade efetiva do componente i , m^2/s
Dy	elemento de comprimento de tubo, m

F_c	fator de correção
F_i	taxa molar do componente i que sai do V.C., mol/s
F_{i0}	taxa molar do componente i que entra no V. C., mol/s
g	aceleração da gravidade, m/s^2
G	taxa volumétrica de gás, m^3/s
H_i	entalpia da espécie i , kJ/kgmol
II_{80}	taxa da reação para atingir um II igual a 80, $II s^{-1}$
II_{100}	taxa da reação para atingir um II igual a 100, $II s^{-1}$
k	constante cinética da reação de primeira ordem, s^{-1}
k_1	constante da taxa da reação de transformação do ácido linolênico em linoléico, s^{-1}
k_2	constante da taxa da reação de transformação do ácido linoléico em oléico, s^{-1}
k_3	constante da taxa da reação de transformação do ácido oléico em esteárico, s^{-1}
k_{La}	coeficiente volumétrico global de transferência de massa do gás para o líquido, s^{-1}
$K_p a_p$	coeficiente volumétrico global de transferência de massa do líquido para o sólido, s^{-1}
L	fração mássica do ácido linoléico em cada instante de tempo, % massa
Ln	fração mássica do ácido linolênico em cada instante de tempo, % massa
$L_{\text{óleo}}$	taxa volumétrica de óleo, m^3/s
L_q	taxa volumétrica de líquido, m^3/s
m	concentração mássica de catalisador ($kg_{\text{catalisador}}/m^3$)
m, n	constantes
M	massa total de óleo no reator (volume constante), kg
M_r	razão entre a taxa de massa de gás que entra e a taxa de líquido
MW_i	massa molar do componente i , kg/kgmol
$MW_{\text{óleo}}$	massa molar do óleo, kg/kgmol
N_i	número de móis do componente i dentro do V.C.
O	fração mássica do ácido oléico em cada instante de tempo, % massa

O_{\max}	máxima fração mássica de ácido oléico, % massa
P	pressão, Pa
P_c	pressão crítica, Pa
P_{H_2}	pressão de hidrogênio, Pa ou bar
P_o	potência dissipada por unidade de volume, W/m^3
P_{oej}	potência dissipada por unidade de volume do ejetor, W/m^3
P_{ot}	entrada de potência no reator ou potência do jato no bocal, W
P_{otq}	potência dissipada por unidade de volume do óleo, W/m^3
\dot{Q}	taxa de calor removido do volume de controle ou calor instantâneo, W
Q_l	vazão de líquido, m^3/s
Q_{total}	calor total removido do reator até determinado instante de tempo, kJ
R	constante universal dos gases, $kJ/(kgmol\ K)$
\hat{R}	qualquer uma das respostas avaliadas no planejamento experimental
r_i	taxa molar de formação do componente i por unidade de volume, $kgmol/(s\ m^3)$
$r_{i,observado}$	velocidade da reação observada para o componente i, $kgmol_A/(kg_{cat}\ s)$
R	raio do catalisador, m
$Sc=\mu/(\rho\ D)$	número de Schmidt
$Sh=K_p d_p/D$	número de Sherwood
t	tempo, s
t_{ind}	tempo de indução, s
$t_{ótimo}$	tempo para a máxima produção de ácido oléico, s
T	temperatura, K
T_a	temperatura do meio aquecedor/resfriador, K
T_c	temperatura crítica, K
T_{eb}	temperatura de ebulição, K
T_{io}	temperatura do componente i na entrada do reator, K
TO_{\max}	taxa da fração de ácido oléico máxima, % massa/s
T_r	temperatura reduzida
u	velocidade de escoamento no reator, m/s
u_b	velocidade do jato no bocal, m/s

u_e	velocidade do líquido na entrada do gás, m/s
U	coeficiente global de transferência de calor, J/(s·m·K)
V	volume de óleo no reator, m ³
V_c	volume crítico, m ³
V_{ej}	volume do ejetor, m ³
V_R	volume límpido de líquido no reator, m ³
V_{serie}	volume dos tanques em série com o hidrogenador, m ³
V_{tanque}	volume total do reator, m ³
w	fator acêntrico
W_l	taxa de massa do líquido no bocal, kg/s
W_s	taxa de trabalho de eixo produzido por uma bomba ou agitador, W
X_1	variável codificada da temperatura
X_2	variável codificada da pressão
X_3	variável codificada da concentração de catalisador
x_i	fração molar do componente i na mistura de ácidos graxos
Y	número de reatores de mistura associados em série
Z_{Ra}	número de Rackett
$1/K_{La}$	resistência à absorção de gás, (kg _{catalisador} s)/m ³
$1/K_{pa_p}$	resistência específica ao transporte para a superfície da partícula de catalisador, (kg _{catalisador} s)/m ³
$1/k\eta$	resistência específica combinada à difusão interna, reação e difusão externa, (kg _{catalisador} s)/m ³

Símbolos Gregos

$\Delta H_R(T)$	calor de reação na temperatura T , J/kgmol
ΔP_e	diferença de pressão entre a entrada do fluido secundário e a saída da garganta, kg/m ²
ΔP_n	diferença de pressão através do jato do bocal, kg/m ²
ε	potência específica dissipada pelo jato de líquido, W/kg
η	fator de efetividade do catalisador
μ_l	viscosidade absoluta da fase líquida, Pa s

$\mu_{\text{id garganta}}$	viscosidade absoluta da fase líquida na garganta, Pa s
ν	viscosidade cinemática do óleo, m^2/s
ρ	massa específica do óleo, kg/m^3
ρ_{cat}	massa específica do catalisador, $\text{kg}_{\text{cat}}/\text{m}^3$
ρ_{g}	massa específica do gás (fluido secundário), kg/m^3
ρ_{l}	massa específica da fase líquida, kg/m^3
σ_{l}	tensão superficial do líquido, N/m

Índices

0	concentração inicial do componente , entrada no reator tubular ou saída do reator de mistura
e	entrada
I	inertes, ácidos graxos insaturados que não reagem
n	bocal (nozzle)
m	fluido primário, óleo.
j	espécie química (Ln, L, O, S) ou incremento da posição no reator tubular
m	número de espécies (=4)
q	número total de reações (=3)
mix	representa a mistura de ácido graxos
i	número da reação, representa um componente qualquer

Siglas

ANOVA	análise de variância
CSTR	reator de mistura perfeita (<i>Constant Stirred Tank Reactor</i>)
C_{WP}	critério Weisz-Prater
<i>Fcrítico</i>	teste F tabelado ao nível de 95% de significância
<i>gl ou G. L.</i>	graus de liberdade

II	índice de iodo
MQ	média quadrática
NTU	número de unidades de transferência de massa
PFR	reator tubular (<i>Plug Flow Reactor</i>)
R	coeficiente de regressão
R ²	coeficiente de determinação
Si	seletividade <i>trans</i> ou isomerização específica
S _L	seletividade linoléica
S _{Ln}	seletividade linolênica
SQ	soma quadrática
ST	seletividade triglicéridica
SV	índice de saponificação

BENCKE, S. G. **Modelagem e simulação do processo de hidrogenação de óleo de soja em um reator de recirculação (tipo loop)**. Campinas: UNICAMP, 2004. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos), Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade de Campinas, 2004.

RESUMO

Este é um trabalho de modelagem e simulação de um reator do tipo *loop* para a hidrogenação de óleo de soja. Considerando as vantagens oferecidas por esse tipo de reator e a inexistência de estudos que modelem a hidrogenação de óleos, três modelos são propostos para descrevê-lo: o primeiro propõe que o reator opere em batelada; o segundo propõe uma associação de um reator de mistura em série com um reator tubular e o terceiro utiliza uma associação de um reator de mistura maior com uma série de reatores de mistura menores. Para descrever o processo foram utilizadas as equações de conservação da massa e energia, um modelo cinético de reações consecutivas e dados experimentais de outros autores. As propriedades do óleo foram avaliadas pela teoria da contribuição de grupos, considerando-se os efeitos de temperatura e da composição em ácidos graxos, em cada instante do processo. O sistema de equações do caso batelada foi resolvido analiticamente e os demais utilizando um método de diferenças finitas. Os coeficientes de transferência de massa foram avaliados com base naqueles dados experimentais. O coeficiente gás-líquido resultou inferior ao esperado para um reator desse tipo mas, coerente com reatores em escala piloto. O coeficiente líquido-sólido apresentou valores semelhantes àqueles reportados na literatura. Como esperado, a resistência à transferência de massa líquido-sólido é muito pequena comparada à resistência gás-líquido. Verificou-se que a resistência à difusão do hidrogênio dentro dos poros do catalisador é desprezível. O modelo que, aparentemente, melhor se ajustou aos dados experimentais foi o da associação de reatores de mistura em série. Entretanto a análise estatística de variância mostrou que não há diferença significativa entre esses três modelos. Apesar dessa diferença ser pequena, a consideração do tempo de indução melhorou os ajustes.

Palavras chave: modelagem, simulação, hidrogenação, reator, óleo de soja, transferência de massa

BENCKE, S. G. **Modelling and simulation of the hydrogenation of soybean oil in a loop reactor.** Campinas: UNICAMP, 2004. Thesis (Doctor in Food Engineering), Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade de Campinas, 2004.

ABSTRACT

This is a thesis on modeling and simulation of a loop reactor for hydrogenation of soybean oil. Considering the advantages offered by jet loop reactors and the modelling lack for oils hydrogenation, three models are proposed to describes it: the first is a batch reactor; the second is an association of a CSTR in series with PFR and the third is an association of a large CSTR with a series of smaller CSTR. The process was described through the mass and energy balance equations, a model for kinetic reactions and third parties experimental data. Oil properties were evaluated through group contribution theory, taking into account temperature and fatty acids composition occurring during the process. Batch model equations were solved analytically and the others were solved using a finite difference method. Mass transfer coefficients were evaluated according to experimental data. Gas-liquid coefficients were lower than the expected ones for a reactor of this kind, but they were close to the pilot unities. Liquid-solid coefficients showed similar behavior to those reported in the literature. As expected, the liquid-solid mass transfer resistance showed to be very small when compared to gas-liquid. Hydrogen diffusion inside catalyst's pores was negligible. The association of reactors in series seemed to be the best model although statistical variance analysis showed no significance for the difference among the three models used. Although there was a slight difference when comparing the three models, the induction time correction enhanced the process modelling.

Key-words: modelling, simulation, hydrogenation, reactor, soybean oil, mass transference

1 INTRODUÇÃO

A hidrogenação parcial ou completa é um processo importante na indústria de óleos e gorduras, produzindo a elevação do ponto de fusão dos óleos vegetais insaturados ou gorduras com o conseqüente endurecimento dos mesmos. No caso dos óleos de pescados, a hidrogenação elimina odores desagradáveis e reduz os teores de ácido linolênico, aumentando sua estabilidade (UROSEVIC, 1986). No caso do óleo de soja, obtém-se a reversão do sabor com a hidrogenação do ácido linolênico (VALVERDE, 1996). Um dos aspectos importantes da hidrogenação é modificar as características de um óleo e torná-lo adequado à substituição de outros óleos ou gorduras (VELDSINK et al., 1997). No início do desenvolvimento do processo de hidrogenação o produto era usado apenas como matéria prima adequada à produção de margarinas. A hidrogenação do óleo de algodão produziu uma boa e estável gordura (*shortening*) utilizada na indústria de confeitaria, enquanto que a hidrogenação de outros óleos vegetais e de baleia forneceram uma ampla faixa de gorduras com outras aplicações. A hidrogenação tornou possível estabilizar o abastecimento de gorduras sólidas, pela conversão de óleos mais abundantes e baratos (PATTERSON, 1983). Por muitos anos, a hidrogenação teve como objetivo modificar a textura dos óleos transformando-os em uma gordura sólida bastante firme ou mais macia. Atualmente, baixos graus de hidrogenação têm sido utilizados com a intenção de aumentar a estabilidade do sabor (*flavor*), pela remoção ou diminuição acentuada de componentes pouco estáveis à oxidação

atmosférica. Em alguns casos, poucos minutos de hidrogenação são suficientes para a remoção permanente de potentes *flavors* (sabor), sendo a textura do óleo muito pouco alterada. Atualmente, a hidrogenação vem sendo utilizada em conjunto com outras técnicas de modificação de óleos e gorduras, como a interesterificação e o fracionamento, gerando produtos impossíveis de se obter com uma única dessas técnicas. Dessa forma, o objetivo de simplesmente produzir substitutos para as gorduras existentes está sendo abandonado e uma grande quantidade de líquidos e sólidos para usos específicos vem sendo desenvolvidos.

A hidrogenação de óleos e gorduras é uma reação trifásica em que o óleo compõe a fase líquida, o hidrogênio a fase gasosa e o catalisador poroso a fase sólida. Os processos envolvendo reações heterogêneas catalíticas, tais como alquilações redutivas, hidrogenações, oxidações e carbonilações ocorrem, em geral, em reatores de lama, descontínuos. A literatura descreve extensivamente esses processos detendo-se em aspectos teóricos sobre a transferência de massa, o fator de efetividade dos catalisadores, a transferência de calor em sistemas particulados etc. Enquanto esses aspectos são críticos para a compreensão do processo, os engenheiros defrontam-se com o problema prático da seleção do reator e, em particular, com a discussão sobre o desempenho relativo dos vários tipos e geometrias de reatores (CONCORDIA, 1990). Atualmente, três tipos de reatores de lama têm sido utilizados: os tanques mecanicamente agitados, os reatores com gás disperso ou colunas de bolhas e os reatores com ejetores e reciclo (*Buss Loop Reactor*). Existem muitas variantes em uso, incluindo diversos tipos de agitadores e diferentes tipos de reatores com ejetores. Considerando as faixas de condições operacionais em uso no campo da hidrogenação catalítica, a seleção de um reator não é uma etapa trivial. A escolha racional requer um estudo detalhado do desempenho dos tipos de reatores avaliados e seu impacto na economia do processo, devendo-se analisar o capital a ser investido, bem como os custos operacionais.

Os reatores de tanques agitados são os tradicionais, mas melhorias no desempenho têm sido alcançadas com o desenvolvimento da tecnologia dos reatores com ejetores e reciclo (reatores tipo *loop*) (MALONE, 1980). Unidades produtivas empregando o reator *loop* têm sido disponibilizadas recentemente sendo bem sucedidas na redução de nitrocompostos, na hidrogenação de ácidos graxos e de óleos comestíveis. As maiores vantagens desse reator sobre os tanques agitados são o aumento nas transferências de calor e massa e melhoria na seletividade das reações. Com a melhoria desses aspectos, reduz-se o tempo de cada batelada e aumentam-se os rendimentos (MALONE, 1980; LEUTERITZ, 1973; LEUTERITZ et al., 1976; UROSEVIC, 1986). Processos contínuos quase nunca são utilizados, mas, segundo Edvardsson e Irandoust (1994), eles oferecem uma série de vantagens, como a possibilidade de utilização de reatores de leito fixo, que eliminam a etapa de filtração, a obtenção de altas taxas de reação por unidade de volume com baixo custo energético. Johnson (1989) demonstra a complexidade na especificação dos equipamentos e montagem dos mesmos no processo de hidrogenação e afirma ainda que o projeto e o tamanho dos equipamentos dependem fundamentalmente do tempo de reação desejado. A análise do retorno financeiro é o principal ponto de partida no projeto de um sistema de processamento eficiente.

A modelagem matemática e a simulação computacional têm sido utilizadas como recursos imprescindíveis na análise de processos, tanto em setores que lidam com tecnologias, como nos mais diversos campos de investigações teóricas e práticas. Elas são ferramentas importantíssimas para a resolução dos vários problemas com os quais o engenheiro se defronta (projeto, análise, controle e otimização de processos). Técnicas cada vez mais adequadas à solução de determinados problemas têm surgido, motivadas em grande parte pelo aumento na capacidade e velocidade de processamento dos atuais computadores. Isso possibilita ao engenheiro, por exemplo, resolver problemas com uma formulação matemática e fenomenológica mais exata, substituindo por métodos numérico - analíticos muitos cálculos que, até bem pouco tempo, envolviam procedimentos

gráficos e tabulares cansativos, que apenas fornecem uma solução aproximada.

A modelagem matemática pode ser utilizada em duas situações bem distintas, de igual importância prática, a saber (PERRY; CHILTON, 1980; SANTANA, 1999):

- a) *Quando se deseja implementar um novo processo.* Concebe-se, então, um modelo matemático para esse processo, e um conjunto de informações pode ser obtido via simulação computacional, reduzindo, assim, o número de experimentos necessários, o que significa uma grande economia de tempo e de dinheiro. O modelo deve contemplar todos os fenômenos relevantes do processo;
- b) *Quando se deseja acompanhar/monitorar/controlar melhor ou otimizar um processo já existente.* Concebe-se, então, um modelo matemático representativo do processo já em operação; e, nesse caso, é preciso que, ao final de sua concepção, o modelo forneça resultados compatíveis com os dados operacionais reais existentes. Com um modelo representativo de um processo, muita coisa pode ser feita via simulação computacional, incluindo seu controle a partir de técnicas que utilizam algoritmos baseados na sua representação matemática.

Até o momento existem muitos trabalhos investigando a hidrodinâmica e a transferência de massa dos reatores *loop* e relacionando essas variáveis com dados operacionais e geométricos do ejetor, dentre eles pode-se citar Cramers et al. (1992), Dutta e Raghavan (1987), Dirix e van der Wiele (1990), Radhakrishnan e Mitra (1984). Além desses estudos outros como os realizados por Edvardson e Irandoust (1994), Greenwood (1986), Johnson (1989), Leuteritz et al. (1976), Leuteritz (1973), Malone (1980) e Urosevic (1986) tratam da comparação entre os reatores convencionais e os reatores do tipo *loop*. Entretanto somente Lehtonen et

al. (1999) e Salmi et al. (2000) investigaram a modelagem e simulação de um reator tipo *loop*. Esses autores estudaram a alquilação redutiva de aminas aromática utilizando dois modelos cinéticos diferentes e modelando o reator como uma associação CSTR-PFR com dispersão e como uma associação de reatores em série.

1.1 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é modelar um reator do tipo *loop* para a hidrogenação de óleo de soja. Nessa modelagem, todos os fenômenos físicos e físico-químicos relevantes são considerados. Utilizam-se os princípios conservacionais (balanços de massa e energia), bem como os modelos cinéticos já divulgados na literatura para descrever o sistema.

O sistema em estudo trata de um reator de lama catalítico e trifásico, que opera com o reciclo (*loop*) da lama composta por óleo de soja, catalisador de níquel e hidrogênio, até um ejetor situado na parte superior do reator por onde mais gás hidrogênio é succionado. Neste trabalho, o reator descrito será denominado simplesmente como "reator *loop*". A operação do reator é descontínua e em regime transiente. A reação é exotérmica e por isso um trocador de calor externo é usado para controlar sua temperatura. O sistema é isobárico e, por isso, gás hidrogênio é constantemente adicionado ao sistema com o objetivo de manter essa pressão constante.

Inicialmente, serão avaliados os dados experimentais obtidos por Valverde (1996) com a intenção de obter informações sobre a velocidade global da reação no reator *loop*, os tempos de indução e os coeficientes de transferência de massa gás-líquido e líquido-sólido.

Três modelos serão propostos para descrever a hidrogenação de óleo de soja no reator *loop*. O primeiro e mais simples deles considera que o reator *loop* opere como um reator batelada, ou seja, sem correntes de entrada ou saída e em regime transiente. O segundo modelo considera o reator *loop* como uma associação de um reator de mistura completamente agitado (CSTR) em série com um reator tubular (PFR). O terceiro modelo considera o reator como a associação em série de um reator de mistura agitado maior com uma série de reatores de mistura menores, que descrevem o comportamento do tubo do reciclo (reator tubular ou PFR no modelo anterior). Em todos os modelos, utilizam-se balanços de massa, globais e para cada componente, balanços de energia, além da cinética sugerida por Chen et al. (1981) para a hidrogenação de óleos vegetais. Para cada modelo, serão obtidos os perfis de fração mássica de cada um dos componentes, as seletividades linolênica e linoléica, a taxa de calor a ser removida do reator em cada instante de tempo a fim de mantê-lo isotérmico, o calor total removido do reator em função do tempo, a velocidade de reação do hidrogênio e a concentração de hidrogênio consumida em função do tempo de reação. As propriedades do óleo serão consideradas função da temperatura e da composição do óleo, que se altera continuamente durante a reação e serão calculadas utilizando-se a teoria de contribuição de grupos. As variações da massa específica, calor específico, índice de iodo e massa molar do óleo serão analisadas em cada instante durante a reação.

A validação dos modelos será obtida mediante a confrontação dos resultados da modelagem com aqueles obtidos, experimentalmente, por Valverde (1996). Essa confrontação será feita em termos dos perfis de fração mássica dos diferentes componentes da reação e do índice de iodo, para as diversas condições operacionais. Na validação de cada modelo, serão empregadas ferramentas estatísticas como o coeficiente de correlação (R), o coeficiente de determinação ou de falta de ajuste (R^2), o teste F, o teste p, os gráficos de linha de ajuste e de resíduos, além da análise visual dos dados. Os três modelos serão, então, comparados entre si a fim de se determinar qual deles é o mais adequado, ou seja,

qual o que melhor descreve a hidrogenação do óleo de soja nesse reator.

O modelo que melhor descrever o reator *loop* será utilizado para simular e otimizar seu funcionamento analisando-se como respostas a velocidade global da reação, a máxima produção de ácido oléico no menor tempo, a seletividade linolênica e a seletividade linoléica. As variáveis de processo serão a temperatura, a fração mássica de catalisador e a pressão do sistema.

1.2 DESENVOLVIMENTO E ESTRUTURA DO PRESENTE TRABALHO

O presente trabalho foi estruturado de forma a detalhar cada etapa estudada. A seguir apresenta-se uma descrição sucinta dos assuntos que serão tratados em cada capítulo.

O capítulo 2 apresenta uma revisão dos conteúdos utilizados nessa tese, como: o processo de hidrogenação, o efeito das diferentes variáveis na cinética e seletividade das reações, os tipos de reatores de hidrogenação, além de detalhar o funcionamento de um reator do tipo *loop*. Apresenta, simplificada, os balanços diferenciais de massa e energia para os reatores batelada, de mistura ou CSTR (Constant Stirred Tank Reactor) e tubular ou PFR (Plug Flow Reactor) e o método de diferenças finitas explícito para a resolução dos mesmos. Ao final encontra-se um dos métodos para determinação do coeficiente de transferência de massa gás-líquido e líquido-sólido, além do critério Weisz-Prater utilizado para identificar o efeito da difusão dos componentes dentro dos poros do catalisador.

O capítulo 3 detalha os métodos utilizados para avaliar as propriedades físicas do óleo. Essas serão utilizadas nos balanços de massa e energia para cada modelo de reator. Os métodos escolhidos para determinar essas propriedades utilizam a teoria da contribuição de grupos e consideram os efeitos da temperatura

e da variação da composição em ácidos graxos durante a hidrogenação.

O capítulo 4 utiliza os dados experimentais de Valverde (1996) para determinar; a velocidade da reação, baseada no índice de iodo; o tempo de indução do catalisador; as seletividades linoléica e linolênica; os coeficientes volumétricos de transferência de massa gás-óleo e óleo-catalisador, além do critério Weisz-Prater para avaliar a difusão do hidrogênio nos poros do catalisador. Os valores obtidos são comparados com os da literatura.

O capítulo 5 utiliza o modelo de reator batelada para descrever o funcionamento do reator *loop*. A hidrogenação é considerada como uma seqüência de reações em série e suas constantes cinéticas foram determinadas por Chen et al. (1981). Inicialmente, verifica-se a melhor forma de calcular o termo da potência dissipada por unidade de volume, presente nas constantes cinéticas da reação. Isso é necessário, pois o reator *loop* não utiliza um agitador para promover a mistura e dissolução do hidrogênio do óleo, conforme fazem a maioria dos reatores tradicionais. As equações do balanço de massa para cada componente, bem como, as do balanço de energia são resolvidas analiticamente e os perfis de fração mássica obtidos são comparados com os apresentados por Valverde (1996). Avalia-se, também, a utilização do tempo de indução do catalisador para corrigir e melhorar o modelo. A validação desse modelo é obtida através da análise estatística, que utiliza o coeficiente de regressão, o coeficiente de determinação, a distribuição dos resíduos e a linha de ajuste aos dados experimentais. Isso é feito dentro da faixa de condições operacionais utilizadas por Valverde (1996) comum ao modelo cinético de Chen et al. (1981). A seguir, analisa-se a validade do modelo quando a faixa de concentrações do catalisador é ampliada, conforme utilizado por Valverde (1996). Com o modelo validado inicia-se o cálculo e a análise de outros parâmetros, como o calor total a ser removido, o consumo de hidrogênio pela reação, a variação das propriedades durante a reação, etc.

O capítulo 6 considera o reator *loop* como a associação em série de um reator de mistura com um reator tubular. Utiliza o método de diferenças finitas explícito para resolver as equações diferenciais dos balanços de massa e energia. Considera-se, inicialmente, que o reator tubular opere em regime transiente e, a seguir que opere em regime permanente. Verifica-se a estabilidade e a convergência das equações obtidas para vários elementos diferenciais de tempo e de comprimento. Os perfis de fração mássica dos componentes são determinados com e sem o tempo de indução. A análise estatística é utilizada para verificar a validade do modelo dentro do intervalo experimental do modelo cinético, bem como fora dele. A partir do modelo validado efetua-se o cálculo de outros parâmetros, conforme já citado no modelo de reator batelada.

O capítulo 7 utiliza como modelo a associação de um reator de mistura, com volume equivalente ao tanque do hidrogenador, em série com uma série de reatores de mistura menores. Esses últimos com volume total equivalente ao volume do tubo do reciclo, ou seja, o volume do reator tubular (PFR) do capítulo anterior. Utiliza-se método de diferenças finitas explícito na resolução das equações diferenciais. Verifica-se o efeito do número de tanques em série na fração mássica dos componentes e a aplicação do tempo de indução do catalisador na correção do modelo. A validação do modelo é realizada de maneira semelhante à utilizada nos modelos anteriores.

O capítulo 8 compara os três modelos entre si e utiliza a análise estatística já citada, mais o teste F, para identificar qual o modelo mais adequado. As análises comparativas são realizadas dentro da faixa de condições operacionais do modelo cinético e com a ampliação dessa, conforme Valverde (1996). Os três modelos, também, são comparados quando a correção pelo tempo de indução é aplicada.

O capítulo 9 simula a hidrogenação do óleo de soja em um reator *loop* utilizando um planejamento experimental com; as variáveis temperatura; pressão e

fração mássica de catalisador. O modelo quadrático foi escolhido e um planejamento em estrela com 5 níveis e 15 ensaios foi realizado. As respostas analisadas foram: a taxa da reação para atingir um índice de iodo igual a 100 (II_{100}); a taxa da reação para atingir um índice de iodo igual a 80 (II_{80}); a taxa de ácido oléico máxima (TO_{max}) (máxima fração mássica de ácido oléico por unidade de tempo para obtê-la); a seletividade linolênica (S_{Ln}); e, a seletividade linoléica (S_L). A análise de variância, assim como, as superfícies de resposta foram utilizadas na interpretação dos resultados.

Finalmente, apresentam-se as conclusões finais e sugestões de trabalhos a serem desenvolvidos no futuro, com vistas à ampliação do conhecimento e aplicação do reator *loop*.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 HIDROGENAÇÃO

2.1.1 Conceitos gerais

A hidrogenação de uma dupla ligação insaturada carbono-carbono, conforme mostrada abaixo, parece ser bastante simples, entretanto é extremamente complexa (ALLEN et al., 1982):



Para que a hidrogenação ocorra, três substâncias devem estar presentes: um óleo insaturado (líquido), o gás hidrogênio e um catalisador sólido. Esse sistema trifásico deve ser adicionado a um reator aquecido sob pressão. O hidrogênio gasoso deve ser dissolvido na fase líquida antes que a reação tenha início. O hidrogênio deve então se difundir através do líquido até a superfície sólida do catalisador. Ao menos um dos reagentes deve sofrer adsorção química na superfície do catalisador (MATTIL, 1982).

Óleos e gorduras são triacilgliceróis, isto é, ésteres derivados de uma molécula de glicerol e três moléculas de ácidos graxos. As propriedades dos

diferentes óleos e gorduras são determinadas pelo tipo e pela distribuição dos ácidos graxos na molécula de glicerol. O ponto de fusão, por exemplo, aumenta com o aumento do comprimento da cadeia de carbonos ou com a diminuição do número de ligações duplas na cadeia. Outro exemplo é o aumento da estabilidade oxidativa e da consistência de um óleo com a redução do número de insaturações. (KHEIRI, 1984)

Assim, duas razões podem ser citadas para que óleos sejam hidrogenados (O'BRIEN, 1998; KOETSIER, 1997):

- a) transformar óleos e gorduras naturais em produtos que tenham características de consistência e manipulação necessárias à sua funcionalidade;
- b) aumentar a estabilidade oxidativa de forma a manter o produto em condições organolépticas aceitáveis e mantê-lo em condições de uso por longos períodos de tempo.

Os produtos da hidrogenação são bastante complexos, pois muitas reações simultâneas podem ocorrer:

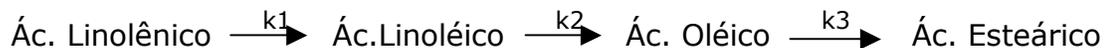
- a) saturação das ligações duplas em cadeias de ácidos graxos insaturados;
- b) isomerização geométrica, com a passagem da forma cis para a trans nos ácidos graxos insaturados;
- c) isomerização posicional, com a alteração na posição das ligações duplas nos ácidos graxos insaturados podendo ocorrer a formação de conjugados.

O processo de hidrogenação ocorre normalmente em batelada, a

temperaturas de 130 a 200 °C, pressões de 34 a 138 kPa (5 a 20 psig). A reação é exotérmica com um calor de reação de 113,02 – 117,2 J/mol de duplas ligações (HOFFMANN, 1989; PURI, 1980).

2.1.2 Seletividade

É a saturação preferencial de ácidos graxos de acordo com o grau de insaturação nele encontradas e a habilidade para a manutenção da preferência até que a concentração da referida substância insaturada diminua, isso considerando um modelo cinético de reações consecutivas e de primeira ordem (ALLEN, 1978; PATTERSON, 1983).



Seletividade linolênica – ($S_{Ln} = k_1/k_2$) É a comparação da velocidade de produção do ácido linoléico a partir de grupos insaturados em relação à velocidade de conversão do ácido linoléico em ácido oléico (PATTERSON, 1983; ALLEN, 1978; ALBRIGHT, 1987). A hidrogenação do óleo de soja a 175 °C e 0,103 MPa (15 psig) mostra que a conversão do ácido linolênico é 2,3 vezes mais rápida que a do ácido linoléico (ALLEN, 1978).

Seletividade linoléica – ($S_L = k_2/k_3$) É a comparação da velocidade de produção do ácido oléico a partir de grupos insaturados em relação à velocidade de conversão do ácido oléico em ácido esteárico. É conhecida como SI, SR ou SL. Esse termo é freqüentemente utilizado para referir-se ao efeito da hidrogenação dos poliinsaturados comparados com a hidrogenação de monoenos (PATTERSON, 1983; COENEN, 1976).

Seletividade triglicéridica – (ST) Representa o grau de distribuição dos

diferentes ácidos graxos no triacilglicerídeo. Se ST é alta os triacilgliceróis serão hidrogenados ao acaso; se for baixa, alguns triacilgliceróis serão totalmente saturados (COENEN, 1976).

Seletividade *trans* ou isomerização específica – Si – Está relacionada com a isomerização geométrica das duplas ligações que ocorre na hidrogenação catalítica. Pode ser expressa pelo número de duplas *trans*-isomerizadas em relação ao número de duplas eliminadas (COENEN, 1976; KHEIRI, 1984).

2.1.3 Tempo de indução (tind)

Quando um catalisador fica armazenado por um longo tempo, sua superfície pode sofrer oxidação, que, por sua vez, interfere na sua atividade catalítica durante os instantes iniciais de uso (PATTERSON, 1983). Esse tempo inicial é chamado de tempo de indução e pode ser determinado experimentalmente a partir dos dados de variação do índice de iodo em função do tempo, conforme Albright e Wisniak (1962) e Albright (1973). Segundo Hashimoto et al. (1971) e Wisniak e Albright (1961), o tempo de indução é o tempo em que a linha reta extrapolada para o início da reação atinge o valor do índice de iodo inicial.

2.1.4 Mecanismo da reação

Uma superfície de catalisador altamente revestida por átomos de hidrogênio favorece a probabilidade de um par de átomos de hidrogênio estar na posição geometricamente correta para a reação com os grupos etênicos de um radical de ácido graxo insaturado. Coenen (1976) diz que qualquer tipo de ácido que se aproxime da superfície do catalisador será ligado a ela por uma ligação dupla, constituída por dois átomos de carbono na superfície. Se a superfície estiver recoberta de hidrogênio, então a reação rapidamente ocorrerá sobre a ligação dupla

adsorvida e o produto hidrogenado será formado. Patterson (1983) diz que, se a concentração de hidrogênio é alta, a primeira ligação dupla de um sistema poliinsaturado a ser adsorvida pode mais freqüentemente ser completamente hidrogenada antes que outros possam estabelecer ligações com a superfície. Assim, a molécula é desorvida rapidamente e instaura-se uma situação móvel, na qual as chances de grupos mono ou poliinsaturados serem hidrogenados são aproximadamente iguais. A seletividade será baixa e uma grande proporção de *ácido oléico* (forma *cis*) será formada; assim, a isomerização geométrica será baixa também.

Condições que favorecem a saturação contínua da superfície do catalisador (na indústria, o agitador mantém velocidade constante e a concentração de catalisador deve ser a menor possível para reduzir custos, assim a temperatura e a pressão são as variáveis mais facilmente alteradas) com o hidrogênio aumentam a taxa da reação e decresce a seletividade. Uma vez que a solubilidade do hidrogênio depende principalmente da pressão e aumenta suavemente com a temperatura, então pressão e temperatura podem aumentar a taxa global da reação e decrescer a seletividade. O efeito da temperatura é maior na taxa da reação do que na seletividade. Quando a concentração de hidrogênio é aumentada pela elevação da pressão (pressões altas), então a produção de *trans* será baixa e a produção de saturados será alta; entretanto, se for utilizado um aumento na temperatura, então a produção de *trans* será alta e a quantidade de saturados será baixa. Isso porque um aumento na temperatura provoca um aumento significativo na velocidade da reação (constante da taxa da reação-lei de Arrhenius), conseqüentemente na isomerização (formação de *trans*), causando uma redução na concentração de hidrogênio na superfície do catalisador (ALLEN, 1987; COENEN, 1976).

Quando a superfície do catalisador está parcialmente revestida com átomos de hidrogênio, esses átomos serão mais fortemente presos ao catalisador do que quando ela está revestida com hidrogênio. Nessas condições, a probabilidade de

que dois átomos de hidrogênio estejam em posições favoráveis para reagir com o grupo etênico será menor (WISNIAK; ALBRIGHT, 1961). Um limitado suprimento de hidrogênio logicamente iria para as moléculas mais reativas, que, nesse caso, são as poliinsaturadas. Uma baixa concentração de hidrogênio na superfície do catalisador conduz a períodos relativamente longos de adsorção e dessorção de moléculas insaturadas antes de elas reagirem. Como consequência, haverá um aumento na oportunidade de os radicais (de ácidos graxos) mais reativos deslocarem aqueles que são menos reativos e menos fortemente adsorvidos (HUI, 1996). Nesse caso, a seletividade e a isomerização serão altas. Segundo Coenen (1976), se a cobertura de hidrogênio na superfície do catalisador for baixa, então um ácido graxo linoléico adsorvido fisicamente encontrará tempo suficiente para deslocar um átomo de hidrogênio a partir de um grupo metilênico reativo, tornando-se assim ligado à superfície por três átomos de carbono ao níquel. Uma segunda ligação dupla está agora tão próxima da superfície que se tornará ligada a ela. Se essa situação predominar, então as forças de ligação dos ácidos oléico e linoléico tornaram-se muito diferentes resultando na monopolização da superfície pelo ácido linoléico. Então, a reação se tornará mais seletiva e mais isomerização ocorrerá.

2.1.5 Influência das variáveis na hidrogenação

As variáveis que podem afetar os resultados da hidrogenação são: temperatura, pressão de hidrogênio no reator, intensidade de agitação, quantidade de catalisador, tipo de catalisador, presença de inibidores de catalisador e da fonte do óleo.

Temperatura – como na maioria das reações químicas, um aumento na temperatura acarreta um aumento na velocidade da mesma. Um aumento na temperatura reduz a solubilidade do gás hidrogênio no óleo líquido enquanto aumenta a velocidade da reação. Um aumento na temperatura aumenta a

seletividade, a formação de isômeros e a velocidade da reação que resulta em uma curva de sólidos (SFI – solid fat index) íngreme. A temperatura ótima varia para diferentes produtos, mas a maioria dos óleos alcança sua máxima temperatura a 230 – 260°C (ALLEN et al., 1982; PATTERSON, 1983; KHEIRI, 1984; O'BRIEN, 1998).

Pressão de hidrogênio no reator – a faixa de pressão utilizada é de 0,0808 a 0,404 MPa (0,8 a 4 atm). A baixas pressões, o gás hidrogênio dissolvido no óleo não recobre toda a superfície do catalisador, enquanto, a altas pressões, o hidrogênio está prontamente disponível para a saturação das ligações duplas. Um acréscimo na taxa de saturação resulta em um decréscimo na formação de *trans* e na seletividade produzindo uma curva de sólidos plana (ALLEN et al., 1982; O'BRIEN, 1998).

Intensidade de agitação – a principal função da agitação é fornecer hidrogênio dissolvido para a superfície do catalisador, mas a massa reacional também deve ser agitada para homogeneizar a temperatura e manter o catalisador em suspensão. A seletividade e a isomerização serão reduzidas desde que o catalisador seja suprido com suficiente hidrogênio para aumentar a velocidade de reação (ALLEN et al., 1982; PATTERSON, 1983; KHEIRI, 1984; O'BRIEN, 1998) .

Quantidade de catalisador – a velocidade de reação aumenta com o aumento da concentração de catalisador até um ponto em que se estabiliza. Tanto a seletividade quanto a formação de isômeros *trans* sofrem um acréscimo com o aumento da concentração de catalisador, mas um aumento suave (ALLEN et al., 1982; PATTERSON, 1983; O'BRIEN, 1998).

Tipo de catalisador – a escolha do catalisador tem uma forte influência na velocidade da reação, na seletividade e na isomerização geométrica (O'BRIEN,

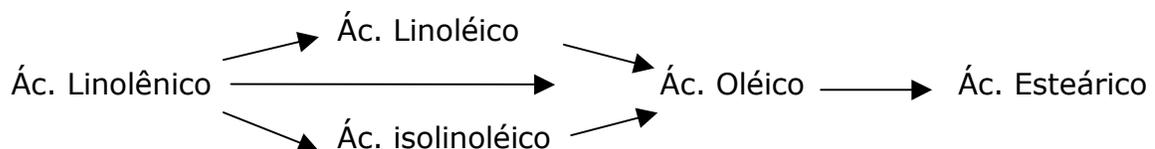
1998).

Presença de venenos de catalisador – óleos refinados e o gás hidrogênio podem conter impurezas que modificam ou envenenam o catalisador. Os venenos efetivamente reduzem a concentração de catalisador com a conseqüente alteração na seletividade, isomerização e velocidade da reação (ALLEN et al., 1982; PATTERSON, 1983; KHEIRI, 1984; O'BRIEN, 1998).

Fonte do óleo – a seletividade da hidrogenação depende do tipo de ácido graxo insaturado e do número de ácidos graxos por triacilglicerol. Óleos com altos níveis de linolênico ou linoléico hidrogenam mais rapidamente do que óleos com altos níveis de ácido graxo oléico (O'BRIEN, 1998).

2.2 MODELOS CINÉTICOS PARA A HIDROGENAÇÃO

Bailey (1949) verificou, teoricamente, a diferença nas reatividades dos ácidos insaturados, considerando o modelo cinético de primeira ordem para todas as reações envolvidas e calculando velocidades relativas entre as diferentes reações. As velocidades relativas encontradas são apresentadas na tabela 2.1 e as reações consideradas foram:



O modelo adotado descreveu adequadamente os dados experimentais. A seletividade do processo aumenta a reatividade entre os ácidos linolênico e linoléico, isolinoléico e oléico, e linoléico e oléico. Esses estudos indicaram que a dissolução do hidrogênio no óleo e a adsorção do ácido graxo insaturado no

catalisador eram as duas etapas controladoras do processo com relação à taxa de reação. Portanto, todas as variáveis que influenciam a concentração de hidrogênio (temperatura, pressão, agitação, concentração de catalisador) na zona de reação do óleo afetam não só a velocidade da reação como também a seletividade. A seletividade é favorecida por baixas concentrações de hidrogênio.

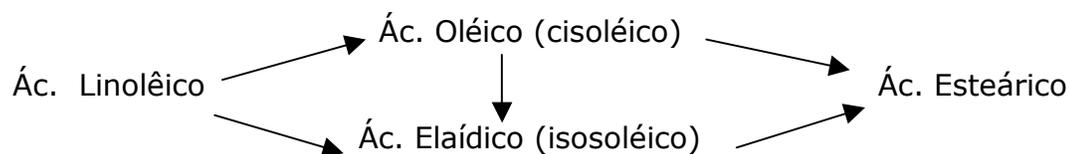
Tabela 2.1- Velocidades relativas das reações em relação ao ácido oléico.

	Velocidades relativas das reações		
	Linhaça (não seletivo)	Linhaça (seletivo)	Soja (seletivo)
Oléico	1	1	1
Isolinoléico	2,5	3,85	5
Linoléico	7,5	31	50
Linolênico	12,5	77	100

FONTE: BAILEY (1949)

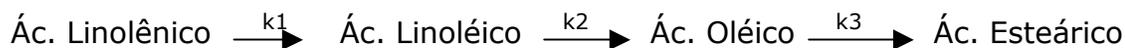
Eldib e Albright (1957) estudaram experimentalmente o efeito das diferentes variáveis de processo na hidrogenação do óleo de algodão (faixas utilizadas: pressões de 20 a 140 psig; temperaturas de 115 a 160 °C; % níquel de 0,03 a 0,15 % e agitação de 500 e 1760 rpm). O modelo cinético empregado considera a isomerização do ácido oléico e que todas as reações eram irreversíveis e de primeira ordem, conforme mostrado a seguir. Uma agitação vigorosa foi usada para eliminar a resistência à transferência de massa. Foi observado que a velocidade da reação era proporcional ao índice de iodo, quando estes eram inferiores a 80. Isso corresponde a uma reação de pseudoprimeira ordem. Esses resultados mostraram que a velocidade da reação era proporcional a pressão, a temperatura e a fração de níquel no catalisador, com um desvio de 10 % em relação aos dados experimentais. Eles verificaram que a seletividade não era apreciavelmente afetada pela temperatura, mas que a concentração de isooléico aumentava suavemente. Tanto a seletividade quanto a concentração de isooléico decresciam com o aumento da pressão e não eram afetados pela concentração de

catalisador.



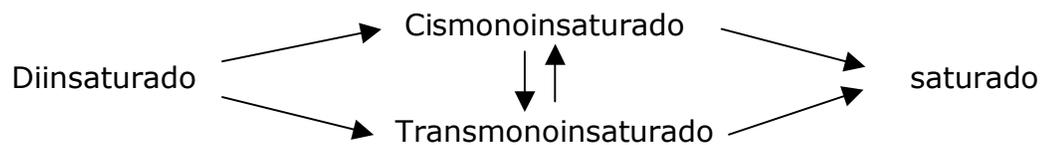
Wisniak e Albright (1961) fizeram um estudo semelhante ao de Eldib e Albright (1957), entretanto operaram em faixas de pressão de 1,03 a 10,31 MPa (150 a 1500 psig) e utilizaram técnicas de análise mais modernas. A taxa global da reação era diretamente proporcional ao grau de insaturação e à quantidade de catalisador de níquel. A taxa global aumenta com o aumento da pressão e da temperatura. A reação na superfície do catalisador ocorre aparentemente entre átomos de hidrogênio adsorvidos quimicamente e grupos insaturados que estão fisicamente adsorvidos. A reação na superfície do catalisador é a etapa controladora. A seletividade e a isomerização decrescem com a pressão, mas são pouco afetadas pela temperatura e pela concentração de catalisador quando a resistência à transferência de massa foi eliminada.

Butterfield e Dutton (1967) desenvolveram um programa para o cálculo das seletividades linolênica e linoléica usando um modelo de reações consecutivas e de primeira ordem, em que as concentrações dos ácidos graxos podem ser calculadas. Para a obtenção dos resultados, o usuário deveria entrar com os dados de composição molar do óleo inicial e do produto hidrogenado.



Hashimoto et al. (1971) estudaram a ordem da taxa de hidrogenação, em relação à concentração de hidrogênio, para o modelo cinético abaixo. A reação do grupo diinsaturado para monoinsaturado assim como as reações de isomerização geométrica apresentaram ordem meio, enquanto as reações de formação do grupo

saturado apresentaram ordem um, em relação à concentração de hidrogênio. Os dados foram analisados pelo método dos mínimos quadrados não linear. Os autores também consideraram que a constante da taxa da reação de transformação de *cis* em *trans* era três vezes maior que a de transformação de *trans* em *cis*. Também foi considerado que as constantes da taxa de formação do composto saturado eram iguais.



Bern et al. (1975) avaliaram a etapa de transferência de massa na cinética da hidrogenação do óleo de colza para temperaturas na faixa de 140 a 200 °C, pressões de hidrogênio de $0,0303 \cdot 10^5$ a 1,01 MPa (0,3 a 10 atm) e 0,05 % de catalisador de níquel. Apesar da intensa agitação, a transferência de massa na superfície do catalisador não pode ser desprezada. O transporte das moléculas de triacilgliceróis e de hidrogênio para os poros não é a etapa mais lenta na maioria das hidrogenações. Para essas mesmas condições, os autores ajustaram um modelo matemático aos dados experimentais considerando o efeito da temperatura e da pressão nas diferentes etapas da reação. A colza possui ácidos graxos com 18, 20 e 22 átomos de carbono que possuem insaturações. O modelo cinético proposto não leva em consideração as isomerizações. Os valores das constantes cinéticas, da ordem e da energia de ativação foram apresentados para diferentes temperaturas. Bern (1977) elaborou em método computacional para ajustar o modelo matemático aos dados experimentais.

Gut et al. (1979) desenvolveram um modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood para a hidrogenação do óleo de girassol utilizando catalisador de níquel suportado em sílica, faixas de 138 a 238 °C para a temperatura e de 0,22 a 0,34 MPa, para a pressão. O modelo inclui a formação do ácido elaídico e uma

reação reversível entre o ácido oléico e o elaídico. O modelo também utiliza a equação de Arrhenius para descrever a variação das constantes da reação com a temperatura.

Susu e Ogunye (1981) determinaram as constantes cinéticas e de equilíbrio para a hidrogenação do óleo de soja com catalisador de níquel. A partir dessas informações, foram determinados o coeficiente de absorção do hidrogênio, utilizando a transferência de massa, e a taxa de reação baseada no modelo de Langmuir-Hinshelwood, a energia de ativação e a energia de adsorção para o hidrogênio.

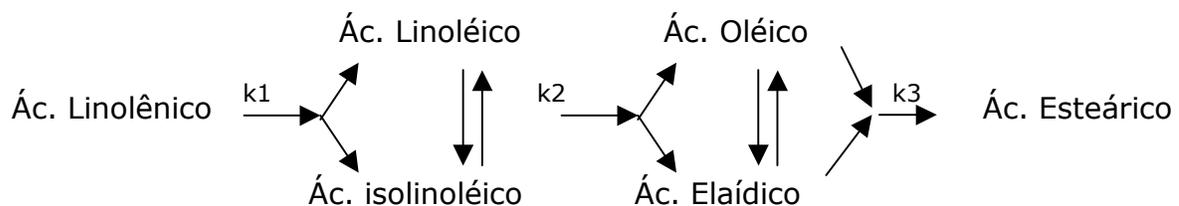
Chen et al. (1981) modelaram as constantes da taxa de hidrogenação do óleo de soja com catalisador de níquel usando a lei de Arrhenius e séries de potência envolvendo as variáveis: pressão de hidrogênio; concentração de catalisador e agitação. A agitação é expressa em termos de potência por unidade de volume. Já que a modelagem considera a agitação, pode-se dizer que a etapa controladora da hidrogenação seria a de transferência de massa, como nos processos comerciais. A cinética utilizada é a de reações consecutivas de pseudoprimeira ordem.

Chakravarty et al. (1982) desenvolveram um modelo cinético de primeira ordem em relação ao ácido linoléico e ordem $\frac{1}{2}$ em relação ao hidrogênio considerando os efeitos de transferência de massa gás-óleo. Inicialmente, esse modelo não considerava os efeitos de temperatura. Moharir et al. (1983a) continuaram com esse modelo cinético e o melhoraram incluindo os efeitos de temperatura. Finalmente, Moharir et al. (1983b) apresentaram uma otimização da hidrogenação utilizando esse modelo.

No primeiro modelo acima, são consideradas todas as transformações dos isômeros geométricos *cis* e *trans*; já no último, são ignorados todos os isômeros

formados durante a hidrogenação. No modelo simplificado, a cinética é irreversível e de primeira ordem. O modelo simplificado é ideal também para os cálculos do grau de seletividade da hidrogenação. Entretanto, o autor não fornece valores para as constantes cinéticas de nenhum dos dois modelos.

Um modelo das reações envolvidas na hidrogenação pode ser representado por (KHEIRI, 1984):



Ray e Carr (1985) propuseram um modelo cinético para a hidrogenação de óleo de soja utilizando o planejamento estatístico empírico de experimentos. Eles obtiveram equações para a velocidade global da reação, para o quantidade de *trans* gerada pela reação e para o ponto de fusão do óleo.

Grau et al. (1988) revisaram alguns modelos cinéticos e utilizaram um método bastante incomum para a determinação cinética da reação de hidrogenação, que está longe de ser completamente conhecida e compreendida. Eles utilizaram o método Wei-Prater para redes de reações complexas. Esse enfoque tem a vantagem de linearizar conjuntos de equações e torná-los de fácil resolução. Entretanto, esses parâmetros não apresentam significados físicos diretos.

Fillion et al. (2002) apresentaram um estudo sobre a cinética, a transferência de massa e a modelagem do processo de hidrogenação de óleo de soja. Eles utilizaram um modelo cinético simples e um mais completo incluindo a

formação dos ácidos oléico e elaídico utilizando o modelo Langmuir-Hinshelwood. Determinaram os coeficientes de transferência de massa e fizeram a simulação de um processo não isotérmico.

Finalmente, Jonker (1999), em sua tese de doutorado, desenvolveu modelos cinéticos para a hidrogenação de óleo de soja considerando a formação de todos os isômeros geométricos do ácido linoléico e do oléico. Ele utilizou a cinética de Langmuir-Hinshelwood.

2.3 CLASSIFICAÇÃO DOS REATORES

A hidrogenação pode ser realizada em sistemas batelada e em sistemas contínuos. A tabela 2.2 mostra os principais equipamentos de hidrogenação utilizados (GROTHUES, 1985; PURI, 1980).

Tabela 2.2- Principais equipamentos de hidrogenação.

Reatores descontínuos

Reatores equipados com agitador
Agitador – impelidor e tubo-guia
Agitador de pás planas de alta velocidade (recirculação de hidrogênio)
Agitador múltiplo estágio de baixa velocidade (dead-end)
Reator Loop (jet-loop reactor; reator de circulação de óleo)

Reatores contínuos

Processo Lurgi
Processo Buss em cascata
Processo King Dravo

Fonte: Grothues (1985) e Puri (1980)

O processo descontínuo ou batelada é industrialmente o mais utilizado. Ao contrário do sistema contínuo, ele permite uma flexibilidade muito grande quanto à

troca de produtos, seletividade da reação e qualidade do produto final (BUEHLER, 1989). Os dois tipos de reatores mais utilizados comercialmente para a hidrogenação de óleos vegetais são conhecidos como *dead-end* e o de recirculação de hidrogênio. O reator *dead-end* possui um distribuidor de hidrogênio na parte inferior do reator e possui agitadores tipo turbina com um ou mais conjuntos de pás. O hidrogênio borbulhado e retido na região superior é redisperso devido à alta turbulência promovida pelo agitador (EDVARDSSON; IRANDOUST, 1994). O reator de recirculação é mais alto possuindo em espaço superior maior. O hidrogênio borbulhado no reator e retido na região superior passa por um processo de purificação, compressão e então é recirculado ao reator (PURI, 1980).

O mais recente tipo de hidrogenador em batelada é o reator *loop*, que será detalhado no item seguinte por se tratar do tema desta tese.

Os processos contínuos são normalmente utilizados para a produção de grandes volumes de um mesmo produto e com características constantes. Dentro dessa categoria, os sistemas de reatores mais conhecidos são o Lurgi e o King Dravo. A grande vantagem do processo contínuo é a facilidade em se manterem constantes as condições de processo como vazão, pressão e temperatura, além da eficiente regeneração de calor e uma constante qualidade do produto final. A desvantagem é a troca de produto a processar, que é sempre demorada e provoca frequentemente contaminações de um produto pelo outro (GROTHUES, 1985).

2.3.1 O reator *loop* com ejetor (*jet loop reactor*).

O reator, apresentado na figura 2.1, é composto por um recipiente que possui um ejetor na parte superior, uma bomba e um trocador de calor. O óleo e a lama de catalisador alimentados na autoclave são continuamente bombeados através de um trocador de calor externo até o ejetor – misturador situado no topo da autoclave. O ejetor é composto por bocal, através do qual a suspensão óleo –

catalisador desloca-se em alta velocidade, e um misturador venturi. Essa alta velocidade provoca uma redução na pressão que, por sua vez, provoca a sucção do hidrogênio na entrada do venturi. Uma íntima mistura entre óleo-catalisador-hidrogênio ocorre ao nível da garganta do venturi. No difusor do venturi, a velocidade da mistura é reduzida e a pressão é aumentada (GREENWOOD, 1986; MALONE, 1980). As forças de cisalhamento geradas dispersam o gás finamente no líquido e, ao mesmo tempo, quebram a interface de bolhas de gás com as partículas de catalisador, fazendo com que a concentração de hidrogênio seja maior na superfície desse; esta é a zona de reação. Quando o fluxo gás-líquido sai do ejetor, obtém-se a dispersão secundária das bolhas de gás na carga do óleo do autoclave (HASTERT, 1991; DIRIX; van der WIELE, 1990).

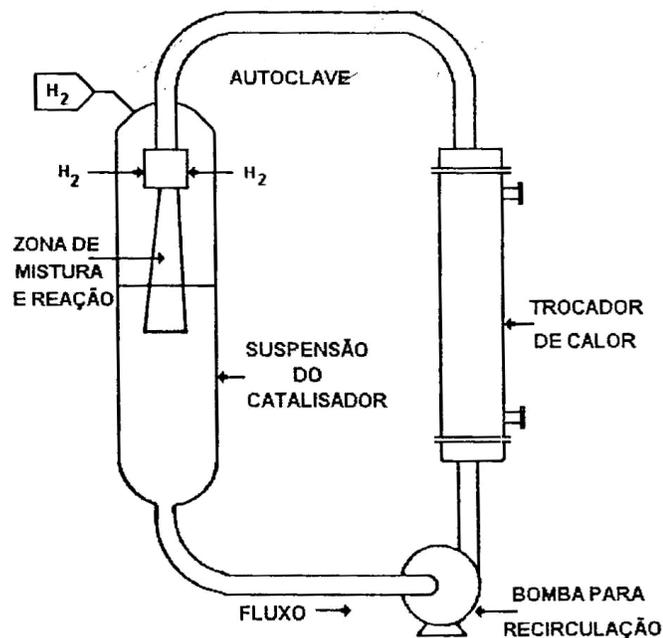


Figura 2.1-Princípio de operação do sistema *loop*.

Fonte: Greenwood (1986)

Esse sistema conta com circulação interna do gás, pois o excesso de hidrogênio que sai da segunda parte do ejetor é separado da suspensão no fundo do conversor e arrastado novamente pela ação misturadora do bocal.

O projeto do ejetor é importante para criar a dispersão primária no bocal, enquanto que a energia cinética do jato do líquido é importante para o arraste do gás e a subsequente dispersão, primária e secundária, do gás arrastado (RADHAKRISHNAN; MITRA, 1984; DUTTA; RAGHAVAN, 1987).

Quando a mistura gás-líquido sai do difusor, possui velocidade muito maior e, conseqüentemente, maior energia cinética. Essa energia adicional ingressará na carga do óleo do conversor, provocando a circulação vigorosa deste e a criação da dispersão secundária, que é responsável pela transferência de massa nessa seção.

A figura 2.2 mostra a transferência de massa total no sistema e apresenta separadamente as contribuições referentes às seções do ejetor e do conversor. Observa-se que o regime de escoamento no ejetor exerce uma maior influência no mecanismo de transferência de massa (DIRIX; van der WIELE, 1990).

As principais características observadas no sistema são:

- a) alta velocidade de processo, o que leva a um menor consumo de catalisador;
- b) remoção mais eficiente do calor pela presença de um trocador externo do tipo casco – tubo;
- c) qualidade do produto mais facilmente reproduzível;
- d) grande capacidade devido ao ciclo total ser mais curto;
- e) menor quantidade de isômeros trans formados;

- f) utilização de condições operacionais mais brandas;
- g) maior área de transferência de massa por unidade de volume da reação;
- h) não é apropriado para a hidrogenação seletiva, devido à intensa agitação (MALONE, 1980; GREENWOOD, 1986).

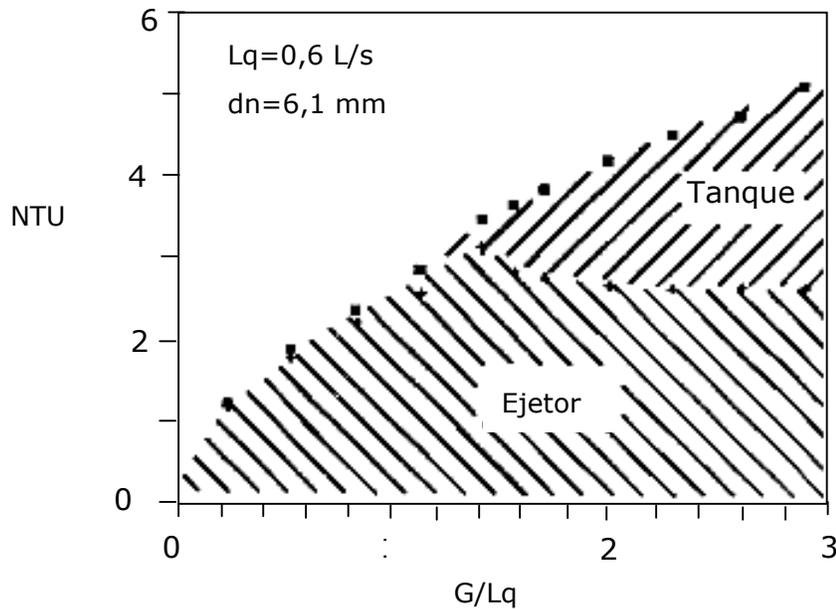


Figura 2.2- Transferência de massa total no sistema do reator *loop*.

FONTE: (DIRIX; van der WIELE, 1990)

Arévalo Pinedo (1995) desenvolveu em reator de recirculação usando ejetor (reator *loop*) para assegurar a mistura contínua e uniforme das três fases envolvidas. O estudo foi realizado com óleo de soja e catalisador de níquel. Ele avaliou as características de operação, hidrodinâmicas e térmicas do trocador de calor que executava o aquecimento ou resfriamento da suspensão catalítica. A curva que relaciona o coeficiente de película apresentou um comportamento semelhante ao de Sieder e Tate (BIRD et al., 1960), porém superior a este. A posição do bocal, em relação ao corpo do ejetor foi avaliada e constatado que, nas posições mais afastadas da garganta, a sucção era inferior. As frações mássicas de

catalisador estudadas estavam na faixa de 0,01 a 0,05 %. Foi observado que um aumento na concentração de catalisador provoca um aumento no número de Reynolds. As vazões da suspensão e de sucção de hidrogênio foram de 6 L/min e de 3,09 L/min. A concentração de catalisador não afetou o escoamento da suspensão e teve importante efeito sobre os coeficientes de troca térmica. O processo alcançou quedas de até 60 unidades no índice de iodo no período de 90 min.

Valverde (1996), usando o mesmo equipamento de Arévalo Pinedo (1995) e óleo de soja, avaliou o efeito das temperaturas de 130, 160 e 180 °C, a pressão manométrica constante de 0,12 MPa e uma fração mássica de catalisador de níquel de 0,50 %. O aumento da temperatura induziu o aumento na velocidade e seletividade da reação, da formação de isômeros *trans* (10 a 15 %) e gordura sólida, não alterando o teor de isômeros conjugados. O efeito do aumento da fração mássica do catalisador de níquel (0,10; 0,25; 0,50; 1,00 %), a pressão manométrica e temperatura constantes de 0,12 MPa e 160 °C, manifestou-se de forma mais acentuada sobre a velocidade da reação, a seletividade preferencial e o teor de sólidos, não afetando a formação de isômeros posicionais ou geométricos. O sistema apresentou fácil operação, boas condições de segurança, bem como menores tempos de reação e investimento.

2.4 HIDRODINÂMICA E TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM EJETORES

A figura 2.3 apresenta o esboço de um ejetor líquido-gás vertical com escoamento descendente (*downward flow*). O fluido primário (líquido) é transportado por uma bomba centrífuga, passando através do bico convergente (*nozzle*) que confere ao escoamento uma velocidade alta. Esse fluido é descarregado sob a forma de um jato em uma câmara fechada (câmara de sucção) que está em comunicação com o ambiente onde o fluido secundário (gás) está

disponível. O fluido secundário é então aspirado. Os dois fluidos entram em um tubo confinado (câmara de mistura cilíndrica ou levemente cônica) onde ocorre uma íntima mistura entre as duas fases, envolvendo grande dissipação de energia e a conseqüente formação de uma mistura bifásica com bolhas de gás finamente dispersas no líquido. Esse fenômeno ocorre após o choque do jato de líquido nas paredes da câmara de mistura, estabelecendo a zona de *mixing-shock* na sua fronteira. A pressão da mistura bifásica é elevada no difusor, atingindo um valor intermediário entre a de sucção do gás e a de recalque do líquido, sendo transportada através do tubo de descarga conectado ao difusor.

Dutta e Raghavan (1987), utilizando ejetores com câmara de mistura instalada na posição vertical, estudaram quatro tipos gerais de escoamentos paralelos estabelecidos principalmente em função da razão volumétrica gás-líquido, das velocidades do jato ou da mistura bifásica e das relações geométricas do equipamento. Teixeira (1999) descreve sucintamente estes quatro escoamentos. São eles:

a) Escoamento bifásico homogêneo (bubble flow);

Consiste em uma mistura bifásica na qual as bolhas de gás têm tamanho menor que o diâmetro da câmara de mistura. É um tipo de escoamento observado quando se aplica uma baixa razão volumétrica gás-líquido e alta velocidade do jato ou da mistura bifásica. No caso de ejetores com escoamento descendente, ocorre colisão do jato de fluido primário na parte inicial da câmara de mistura, promovendo o estabelecimento da zona de *mixing-shock* na sua parte anterior, com a conseqüente formação de uma dispersão líquido-gás com finíssimas bolhas de gás em uma fase líquida contínua;

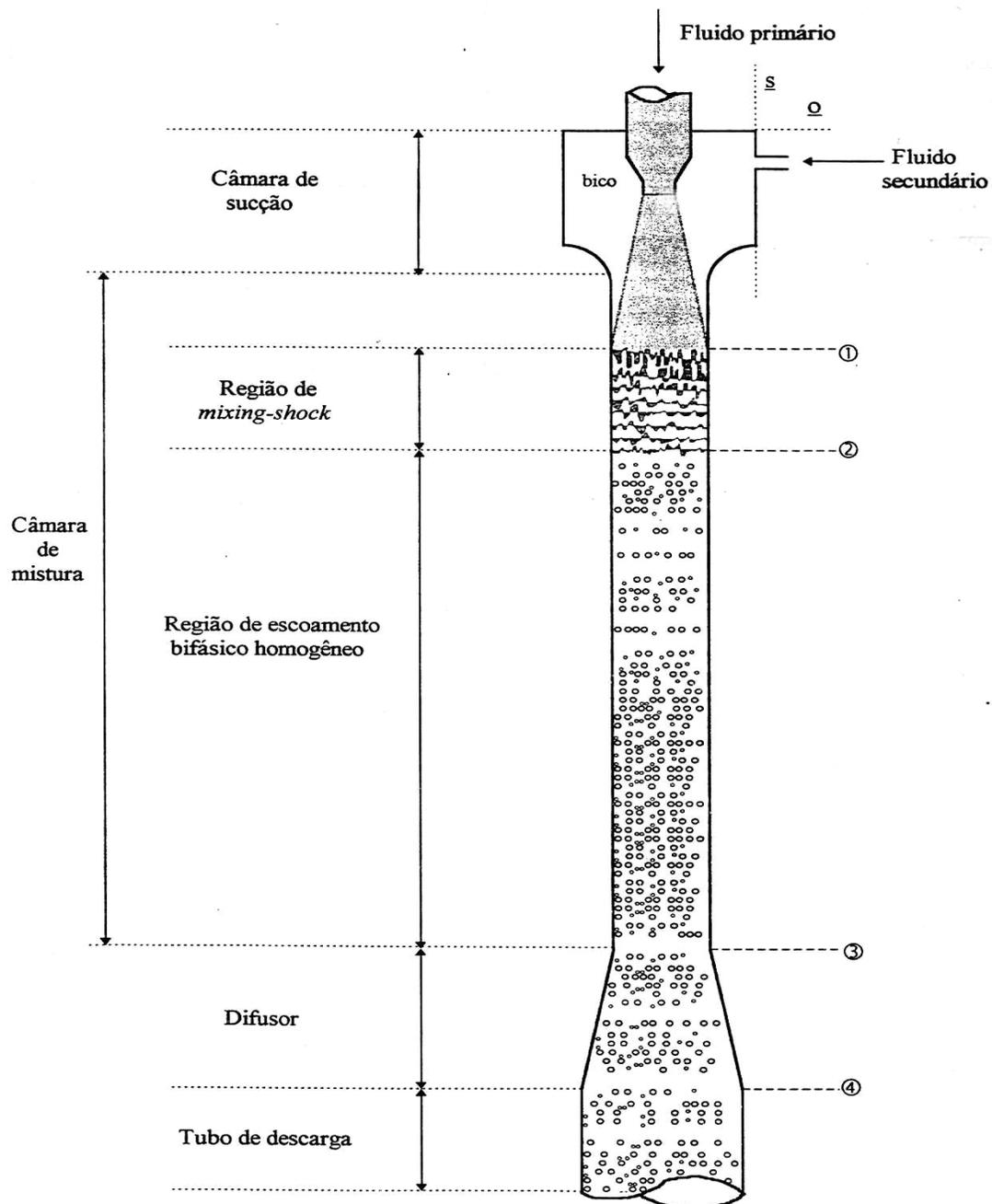


Figura 2.3- Esboço de um ejetor líquido-gás.
 FONTE: Teixeira (1999)

b) Escoamento coaxial (jet-flow) ou tipo jato;

O jato de fluido primário colide após o difusor, alcançando diretamente o tubo de descarga ou o primeiro obstáculo em direção diferente à do eixo do ejetor. Assim, os fluidos primário e secundário apresentam escoamento coaxial ao longo de todo o ejetor. Esse regime é freqüentemente estabelecido para razões volumétricas gás-líquido (G/Lq) na faixa de 1 a 2, para altas velocidades ou para câmaras de mistura curtas.

c) Escoamento em bolsões (slug-flow);

Bolsas de ar de tamanho característico superior ao diâmetro da câmara de mistura deslocam-se lentamente. Ocorre em ejetores ascendentes quando há uma baixa razão G/Lq e uma baixa velocidade da mistura bifásica.

d) Escoamento anular (annular-flow);

O gás é transportado na região central da câmara de mistura e o líquido na região adjacente às paredes. Ocorre quando G/Lq é de 0,8 e a velocidade da mistura bifásica é pequena.

A caracterização energética dos ejetores líquido-gás é geralmente realizada por meio da potência dissipada pelo jato do fluido primário por unidade de massa de líquido ou pelo volume da câmara de mistura ou da zona de *mixing-shock*, razão denominada taxa de dissipação energética ou potência específica dissipada (ϵ), calculada a partir da energia cinética do jato de acordo com a equação 2.1. Enquanto nos ejetores líquido-gás essa taxa é da ordem de 5 a 15 kW/kg, em reatores de mistura do tipo CSTR (reator contínuo constantemente agitado), encontram-se na faixa de 2 a 20 W/kg (CRAMERS; BEENACKERS; van

DIERENDONCK, 1992).

$$\varepsilon = \frac{Pot}{\rho_l} \quad \text{onde} \quad Pot = 0,5 \cdot \rho_l \cdot u_b^2 \cdot Q_l \quad \text{Eq. 2.1}$$

A caracterização de um ejetor também pode ser obtida por meio do rendimento de compressão, que é a relação entre o trabalho de compressão realizado sobre o gás e o consumo de energia no bombeamento do fluido primário. Nesse caso, as variações na massa específica do gás podem ser desprezadas, pois o número de Mach (Ma) do escoamento nunca supera 0,3 (escoamento subsônico).

Não existe na literatura uma rotina de projeto para ejetores líquido-gás baseada em um modelo fenomenológico ou nas leis de conservação. Os autores têm se limitado a testar o desempenho de ejetores unicamente por meio do empirismo. Assim, as conclusões devem ser analisadas cuidadosamente. Vários trabalhos foram publicados utilizando ejetores horizontais e verticais com fluxo ascendente; serão citados apenas os que tratam de ejetores verticais com fluxo descendente.

Dutta e Raghavan (1987) estudaram as características hidrodinâmicas e de transferência de massa em ejetores de fluxo descendente com bico monoorifício e descarga em reator do tipo *loop*. Os estudos investigaram a câmara de mistura (garganta) do tipo reta e do tipo venturi. Em cada caso, foram utilizadas duas medidas de bocal convergente ($d_n = 0,45 - 0,65$ cm) e dois tamanhos de tanque ($0,15 \times 0,75$ m e $0,3 \times 1,2$ m) ($Q_l = 1800$ L/h; $G/Lq = 0,66-1,2$).

A razão de massa de gás que entra no líquido – M_r é dada por:

$$Mr = 2,4 \times 10^{-3} \left(\frac{\Delta P_e}{\rho_g u_e^2} \right)^{-0,82} \left(\frac{g \mu_l^4}{\rho_l \sigma_l^3} \right)^{-0,01} \quad \text{Eq. 2.2}$$

O coeficiente de transferência de massa para a fase líquida foi obtido pelos autores para câmara de mistura reta e do tipo venturi:

$$k_L a = m \left(\frac{Pot}{V_R} \right)^n \quad \text{Eq. 2.3}$$

A potência de entrada no reator pode ser avaliada pela equação 2.4, que utiliza a queda de pressão e a taxa de massa de líquido que escoar através do bocal, ou através da energia cinética do jato de líquido, conforme equação 2.5:

$$Pot = 9,8 \times 10^{-3} \frac{\Delta P_n W_l}{\rho_l} \quad \text{Eq. 2.4}$$

$$Pot = \frac{\pi \rho_l d_n^2 u_b^3}{8} \quad \text{Eq. 2.5}$$

A tabela 2.3 apresenta os valores de m e de n obtidos para os diferentes modelos de ejetor utilizados pelos autores.

Dirix e van der Wiele (1990) estudaram, separadamente, a transferência de massa em ejetores líquido-gás tipo venturi, bem como no fluido armazenado no tanque, e concluíram que, para um projeto adequado, os reatores tipo *loop* devem considerar o ejetor e o recipiente como um sistema de dois reatores em série.

As faixas de vazões de líquido utilizadas foram de 0,3 a $0,8 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$ enquanto G/Lq variou entre 0,3 e 3. O diâmetro do bocal variou entre 4 e 6 mm, a

garganta teve um diâmetro de 12 mm e o difusor 40 mm com um ângulo de 3°.

Tabela 2.3- Constantes m e n das equações dos coeficientes de transferência de massa para os diferentes tipos de ejetores.

Bocal convergente	Potência	k _L a estimado		
		m	n	Desvio padrão, %
Reto de 0,45 cm	Eq. 2.4	0,0144	0,80	20
Reto de 0,45 cm	Eq. 2.5	0,0256	0,76	15
Venturi de 0,65 cm	Eq. 2.4	0,044	0,76	10
Venturi de 0,65 cm	Eq. 2.5	0,070	0,70	15

FONTE: Dutta e Raghavan (1987)

Os dados experimentais foram correlacionados e a expressão que descreve a transferência de massa do lado do líquido em um ejetor tipo venturi é dada por:

para o regime de bolha (escoamento bifásico homogêneo)

$$\frac{k_L a}{D} V_{ej}^{2/3} = 5,4 \cdot 10^{-4} \left(\frac{\rho_l u_b d_b}{\mu_l} \right)_{bocal}^2 \frac{G}{G + Lq} \quad \therefore \frac{G}{Lq} < 1,3 \quad \text{Eq. 2.6}$$

para o regime de jato

$$\frac{k_L a}{D} V_{ej}^{2/3} = 3,1 \cdot 10^{-4} \left(\frac{\rho_l u_b d_b}{\mu_l} \right)_{bocal}^2 \quad \therefore 1,3 < \frac{G}{Lq} < 3 \quad \text{Eq. 2.7}$$

Para o tanque do reator, o transporte de componentes da fase gasosa para a líquida também é determinado pelo regime no ejetor. Quando o gás flui lentamente, a contribuição do reator à transferência de massa é desprezível; entretanto, após a transição para o regime de jato, a mistura líquida apresenta alta

velocidade e energia. Isso causa uma circulação vigorosa no líquido do reator e a criação de uma dispersão secundária responsável pelo transporte de massa. Os dados são correlacionados pela seguinte expressão:

$$\frac{k_L a}{D} \frac{V_{\text{tanque}}^{2/3}}{D} = 3,5 \cdot 10^{-12} \left(\frac{\rho_l (G + Lq)}{\mu_{l_d} \pi / 4} \right)_{g \text{ arganta}}^{3,3} \quad \therefore \frac{G}{Lq} > 1,3 \quad \text{Eq. 2.8}$$

Cramers et al. (1992) estudaram a influência da razão gás/líquido ($0,3 < G/Lq < 1,4$) na hidrodinâmica e na transferência de massa no ejetor e no tanque de armazenamento. Também foi estudada a influência do volume inicial de líquido no tanque no desempenho global do reator.

Os autores usaram um tanque com 0,3 m de diâmetro e 1,5 m de altura; o bocal, 9 mm de diâmetro; o volume total do ejetor era de $1,13 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$; as alturas de líquido usadas foram de 15 mm, 122 mm, e 264 mm. Os valores encontrados concordam com os obtidos por Dirix e van der Wiele (1990). Foi verificado que o tanque de armazenamento pode ser dividido em duas zonas, isto é, uma zona dispersa e uma de líquido clarificado. As alturas de líquido clarificado a partir do fundo do tanque diminuem com o aumento da velocidade de escoamento do líquido.

Teixeira (1999) estudou os fenômenos de transferência de massa e quantidade de movimento em um ejetor líquido-gás multiorifício com escoamento descendente. A velocidade de jato variou de 1,90 a 13,2 m/s com razões volumétricas G/Lq de 0,10 a 1,60. Ele propõe equações para o cálculo da pressão de bombeamento, para a vazão de gás aspirado, para a pressão da câmara de sucção, para o coeficiente volumétrico de transferência de massa local e, finalmente, para o cálculo da taxa molar de adsorção de gás utilizando três tipos de

bocal multiorifício.

2.5 BALANÇOS DE MASSA E ENERGIA EM REATORES

2.5.1 Equações Diferenciais de Conservação da Massa

O balanço molar geral para uma espécie química i em um volume de controle especificado é apresentado por Bird et al. (1960) e Fogler (1999), na forma da equação 2.9:

$$F_{i0} - F_i + \int_V r_i dV = \frac{dN_i}{dt} \quad \text{Eq. 2.9}$$

Quando existe variação espacial, então a concentração da espécie i irá variar ao longo do volume do reator; então, a concentração de i em um elemento de volume (j) do óleo será dada pela equação 2.10, segundo Bird et al. (1960):

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\frac{\partial F_i}{\partial V} + r_i = -\frac{\partial(uC_i)}{\partial z} + r_i \quad \text{Eq. 2.10}$$

Entretanto, sabe-se que u é a velocidade de escoamento da espécie i no reator e pode ser calculada por $u=L_{oleo}/A_t$. Assim, obtém-se a Eq. 2.11, que é a equação diferencial de conservação da massa para um reator tubular:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{L_{oleo}}{A_t} \frac{\partial C_i}{\partial z} = r_i \quad \text{Eq. 2.11}$$

Em um reator batelada, não há variação da concentração da espécie ao longo do comprimento, ou seja, há mistura completa de todos os componentes da

reação, e então, a equação 2.11 para esse reator se transforma na 2.12:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = r_i \quad \text{Eq. 2.12}$$

Multiplicando a equação 2.10 pela área do reator, integrando-a em relação à direção longitudinal (z) e lembrando que $N_i = C_i A z = C_i V$, então essa equação se transformará na equação 2.13, que é a equação diferencial da conservação da massa para um reator de mistura perfeita, ou seja, num reator CSTR, operando em regime transiente:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{L_{oleo}}{V} (C_{i,0} - C_i) + r_i \quad \text{Eq. 2.13}$$

2.5.2 Equações Diferenciais de Conservação da energia

Fogler (1992) deduz a equação geral do balanço de energia para um reator qualquer não estacionário. Esta equação é:

$$\begin{aligned} \dot{Q} - \dot{W}_s + \sum F_i H_i|_{entrada} - \sum F_i H_i|_{saída} = \\ \sum N_i \frac{\partial H_i}{\partial t} + \sum H_i \frac{\partial N_i}{\partial t} - \frac{\partial (P \sum N_i V_i)}{\partial t} \end{aligned} \quad \text{Eq. 2.14}$$

Para ser usada de forma mais prática, essa equação deve ser adaptada para cada tipo de reator. Para um reator tubular, essa equação deve ser aplicada a um elemento diferencial de volume, no qual não há variações espaciais significativas. Desprezando a variação de pressão com o tempo, a mudança de fase, o trabalho de eixo, escrevendo a parcela de calor e abrindo as parcelas de entalpia, a equação pode ser transformada na equação 2.15:

$$Ua_T(T_a - T) - \left(\sum_{i=1}^n F_i C_{pi} \right) \frac{\partial T}{\partial V} + \sum_{j=1}^q [-\Delta H_{Rij}(T)](-r_{i,j}) = \sum_{i=1}^n C_i C_{pi} \frac{\partial T}{\partial t} \quad \text{Eq. 2.15}$$

Para um reator de mistura ideal, ou seja, um CSTR sem transferência de massa entre fases, a equação 2.14 se transforma na equação 2.16:

$$\sum_{i=1}^m N_i C_{pi} \frac{dT}{dt} = \dot{Q} - \dot{W}_s - \sum_{i=1}^m F_{io} \tilde{C}_{pi} (T - T_{io}) + \sum_{j=1}^q (-\Delta H_{Rij})(-r_{ij}V) \quad \text{Eq. 2.16}$$

Para um reator batelada, que é considerado bem misturado, podem-se desconsiderar as variações espaciais de temperatura e de concentração. Assim, se não há entrada de reagentes e se a temperatura de entrada é constante e igual à do reator, então a equação do balanço de energia será dada pela equação 2.17:

$$\sum_{i=1}^m N_i C_{pi} \frac{dT}{dt} = V \sum_{i=1}^m C_i \tilde{C}_{pi} \frac{dT}{dt} = \dot{Q} - \dot{W}_s + \sum_{j=1}^q (-\Delta H_{Rij}(T))(-r_{ij}V) \quad \text{Eq. 2.17}$$

2.6 O MÉTODO DAS DIFERENÇAS FINITAS

O método das diferenças finitas pode ser utilizado para resolver problemas de valor de contorno ou valor inicial, envolvendo equações diferenciais ordinárias ou parciais. O objetivo desse método é o de transformar um problema composto por equações diferenciais em um problema formado por equações algébricas ou equações diferenciais ordinárias, conforme a situação.

O primeiro passo é a discretização do domínio da variável independente, ou seja, dividir o domínio de cálculo em um certo número de subdomínios. Para um domínio semi-infinito existem infinitos subdomínios. Quando o domínio é finito, o número de subdomínio também o será. Nesse passo, define-se uma malha, que é

um conjunto finito de pontos, freqüentemente chamados nós da malha, e as aproximações de função serão calculadas nos pontos desta malha (PINTO; LAGE, 1997)

O segundo passo consiste na discretização das derivadas das equações diferenciais. Dessa forma, as derivadas serão aproximadas por diferenças entre valores da solução discretizada. A ferramenta para se obter essas aproximações é a série de Taylor. Expandindo a série de Taylor até a derivada de primeira ordem, obtém-se a equação 2.18, que é a fórmula avançada, ou para frente, para a discretização da derivada. De forma semelhante, usando $-h$, obtém-se a fórmula atrasada, ou para trás, que é apresentada na equação 2.19:

$$y'(x) = \frac{y(x+h) - y(x)}{h} + erro = \frac{y_{i+1} - y_i}{h} + erro \quad \text{Eq. 2.18}$$

$$y'(x) = \frac{y(x) - y(x-h)}{h} + erro = \frac{y_i - y_{i-1}}{h} + erro \quad \text{Eq. 2.19}$$

É possível ainda escrever a fórmula centrada para a derivada, a qual seria dada pela equação 2.20:

$$y'(x) = \frac{y(x+h) - y(x-h)}{h} + erro = \frac{y_{i+1} - y_{i-1}}{h} + erro \quad \text{Eq. 2.20}$$

Assim, outras expressões podem ser obtidas a partir da manipulação da série de Taylor.

Equações diferenciais parciais também podem ser resolvidas por esse método. Segue-se um procedimento semelhante ao explicado para as equações diferenciais ordinárias, observando-se apenas que, ao expandir a série de Taylor de uma função em relação a uma de suas variáveis independentes, a outra variável

permanecerá fixa quer no ponto avançado quer no atrasado. Por exemplo, seja $y=f(t,x)$, então a derivada primeira em relação a x poderia ser escrita nas formas apresentadas em 2.21, que usam a fórmula avançada para a dimensão espacial da equação diferencial:

$$\frac{dy(t,x)}{dx} = \frac{y_{i+1}^t - y_i^t}{h} + erro \quad \text{ou} \quad \frac{dy(t,x)}{dx} = \frac{y_{i+1}^{t+1} - y_i^{t+1}}{h} + erro \quad \text{Eq. 2.21}$$

A equação 2.22 apresenta a mesma derivada, porém usando a fórmula atrasada:

$$\frac{dy(t,x)}{dx} = \frac{y_i^t - y_{i-1}^t}{h} + erro \quad \text{ou} \quad \frac{dy(t,x)}{dx} = \frac{y_i^{t+1} - y_{i-1}^{t+1}}{h} + erro \quad \text{Eq. 2.22}$$

Dessa forma, a equação da conservação da massa para um reator tubular, equação 2.11, poderá ser reescrita na forma da equação 2.23. Fórmula avançada, no ponto j , para a derivada do tempo e fórmula avançada, no tempo t , para a posição:

$$\frac{C_j^{t+1} - C_j^t}{\Delta t} + \frac{L_{oleo}}{A_t} \frac{C_{j+1}^t - C_j^t}{\Delta y} = r_j \quad \text{Eq. 2.23}$$

Também poderia ser escrita na forma da equação 2.24, ou em outras formas conforme a conveniência e as variáveis que já são conhecidas. Na equação 2.24 utiliza-se a fórmula avançada para o tempo, no ponto $j+1$, e a fórmula atrasada para a posição, no tempo $t+1$:

$$\frac{C_{j+1}^{t+1} - C_{j+1}^t}{\Delta t} + \frac{L_{oleo}}{A_t} \frac{C_j^{t+1} - C_{j-1}^{t+1}}{\Delta y} = r_j \quad \text{Eq. 2.24}$$

Escrevendo-se as equações diferenciais dessa maneira, obtém-se um conjunto de equações algébricas que deverão ser resolvidas por métodos analíticos ou numéricos.

É importante ressaltar que a equação foi discretizada e que há o erro de truncamento na sua solução, o erro de arredondamento devido a inabilidade de se expressar números reais e o erro herdado advindo das etapas anteriores do processo de solução. Além disso, é necessário observar a consistência, a estabilidade e a convergência da equação de diferenças finitas e sua solução. Diz-se que uma equação de diferenças é consistente com uma equação diferencial se a diferença entre as duas equações (erro de truncamento) tende a zero quando o tamanho do maior elemento da malha de discretização tende a zero. Uma equação de diferenças é instável quando ela produz uma solução oscilatória ou fisicamente incorreta para um problema físico cuja solução é não-oscilatória, ou quando produz uma solução ilimitada quando a solução exata é limitada. Finalmente, diz-se que o método é convergente se a solução da equação discretizada se aproxima da solução exata da equação diferencial quando o tamanho do maior elemento da malha tende a zero.

Equações convectivas lineares, do tipo das equações de conservação da massa com cinética de primeira ordem, raramente são resolvidas por métodos implícitos (CUNHA, 2000); por outro lado, alguns métodos explícitos são impraticáveis por problemas de instabilidade. Cunha (2000) detalha alguns métodos explícitos que são geralmente utilizados em equações desse tipo, como o método de Euler, Upwind, Lax-Friedrichs, Leapfrog, Lax-Wendroff e Beam-Warming.

2.7 CATÁLISE HETEROGÊNEA

No desenvolvimento das expressões de velocidade para reações catalíticas devem-se levar em consideração os vários fenômenos que podem apresentar resistência à reação. Para uma partícula porosa isolada de catalisador, os seguintes fenômenos podem ocorrer (LEVENSPIEL, 1974; FOGLER, 1999):

a) *Resistência da camada gasosa.* O hidrogênio se difunde primeiro no fluido e a seguir é transferido até a superfície exterior do catalisador, assim como os demais reagentes. Segundo Wisniak e Albright (1961), em reatores comerciais (*dead-end* e de recirculação), esta é a etapa controladora da reação. A transferência do hidrogênio e sua dissolução, no óleo, são promovidas pelo aumento da pressão, da temperatura e da agitação. A transferência dos reagentes da fase líquida para a superfície externa do catalisador pode ser facilitada pelo decréscimo no tamanho e massa molecular dos reagentes e pelo aumento da concentração dos reagentes no líquido (ALBRIGHT, 1987).

b) *Resistência à difusão nos poros.* Como a área interior dos poros é muito maior que a exterior, então a maior parte da reação ocorrerá dentro dos poros do catalisador. Assim, os reagentes deverão se difundir para o interior da partícula de catalisador. O tamanho e a forma dos poros tem um efeito muito importante na transferência dos reagentes nos poros e indiretamente afetam a hidrogenação e as reações de isomerização. Poros estreitos fornecem menos isomerização geométrica quando comparados com poros largos. A difusão nos poros é afetada pelo tamanho, massa molar e a forma dos reagentes. Presume-se que os *trans*, assim como os ácidos saturados, difundem-se com maior facilidade por terem uma cadeia mais reta do que os *cis* e os insaturados (ALBRIGHT, 1987).

c) *Resistência aos fenômenos de superfície.* Os reagentes que entraram no poro interagem com superfície do catalisador formando produtos. Esses produtos

são então devolvidos ao fluido no interior do poro. Os grupos poliinsaturados são adsorvidos preferencialmente aos monoinsaturados e tendem a ficarem adsorvidos até que ao menos uma dupla ligação seja hidrogenada. Se um grupo monoinsaturado for adsorvido, então ele pode ser hidrogenado e formar um ácido saturado, ou ele pode ser deslocado por um grupo poliinsaturado, resultando numa hidrogenação seletiva. Não há comprovações, mas provavelmente as ligações *cis* (moléculas não lineares) se adsorveriam com maior facilidade em superfícies planas do que em poros pequenos (ALBRIGHT, 1987).

d) Resistência à difusão nos poros para os produtos. Os produtos no interior dos poros se difundem para o exterior.

e) Resistência da camada gasosa para os produtos. Os produtos se difundem da entrada dos poros para o meio fluido exterior à partícula.

f) Resistência ao fluxo de calor. A hidrogenação é altamente exotérmica e o calor de reação é liberado na superfície do catalisador quando a dessorção ocorre. O catalisador ficará levemente mais quente do que a fase líquida (ALBRIGHT, 1987). Esse calor é transferido por condução no catalisador e convecção no óleo. Com o aquecimento do catalisador, poderá ocorrer uma pequena alteração na velocidade da reação.

2.8 RESISTÊNCIA À DIFUSÃO NOS POROS

Na hidrogenação de óleos comestíveis, podem-se observar três regimes dentro dos poros:

a) Nenhuma limitação difusional: não há limitações difusivas das moléculas de óleo ou hidrogênio em temperaturas muito baixas, como, por exemplo, 80 °C.

Uma quantidade excessiva de catalisador deve ser usada para obter uma taxa de hidrogenação suficientemente alta, e, portanto, não apresenta interesse comercial (KOETSIER, 1997).

b) Limitações difusivas apenas para as moléculas de óleo: uma vez que a temperatura seja elevada acima de 100 °C, a taxa da reação aumenta em tal grau que a taxa de difusão das moléculas de óleo não podem ser mantidas com a velocidade da reação. Se os poros forem longos e estreitos, a taxa de difusão das moléculas grandes de triacilglicerídeos não podem fazer frente com a taxa da reação, resultando em um gradiente de concentração acentuado ao longo do comprimento do poro. O estreitamento dos poros prejudica não só a atividade, mas também a seletividade. Pode ser necessário aumentar o raio do poro para além de 3 nm se altas seletividades forem requeridas ou se condições não seletivas, como altas pressões de hidrogênio, baixa temperatura, ou pouca quantidade de catalisador, forem utilizadas (KOETSIER, 1997).

c) Limitações difusionais das moléculas de óleo e de hidrogênio: em temperaturas ainda mais altas, como 180 °C, a reação é tão rápida que as limitações difusivas do hidrogênio também começam a afetar a taxa da reação. Um gradiente acentuado na concentração de hidrogênio é também obtido, e a concentração de hidrogênio no centro da partícula de catalisador poderá ser consideravelmente menor do que a concentração na superfície externa (KOETSIER, 1997).

2.8.1 Determinação da etapa limitante

Considerando que, em qualquer ponto do reator, a velocidade global de transferência está em regime estacionário, a velocidade de transferência a partir da bolha é igual à velocidade de transferência para a superfície do catalisador que, por sua vez, é igual à velocidade de reação na partícula. Conseqüentemente, para um

reator de mistura perfeita ou para um no qual o catalisador, o fluido e as bolhas escoam todos juntos, em escoamento uniforme, pode-se escrever a equação 2.25.

$$r_{H_2} = K_L a(C^* - C_b) = K_p a_p m(C_b - C_s) = \eta m k C_s \quad \text{Eq. 2.25}$$

$$\frac{r_{H_2}}{K_L a} = (C^* - C_b) \quad \text{Eq. 2.26}$$

$$\frac{r_{H_2}}{m K_p a_p} = (C_b - C_s) \quad \text{Eq. 2.27}$$

$$\frac{r_{H_2}}{m k \eta} = C_s \quad \text{Eq. 2.28}$$

Somando essas equações e reordenando, obtém-se a equação 2.29, em que cada um dos termos do lado direito da equação pode ser pensado como uma resistência à velocidade global da reação.

$$\frac{C^*}{r_{H_2}} = \frac{1}{K_L a} + \frac{1}{m} \left[\frac{1}{K_p a_p} + \frac{1}{k \eta} \right] \quad \text{Eq. 2.29}$$

Um gráfico do inverso da carga de catalisador em função de C^*/r_{H_2} deve produzir uma linha reta, conforme mostra a figura 2.4. A inclinação será igual à resistência específica combinada (soma das resistências específicas à difusão e reação no interior da partícula com a resistência específica à difusão interna, externa e reação) e a intersecção será a resistência à absorção gasosa.

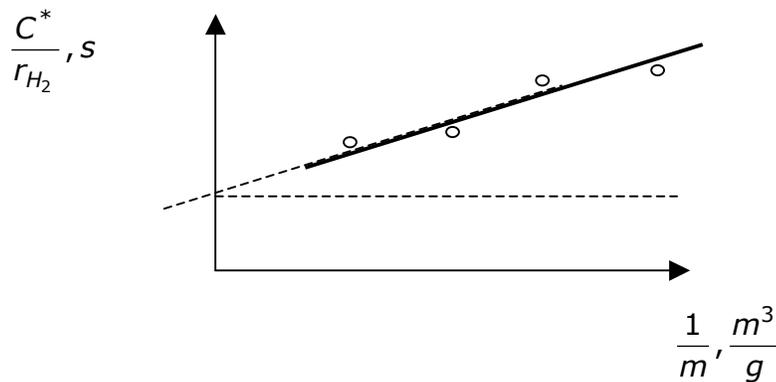


Figura 2.4-Gráfico para determinação do coeficiente de transferência de massa.

FONTE: Fogler (1999)

Bern et al. (1976) utilizaram esse método para avaliar o coeficiente de transferência de massa em reatores industriais, piloto e de bancada. A taxa global da reação foi avaliada por meio da variação do índice de iodo com o tempo e da transformação do índice de iodo em concentração de hidrogênio consumido pela reação.

Chen et al. (1983) utilizaram esse método para determinar o coeficiente de transferência de massa em reatores com capacidade de 0,2 kg até 29100 kg. Eles desenvolveram expressões empíricas para prever esse coeficiente em reatores industriais. Stenberg e Schoon (1985) detalharam esse método para diferentes ordens de reação e apresentaram uma extensa discussão sobre eles. Santacesaria et al. (1994) utilizaram esse método na hidrogenação de óleo de canola empregando o catalisador de paládio. Eles encontraram um platô para baixas concentrações de catalisador indicando ordem zero em relação ao hidrogênio, mas também indicando que há uma forte limitação à transferência de massa intrapartícula, já que a presença do platô é consequência de um baixo fator de efetividade.

A solubilidade do gás hidrogênio no óleo pode ser calculada pelas equações propostas por Bern et al. (1975, 1976), Andersson et al. (1974), Veldsink et al. (1997) e por Wisniak e Albright (1961), conforme equações 2.30 a 2.33.

$$C^*_{\text{Bern et al}} = P_{H_2} * 0,0203 * e^{(-710/T)} \quad \text{Eq. 2.30}$$

$$C^*_{\text{Andersson}} = (47,04 + 0,294 * T) * P_{H_2} * 10^{-3} \quad \text{Eq. 2.31}$$

$$C^*_{\text{Veldsink}} = (-1,463 + 0,0131 * T) * P_{H_2} \quad \text{Eq. 2.32}$$

$$C^*_{\text{Wisniak}} = -3,270 - 7,764P_{H_2} + 0,0518P_{H_2}T - 6,193 * 10^{-5}P_{H_2}T^2 - 2,748 * 10^{-3}P_{H_2}^2 \quad \text{Eq. 2.33}$$

Nessas equações, deve-se usar a temperatura em Kelvin, a P_{H_2} em bar, e C^* em $\text{kgmol/m}^3_{\text{oleo}}$ na equação 2.30; em $\text{L/kg}_{\text{oleo}}$ na equação 2.31 ; e, em $\text{mmol/kg}_{\text{oleo}}$, nas equações 2.32 e 2.33. As três primeiras equações foram obtidas para $403 \text{ K} \leq T \leq 463 \text{ K}$ e $11 \leq P_{H_2} \leq 10 \text{ bar}$ e a 2.33 para $323 \text{ K} \leq T \leq 413 \text{ K}$ e $11 \leq P_{H_2} \leq 104 \text{ bar}$.

2.8.2 Critério Weisz-Prater para a difusão interna

O critério Weisz-Prater utiliza os valores medidos da velocidade de reação, ($-r_i$ observado), para determinar se a difusão interna está controlando a reação. Esse critério relaciona a velocidade real da reação com uma velocidade de difusão (FOGLER, 1999). É expresso por (VELDSINK et al.,1997):

$$C_{WP} = \frac{-r_{i,observado} \rho_{cat} R^2}{D_{ef,i} C_i^*} \quad \text{Eq. 2.34}$$

Todos os termos da equação acima são mensuráveis ou conhecidos e, portanto, C_{WP} é conhecido. Se C_{WP} for muito menor do que 1, então não existem limitações difusivas e, conseqüentemente, não há gradiente de concentração no interior da partícula. Se C_{WP} for muito maior do que 1, então a difusão interna é que limita severamente a reação.

2.8.3 Determinação do coeficiente de transferência de massa para o sólido

Atualmente existe um bom conhecimento sobre transferência de massa de um líquido para uma partícula sólida e uma revisão sobre este assunto foi apresentada por Beenackers e Swaij (1993). Koetsier (1997) sugere o uso da correlação de Sanger e Decker (1981), equação 2.35, para o cálculo do coeficiente de transferência de massa da fase líquida para a sólida.

$$Sh = 2 + 2,309 \left(\frac{\epsilon d_p^4}{\nu^3} \right)^{0,221} Sc^{0,178} \quad \text{Eq. 2.35}$$

Veldsink et al. (1997) sugere a correlação de Marrone e Kirwan, equação 2.36, para o cálculo do coeficiente de transferência de massa do líquido para a partícula, que é dada por:

$$Sh = 2 + 0,36 \left(\frac{Pot * d_p^4}{V * \rho * \nu^3} \right)^{1/4} Sc^{1/3} \quad \text{Eq. 2.36}$$

A área superficial específica do catalisador (m^2/m^3) pode ser avaliada pela expressão 2.37 (KOETSIER, 1997):

$$a_{\text{catalisador}} = \frac{\%_{\text{catalisador}}}{100} \frac{\rho_{\text{oleo}}}{\rho_{\text{catalisador}}} \frac{6}{d_p} \quad \text{Eq. 2.37}$$

A partir dos assuntos aqui apresentados é possível iniciar a análise dos dados experimentais e o detalhamento dos modelos.

3 PROPRIEDADES DO ÓLEO

Na modelagem e simulação do processo de hidrogenação de óleos é necessário o conhecimento de propriedades físicas como a massa específica, o calor específico, a massa molar, o índice de iodo, o índice de saponificação e o calor da reação. Sabe-se que essas propriedades variam com a temperatura e com a composição química do óleo. No caso da hidrogenação, a temperatura é mantida constante enquanto a composição química do óleo varia à medida que a reação ocorre.

Dessa forma, tornou-se necessário desenvolver funções, em linguagem de programação C (subrotinas em outras linguagens), que permitissem o cálculo das propriedades citadas. Estas permitem o cálculo da massa específica e do calor específico de uma mistura de ácidos graxos, além da determinação do índice de iodo, do índice de saponificação, da massa específica, do calor específico e da viscosidade absoluta de óleos ou gorduras. Para os cálculos, serão necessárias a composição em ácidos graxos, expressa em fração mássica, e a temperatura. Também é possível converter de fração mássica em fração molar e vice-versa, conforme a necessidade.

3.1 METODOLOGIA

Na elaboração dessas funções, utilizou-se o Turbo C da empresa Borland. A planilha eletrônica Excel 2000 da Microsoft é utilizada na saída dos resultados. Essas funções chamam-se: MaMol(x), que converte fração em massa em fração molar; MolMa(), que converte fração molar em mássica; e, Param(T), que calcula todas as demais propriedades. Essas funções, que passaram a ser utilizadas pelos programas de modelagem e simulação do reator, são apresentadas no Apêndice A.

As propriedades são obtidas a partir dos seguintes métodos:

- a) Índice de iodo, pela AOCS Cd 1c-95;
- b) Índice de saponificação, pela AOCS Cd 3a-95;
- c) Massa específica de uma mistura líquida de ácidos graxos, pelo método de Halvorsen et al. (1993), e a massa específica de óleos vegetais a partir da inclusão de uma correção para a forma triacilglicerídica;
- d) Calor específico da mistura de ácidos graxos, estimado, com exatidão, usando o método de Rowlinson – Bondi (REID; PRAUSNITZ; POLING, 1987);
- e) Calores específicos dos triacilgliceróis e dos óleos vegetais, estimados usando as propriedades correspondentes à composição da mistura de ácidos graxos e um fator de correção, que leva em consideração a forma do triacilglicerídica, desenvolvido por Morad et al. (2000).

Os métodos acima citados exigem o conhecimento de propriedades termodinâmicas dos ácidos graxos individuais, que podem ser determinadas a partir dos métodos de contribuição de grupos, como:

- a) Temperatura crítica (T_c), pelo método de Fedors (REID et al., 1987);

- b) Pressão crítica (P_c), pelo método de Joback (REID et al., 1987);
- c) Volume crítico (V_c), pelo método de Joback (JOBACK; REID, 1987);
- d) Fator acêntrico (w) (REID et al., 1987);
- e) Número de Rackett (Z_{Ra}) apresentado por Halvorsen et al. (1993);
- f) Calor específico dos gases ideais (C_{po}), pelo método proposto em Rihani e Doraiswamy (1965); e,
- g) Massa molar (MW);
- h) Temperatura de ebulição (T_{eb})(ARAUJO; MEIRELES, 2000)

A partir das propriedades termodinâmicas de cada ácido graxo, podem-se determinar as propriedades da mistura de ácidos graxos por meio da regra de Kay (REID et al., 1987), que se baseia em uma simples média ponderada molar. Assim, antes de qualquer cálculo, é necessário transformar a fração em massa da alimentação em fração molar.

3.2 O PROGRAMA

3.2.1 Estrutura em C com as propriedades termodinâmicas dos ácidos graxos

Em C, é possível relacionar variáveis numéricas com alfanuméricas por meio de estruturas (comando struct), que podem conter quaisquer tipos de variável, sejam elas inteiras, reais, vetoriais, matriciais etc. Assim, uma estrutura chamada AC_DADOS foi criada para relacionar o nome e a fórmula de cada ácido graxo com suas propriedades termodinâmicas. Essas foram, previamente, calculadas em planilha eletrônica, utilizando os métodos de contribuição de grupos, conforme será

detalhado abaixo.

Inicialmente obtiveram-se, na literatura (REID et al., 1987), os parâmetros de contribuição dos diferentes grupamentos que compõem os ácidos graxos para os diferentes métodos a serem utilizados. Estes parâmetros são apresentados na tabela 3.1.

Tabela 3.1- Parâmetros usados nos diferentes métodos de contribuição de grupos.

Método	Fedors		Joback			Joback, Cp gas ideal em J/(mol K)			
	Grupo	ΔT_c	ΔP_c	ΔV_c	ΔT_{eb}	ΔT_c	Δa	Δb	Δc
-CH3	1,79	$-1,21 \cdot 10^{-3}$	65	23,58	$1,41 \cdot 10^{-2}$	19,5	$-8,08 \cdot 10^{-3}$	$1,53 \cdot 10^{-4}$	$-9,67 \cdot 10^{-8}$
-CH2-	1,34	0	56	22,88	$1,891 \cdot 10^{-2}$	-0,909	$9,50 \cdot 10^{-2}$	$-5,44 \cdot 10^{-5}$	$1,19 \cdot 10^{-8}$
-CH=	1,4	$-61 \cdot 10^{-4}$	46	24,96	$1,291 \cdot 10^{-2}$	-8	$1,05 \cdot 10^{-1}$	$-9,63 \cdot 10^{-5}$	$3,56 \cdot 10^{-8}$
-COOH	10,72	$7,71 \cdot 10^{-3}$	89	169,09	$7,911 \cdot 10^{-2}$	24,1	$4,27 \cdot 10^{-2}$	$8,04 \cdot 10^{-5}$	$-6,87 \cdot 10^{-8}$

Os parâmetros $\Sigma \Delta$ foram calculados a partir da tabela 3.1, conforme exemplo abaixo de cálculo do $\Sigma \Delta T_{c,i}$ pelo método de Fedors (REID et al., 1987):

$$\sum \Delta T_{c,i} = N_{(-CH_3-),i} * 1,79 + N_{(-CH_2-),i} * 1,34 + N_{(-CH-),i} * 1,40 + N_{(-COOH),i} * 10,71 \quad \text{Eq. 3.1}$$

onde, $N_{(-CH_3-),i}$, $N_{(-CH_2-),i}$, $N_{(-CH-),i}$, $N_{(-COOH),i}$ é o número de grupamentos do tipo indicado em cada ácido.

Com parâmetros $\Sigma \Delta$, calculam-se as variáveis a seguir, que serão armazenadas na estrutura AC_GRAXOS.

$$T_{c,i} = 535 * \log(\sum \Delta T_{c,i}) \quad \text{Eq. 3.2}$$

$$P_{c,i} = (0,113 + 0,0032 * n_{A,i} - \sum \Delta P_{c,i})^{-2} \quad \text{Eq. 3.3}$$

$$V_{c,i} = 17,5 + \sum \Delta V_{c,i} \quad \text{Eq. 3.4}$$

$$w_i = \frac{0,291}{0,08} - \frac{P_c * V_c}{R * T_c * 0,08} \quad \text{Eq. 3.5}$$

$$C_{po,i} = \sum \Delta a + \sum \Delta b * T + \sum \Delta c * T^2 + \sum \Delta d * T^3 \quad \text{Eq. 3.6}$$

Os dados contidos na estrutura AC_DADOS são apresentados no Apêndice B. Além das colunas apresentadas no Apêndice B a estrutura contém: uma coluna contendo o nome sistemático dos ácidos graxos; uma que armazena a fração mássica da alimentação; uma que armazena os dados transformados em fração molar e outra que armazena os dados calculados de Cpo, conforme a temperatura estabelecida para o processo.

3.2.2 Propriedades das misturas de ácidos graxos, óleos ou gorduras.

Inicialmente será necessário transformar as frações em massa da alimentação em fração molar, utilizando-se a equação 3.25. Após isso, calculam-se as propriedades da mistura de ácidos graxos utilizando-se a regra de Kay e a estrutura AC_DADOS, com as propriedades de cada componente dessa mistura. As equações utilizadas são:

$$T_{c,mix} = \sum (x_i * T_{c,i}) \quad \text{Eq. 3.7}$$

$$MW_{mix} = \sum (x_i * MW_i) \quad \text{Eq. 3.8}$$

$$MW_{\text{óleo}} = 3 * MW_{\text{mix}} + 38,0488 \quad \text{Eq. 3.9}$$

$$C_{\rho o, \text{mix}} = \sum (x_i * C_{\rho o, i}) \quad \text{Eq. 3.10}$$

$$w_{\text{mix}} = \sum (x_i * w_i) \quad \text{Eq. 3.11}$$

$$Z_{Ra, \text{mix}} = \sum (x_i * Z_{Ra, i}) \quad \text{Eq. 3.12}$$

$$k1_{\text{mix}} = \sum \left(\frac{x_i * T_{c, i}}{P_{c, i}} \right) \quad \text{Eq. 3.13}$$

A massa específica de um óleo, equação 3.14, foi obtida primeiro calculando-se a massa específica de uma mistura líquida de ácidos graxos e, então, incluindo uma correção para a forma triacilglicerídica, conforme propõe Halvorsen et al. (1993).

$$\rho_{\text{óleo}} = \frac{\sum x_i MW_i}{R \left(\sum \frac{x_i T_{ci}}{P_{ci}} \right) \left(\sum x_i Z_{RA_i} \right)^{[1+(1-T_r)^{2/7}]} + F_c} \quad \text{Eq. 3.14}$$

onde,

$$F_c = 0,0236 + 0,000082(875 - \bar{M}_{\text{óleo}}) \quad \text{para } \bar{M}_{\text{óleo}} > 875 \quad \text{Eq. 3.15}$$

$$F_c = 0,0236 + 0,000098(875 - \bar{M}_{\text{óleo}}) \quad \text{para } \bar{M}_{\text{óleo}} < 875 \quad \text{Eq. 3.16}$$

$$T_r = \frac{T}{\sum x_i T_{ci}} \quad \text{Eq. 3.17}$$

$$Z_{RA} = \left[\frac{\overline{MP}_c}{\rho RT_c} \right]^{[1+(1-T_r)^{2/7}]}^{-1} \quad \text{Eq. 3.18}$$

O calor específico de ácidos graxos pode ser estimado com exatidão usando o método de Rowlinson-Bondi (REID et al., 1987). Esse método requer o calor específico dos gases ideais, a temperatura crítica e o fator acêntrico de cada ácido. Os calores específicos dos triacilgliceróis e dos óleos vegetais podem ser estimados utilizando-se as propriedades correspondentes à mistura de ácidos graxos que os compõem e um fator de correção, que leva em consideração a forma triacilglicerídica.

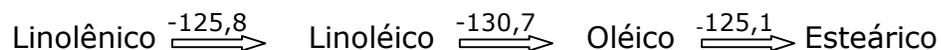
$$\frac{C_{p,mix} - C_{po}}{R} = 1,45 + 0,45(1 - T_r)^{-1} + 0,2\omega \cdot [17,11 + 25,2(1 - T_r)^{1/3}T_r^{-1} + 1,742(1 - T_r)^{-1}] \quad \text{Eq. 3.19}$$

$$C_{p,\acute{o}leo} = C_{p,mix} + F_c \quad \text{Eq. 3.20}$$

$$F_c = -0,3328 + 0,0001 (850 - MW_{\acute{o}leo}) \quad \text{para } MW_{\acute{o}leo} < 850 \quad \text{Eq. 3.21}$$

$$F_c = -0,2836 - 0,0005 (850 - MW_{\acute{o}leo}) \quad \text{para } MW_{\acute{o}leo} > 850 \quad \text{Eq. 3.22}$$

Considerando uma reação em série, os seguintes calores de hidrogenação foram obtidos experimentalmente por Rogers et al. (1978) em kJ/mol de ligações duplas.



Seguindo a sugestão de Veldsink et al. (1997), que diz que os calores de hidrogenação parecem ser aproximadamente constantes, utilizou-se o valor de -

121 kJ/mol de duplas ligações.

Os índices de iodo e saponificação foram calculados de acordo com AOAC (1995):

$$SV = \frac{3 * 56,1 * 1000}{(MW_{mix} * 3 + 92,09) - (3 * 18)} \quad \text{Eq. 3.23}$$

$$\begin{aligned} II = & 0,9976 * \%massa_{C16:1} + 0,8986 * \%massa_{C18:1} + \\ & + 1,81 * \%massa_{C18:2} + 2,735 * \%massa_{C18:3} \\ & + 0,8175 * \%massa_{C20:1} + 0,7497 * \%massa_{C22:1} \end{aligned} \quad \text{Eq. 3.24}$$

As conversões de fração mássica para molar foram calculadas por meio da equação 3.19 e de fração molar para mássica pela equação 3.20.

$$\%molar = \frac{\left[\frac{\%massa, i}{MW_i} \right]}{\left[\sum \frac{\%massa, i}{MW_i} \right]} \quad \text{Eq. 3.25}$$

$$\%massa = \frac{\%molar, i * MW_i}{\sum \%molar, i * MW_i} \quad \text{Eq. 3.26}$$

4 ANÁLISE DOS DADOS EXPERIMENTAIS

Para o estudo da modelagem e simulação do reator *loop*, algumas informações adicionais devem ser obtidas a partir dos dados experimentais de Valverde (1996). Essas informações correspondem a:

- a) Velocidade global da reação;
- b) Tempo de indução da reação;
- c) Coeficientes de transferência de massa no reator; e
- d) Constantes cinéticas da reação e seletividades linoléica e linolênica.

4.1 METODOLOGIA

4.1.1 Determinação do tempo de indução (tind)

Em um gráfico linear do logaritmo do índice de iodo (ou num gráfico monologaritmico) em função do tempo, traça-se uma linha horizontal passando pelo índice de iodo inicial e uma linha reta que melhor se ajuste aos dados finais da reação; onde essas duas linhas se cruzarem, lê-se o tempo de indução. Várias linhas retas foram testadas excluindo-se, primeiramente, o ponto inicial; a seguir,

dois pontos iniciais e assim consecutivamente até que o melhor ajuste da reta fosse obtido. Somente nessa condição de melhor ajuste é que se avaliou o tempo de indução.

4.1.2 Velocidade global da reação

A velocidade global da reação ou taxa da reação é a variação do índice de iodo em função do tempo e pode ser determinada diretamente pela inclinação da melhor reta que relaciona o índice de iodo com o tempo, para cada condição operacional utilizada. Essa velocidade foi avaliada de duas formas:

- a) considerando-se um tempo fixo de reação de 100 minutos, proposto por alguns autores para medir a velocidade inicial da reação;
- b) excluindo-se o tempo necessário à ativação do catalisador, ou seja, o tempo de indução.

Para transformar essa relação em número de moles, basta lembrar que, para reduzir de uma unidade no índice de iodo, são necessários 0,8835 m³ de hidrogênio por kilograma de óleo, a 273 K e 0,101 MPa. Considerando o hidrogênio como gás ideal, serão necessários 0,03931 gmol de hidrogênio por kilograma de óleo para reduzir uma unidade de índice de iodo (BERN; LIDFELT; SCHOON, 1976).

4.1.3 Determinação das constantes cinéticas e das seletividades

O procedimento utilizado segue as propostas de Patterson (1983) e AOCS Tz 1b-79 (1998). Os valores das constantes cinéticas foram determinados utilizando-se: as equações 4.1 a 4.3; o tempo e a composição em ácidos graxos calculados por interpolação a partir dos dados experimentais para um índice de iodo 110. Na avaliação de k_2 e k_3 utilizou-se a ferramenta "atingir meta" da planilha

eletrônica Excel 2000 da Microsoft.

$$Ln = Ln_0 e^{-k_1 t} \quad \text{Eq. 4.1}$$

$$L = \frac{k_1 Ln_0}{(k_2 - k_1)} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) + L_0 e^{-k_2 t} \quad \text{Eq. 4.2}$$

$$O = (k_1 k_2 Ln_0) \left[\frac{e^{-k_1 t}}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_1)} - \frac{e^{-k_2 t}}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_2)} + \frac{e^{-k_3 t}}{(k_3 - k_1)(k_3 - k_2)} \right] + \left[\frac{k_2 L_0}{(k_3 - k_2)} (e^{-k_2 t} - e^{-k_3 t}) \right] + O_0 e^{-k_3 t} \quad \text{Eq. 4.3}$$

4.1.4 Determinação dos coeficientes de transferência de massa.

O coeficiente de transferência de massa da fase gasosa para a líquida foi determinado pelo método apresentado por Fogler (1999), para reações de primeira ordem, conforme apresentado no item 2.8.1. A velocidade de reação do hidrogênio foi avaliada pelo item 4.1.2, e a solubilidade do gás no óleo foi calculada pelas equações 2.30 a 2.32, para a condição de 433 K e 0,221 MPa absolutos. A partir do gráfico, solubilidade por taxa molar de consumo do hidrogênio (C^*/r_{H_2}) versus o inverso da carga de catalisador ($1/m$), podem-se avaliar os coeficientes linear e angular da reta e com isso determinar os parâmetros significativos à hidrogenação. O coeficiente linear da reta corresponde à resistência específica à absorção de gás pela fase líquida, e o coeficiente angular, à resistência específica combinada à difusão e reação no interior da partícula de catalisador, ou seja, à soma das resistências específicas ao transporte para a superfície do catalisador e à difusão e reação no interior da partícula de catalisador.

O coeficiente de transferência de massa da fase líquida para a sólida foi avaliado pelas equações 2.35 e 2.36, e a área superficial específica do catalisador

foi avaliada pela equação 2.37. O critério Weiz-Prater foi calculado pela equação 2.38, a fim de determinar se a difusão do hidrogênio nos poros seria significativa.

Jonker (1999) determinou algumas características do catalisador PRICAT 9910 da Unichema, tais como: diâmetro médio superficial das partículas de 8,4 μm ; massa específica do catalisador de 264 $\text{kg}_{\text{Ni}}/\text{m}^3_{\text{catalisador}}$ e a difusividade efetiva do hidrogênio no óleo de $2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. Koetsier (1999) utiliza as seguintes propriedades para o óleo: viscosidade absoluta $1,8 \cdot 10^{-2} \text{ N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$, viscosidade cinemática $2,2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$, difusividade de massa do hidrogênio $15 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, número de Schmidt 1445. Esses valores foram utilizados neste trabalho.

4.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Valverde (1996) hidrogenou óleo de soja, com catalisador PRICAT 9910 da Unichema, utilizando o reator *loop* existente no Laboratório de Óleos e Gorduras da UNICAMP. A figura 4.1 mostra seus resultados experimentais, para os diversos componentes da reação, nas diferentes condições operacionais empregadas. Uma análise destes gráficos permite constatar que há uma variação na concavidade das curvas durante a reação para algumas das espécies reagentes, como, por exemplo, para o ácido oléico e linoléico. Segundo Patterson (1983), essa alteração pode ser explicada pelo uso de um catalisador que esteve armazenado por muito tempo e que, no decorrer desse tempo, sofreu uma oxidação nos sítios ativos superficiais. Wisniak e Albright (1961) explicam que a causa provável para este período de indução seja a adsorção seletiva de impurezas ao catalisador, como hidroperóxidos e substâncias que geram cor, que além de reduzirem o número de sítios ativos, hidrogenam lentamente. Dessa forma, o catalisador necessitará de um tempo inicial ou de indução para retomar toda sua atividade catalítica, conforme afirmam Albright (1973), Patterson (1983), Hashimoto et al. (1971). Esse tempo de indução foi determinado de acordo com os gráficos apresentados na figura 4.2. Nestes mostram-se os melhores ajustes encontrados, para as diferentes condições

operacionais utilizadas por Valverde (1996). A tabela 4.1 apresenta as equações das linhas retas, o coeficiente de correlação e o tempo de indução obtido para cada condição experimental. Verifica-se uma variação bastante grande nos valores dos tempos de indução, que vão desde 3,6 até 123 min. Estes valores podem ser, parcialmente, explicados pelo tempo de armazenamento do catalisador empregado nestes experimentos, que foi de, aproximadamente, 6 anos. Este mesmo catalisador já havia sido utilizado por Antoniassi (1991) em sua dissertação de mestrado.

Albright e Wisniak (1962) obtiveram tempos de indução variando de 3 a 60 min em seus experimentos e verificou que este diminuía com o aumento da temperatura, da concentração de catalisador e com o aumento da pressão até o valor de 4,4 MPa (600 psig). Wisniak e Albright (1961) encontraram períodos de indução de 5 a 32 min. Hashimoto et al (1971), também, encontraram tempos de indução variando de 10 a 50 min. Grau et al. (1988) apresentaram um reator de laboratório, agitado, que apresenta tempo de indução zero, com a preativação do catalisador *in situ* permitindo a determinação precisa do início da reação.

Observa-se que os valores encontrados estão de acordo com aqueles apresentados pela literatura e obedecem à regra de que, quando a temperatura ou a fração mássica de catalisador diminuem, o tempo de indução aumenta. Apenas o experimento a 433 K e 0,5 % de catalisador afastou-se dessa regra, devido ao penúltimo ponto experimental que se apresenta um pouco distorcido. O ponto citado não pôde ser desprezado, pois o coeficiente de correlação ainda era bastante alto.

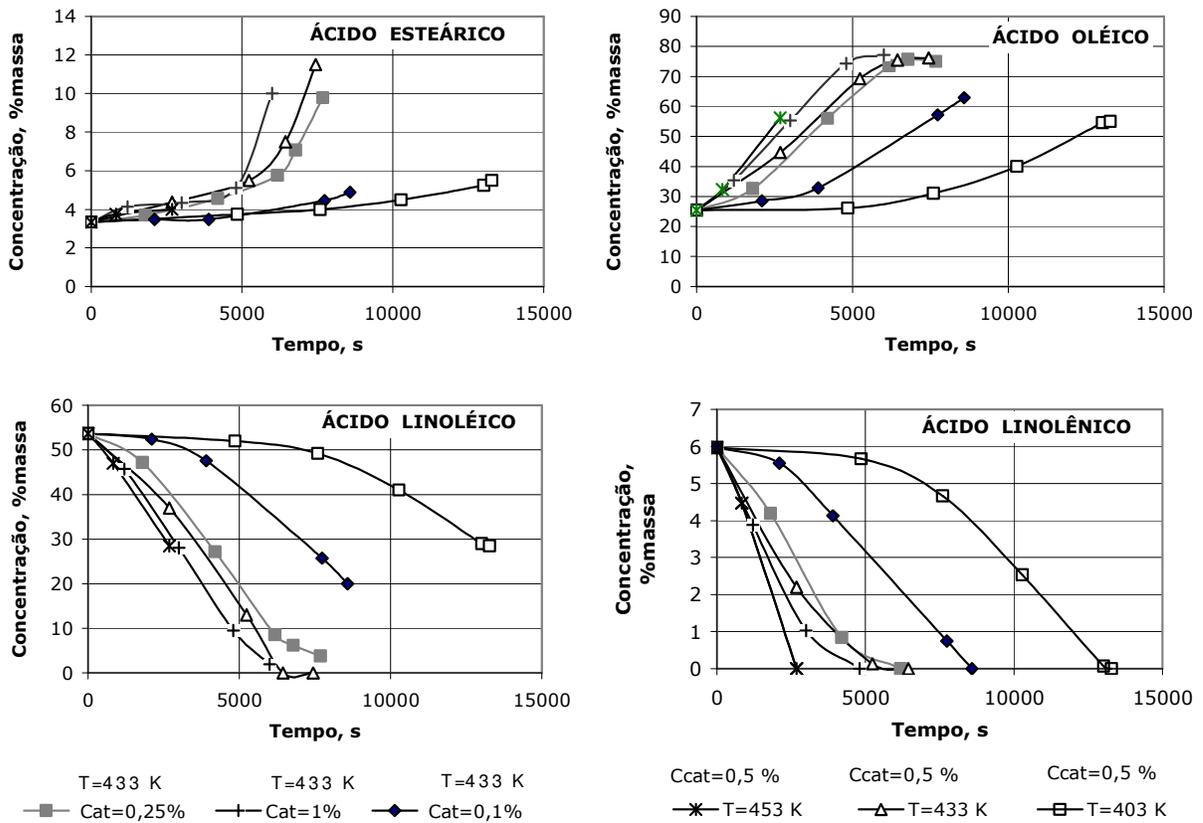


Figura 4.1- Perfis de fração mássica em função do tempo para os dados experimentais de Valverde (1996).

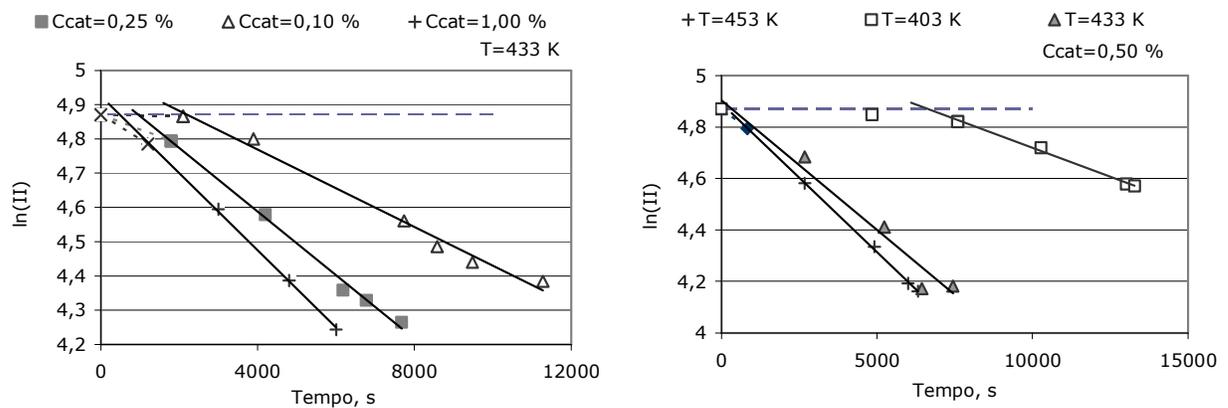


Figura 4.2-Determinação do tempo de indução a partir dos dados experimentais obtidos por Valverde (1996).

Nota: Linha horizontal azul traçada no valor do índice de iodo inicial; linhas pretas são as linhas de tendência para cada experimento utilizando os pontos finais com melhor ajuste.

Tabela 4.1- Equações das retas para obtenção do tempo de indução, coeficiente de determinação, e tempo de indução para diferentes condições operacionais.

Catalisador %	Temperatura K	Equação	R ²	Tempo de Indução, s
1	433	II = 137,82·exp(-1·10 ⁻⁴ ·t)	0,999	551,88
0,5	433	II = 134,67·exp(-1·10 ⁻⁴ ·t)	0,967	320,67
0,25	433	II = 142,42·exp(-9·10 ⁻⁵ ·t)	0,994	978,00
0,1	433	II = 147,69·exp(-6·10 ⁻⁵ ·t)	0,987	2072,59
0,5	453	II = 133,24·exp(-1·10 ⁻⁴ ·t)	0,999	213,92
0,5	403	II = 175,56·exp(-4·10 ⁻⁵ ·t)	0,995	7430,52

A taxa de variação do índice de iodo com o tempo está diretamente relacionada ao consumo de hidrogênio pela reação e foi determinada de duas maneiras, conforme já citado. As inclinações das retas nessas duas situações, seus coeficientes de correlação, bem como sua transformação em taxa de consumo de hidrogênio, são apresentadas na tabela 4.2.

Tabela 4.2- Taxa de variação do índice de iodo para diferentes condições experimentais, utilizando 100 minutos de reação e o tempo de indução e seus respectivos coeficientes de correlação.

T K	Catalisador % massa	Com 100 min de reação			Com tempo de indução		
		dII/dt II/s	R ²	-r _{H2} kgmol _{H2} /(s·m ³ _{oleo})	dII/dt II/s	R ²	-r _{H2} kgmol _{H2} /(s·m ³ _{oleo})
433	0,1	3,73·10 ⁻³	0,945	1,167·10 ⁻⁴	5,90·10 ⁻³	0,983	1,85·10 ⁻⁴
433	0,25	8,70·10 ⁻³	0,986	2,722·10 ⁻⁴	8,70·10 ⁻³	0,987	2,72·10 ⁻⁴
433	0,5	9,18·10 ⁻³	0,995	2,873·10 ⁻⁴	8,90·10 ⁻³	0,998	2,78·10 ⁻⁴
433	1	1,02·10 ⁻²	0,996	3,194·10 ⁻⁴	1,03·10 ⁻²	0,999	3,22·10 ⁻⁴
403	0,5	6,7·10 ⁻³	0,943	2,08·10 ⁻⁵	4,9·10 ⁻³	0,998	1,57·10 ⁻⁴
453	0,5	1,035·10 ⁻²	0,999	3,239·10 ⁻⁴	1,02·10 ⁻²	0,995	3,13·10 ⁻⁴

Eldib e Albright (1957) estudando o efeito das diferentes variáveis de processo na velocidade da hidrogenação do óleo de algodão (faixas utilizadas: pressões de 20 a 140 psig; temperaturas de 115 a 160 °C; % níquel de 0,03 a 0,15 % e agitação de 500 e 1760 rpm) encontraram taxas de que variaram de $9,3 \cdot 10^{-5}$ a $3,97 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Koetsier (1997) apresenta dados para a velocidade da reação de hidrogenação de óleo de soja e em reatores com K_{La} de $0,15 \text{ s}^{-1}$, a pressões de 0,2 MPa, como sendo de $2,6 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. Para a hidrogenação do óleo de peixe a pressões de 0,4 MPa os valores apresentados são, respectivamente, de $5,3 \cdot 10^{-2}$ e $0,33 \text{ s}^{-1}$, quando o k_{La} é de $0,15 \text{ s}^{-1}$ e de 1 s^{-1} . Os valores da taxa global da reação variam muito com as condições operacionais e, especialmente, com a agitação promovida na suspensão. Os valores apresentados na Tabela 4.2 são coerentes com os da literatura, em particular, aqueles que consideram o tempo de indução.

A tabela 4.3 apresenta: os valores das constantes cinéticas; das seletividades linolênica e linoléica, obtidas conforme descrito em 4.1.3 e os valores calculados por Valverde (1996). Verifica-se que a seletividade linolênica apresenta valores semelhantes para todas as condições operacionais, ou seja, ao redor de 2. O desvio relativo médio entre os valores apresentados por Valverde (1996) e os obtidos foi de -7,7 %. Entretanto, há uma grande diferença entre as seletividades linoléicas chegando a apresentar um desvio relativo máximo de -68 % e um desvio relativo médio de -46,4 % entre os dados de Valverde (1996) e esses. As diferenças entre os valores podem residir: na obtenção do tempo e composição do óleo para o índice de iodo 110, que nesse trabalho foram determinados por interpolação; no método de cálculo da seletividade, uma vez que Valverde (1996) não especifica se utilizou os gráficos ou o programa proposto pela AOCS Tz 1b-79 (1998), no caso de gráficos o erro pode ser maior. Convém salientar que o método permite a obtenção de estimativas, já que utiliza apenas dois pontos para prever as constantes cinéticas, sem considerar os perfis de fração mássica entre esses dois

pontos, além disso, considera a reação de pseudoprimeira ordem.

Tabela 4.3- Constantes cinéticas e seletividades calculadas com os dados de Valverde (1996).

T, K	Catalizador, %	k_1, s^{-1}	k_2, s^{-1}	k_3, s^{-1}	S_{Ln}	S_L	S_{Ln}^*	S_L^*
433	0,1	$1,47 \cdot 10^{-4}$	$7,51 \cdot 10^{-5}$	$4,46 \cdot 10^{-6}$	1,95	16,85	2,0	19,81
433	0,25	$2,79 \cdot 10^{-4}$	$1,44 \cdot 10^{-4}$	$1,03 \cdot 10^{-5}$	1,94	13,99	1,9	27,04
433	0,5	$3,53 \cdot 10^{-4}$	$1,67 \cdot 10^{-4}$	$1,31 \cdot 10^{-5}$	2,11	12,70	2,0	39,18
433	1	$4,17 \cdot 10^{-4}$	$2,12 \cdot 10^{-4}$	$4,59 \cdot 10^{-6}$	1,96	46,29	1,9	44,20
403	0,5	$9,42 \cdot 10^{-5}$	$3,67 \cdot 10^{-5}$	$4,08 \cdot 10^{-6}$	2,57	8,99	2,0	23,73
453	0,5	$5,43 \cdot 10^{-4}$	$2,44 \cdot 10^{-4}$	$1,44 \cdot 10^{-5}$	2,23	16,96	2,0	54,17

*Valores apresentados por Valverde (1996) em sua tese.

Por meio das equações 2.34 e 2.35, pode-se estimar o coeficiente de transferência de massa do óleo para a partícula de catalisador, para as diferentes condições operacionais utilizadas por Valverde (1996). Os parâmetros utilizados no cálculo, bem como os respectivos coeficientes, são apresentados de forma resumida na tabela 4.4. Verifica-se que as correlações empregadas apresentam um desvio de aproximadamente 5,5 %, o que é bom, considerando-se correlações experimentais. Observa-se também que esse coeficiente aumenta proporcionalmente com o aumento da fração mássica de catalisador e quase não varia com a temperatura nessas faixas utilizadas. Dessa forma, as resistências à transferência de massa para a fase sólida variaram de 0,053 a 0,53 s.

Fillion et al. (2002) encontraram valores de $K_p a_p$ variando de 0,9 a $8,4 s^{-1}$ em um reator agitado de laboratório com uma carga de catalisador, em massa, variando de 0,077 % a 0,6 %, temperaturas na faixa de 383 a 443 K e pressões de 0,12 a 0,67 MPa. Bern et al. (1975), usando um tanque agitado com 0,087 % em massa de catalisador com 1 mm de diâmetro, temperaturas entre 140 e 200 °C,

encontraram valores de Sherwood para a difusão do hidrogênio do óleo para partícula variando de 3,9 a 4,5 e para o coeficiente de transferência de massa (k_p) valores variando de 0,68 a 1,1 cm/s. Esses valores são da mesma ordem de grandeza dos encontrados neste trabalho ($Sh \sim 2$ e $K_p a_p = 2$ a 19 s^{-1}). Suas diferenças residem nas condições operacionais e nos materiais empregados, especialmente na quantidade de catalisador. No experimento de Valverde (1996), a quantidade de catalisador variou até 1 % em massa, o que corresponde a um valor bastante alto.

Tabela 4.4- Coeficientes de transferência de massa para o catalisador.

T	Cat	ϵ	a_p	$K_p a_p^1$	$K_p a_p^1$	$1/K_p a_p^1$	$1/K_p a_p^1$	$K_p a_p^2$	$K_p a_p^2$
K	% em massa	W/kg	m^2/m^3	s^{-1}	$\text{m}^3/(\text{kg}_{\text{cat}} \text{s})$	s	$(\text{kg}_{\text{cat}} \text{s})/\text{m}^3$	s^{-1}	$\text{m}^3/(\text{kg}_{\text{cat}} \text{s})$
433	0,1	0,253	473,78	1,902	2,39	0,526	0,4185	1,756	2,206
433	0,25	0,253	1184,44	4,755	2,39	0,210	0,4185	4,39	2,206
433	0,5	0,253	2368,88	9,51	2,39	0,105	0,4185	8,779	2,206
433	1	0,253	4737,77	19,021	2,39	0,053	0,4185	17,559	2,206
403	0,5	0,259	2431,43	9,768	2,391	0,102	0,4182	9,013	2,207
453	0,5	0,248	2326,18	9,335	2,389	0,107	0,4186	8,62	2,206

¹ correlação de Sanger e Decker, Eq. 2.34

² correlação de Marrone e Kirwan, Eq. 2.35

A determinação da resistência à transferência de massa para a fase líquida foi realizada de acordo com o procedimento sugerido por Fogler (1999), Chen et al. (1983), Santacesaria et al. (1994), Stenberg e Schoon (1985) e Bern et al. (1976). A tabela 4.5 mostra os valores utilizados na construção do gráfico para a temperatura de 433 K. Os valores de concentração de hidrogênio na interface gás-líquido são de: $8,67 \cdot 10^{-3} \text{ kgmol}/\text{m}^3$, pela equação 2.33; $7,33 \cdot 10^{-3} \text{ kgmol}/\text{m}^3$, pela equação 2.34; e $7,37 \cdot 10^{-3} \text{ kgmol}/\text{m}^3$, pela equação 2.35. A correlação de Bern (1975) é a que apresenta valores um pouco mais discrepantes, e isso se deve, provavelmente, ao efeito da pressão que não foi considerado. Os dois últimos

valores são muito semelhantes.

Tabela 4.5- Dados utilizados na construção do gráfico para a determinação das resistências específicas.

C _{cat}	m	1/m	100 minutos de reação		Com tempo de indução	
			-r _{H2}	C [*] /-r _{H2}	-r _{H2}	C [*] /-r _{H2}
%massa	kg _{catalisador} · (m ³ _{oleo}) ⁻¹	m ³ _{oleo} · (kg _{cat}) ⁻¹	kgmol _{H2} · (m ³ _{oleo} s) ⁻¹	s	kgmol _{H2} · (m ³ _{oleo} s) ⁻¹	s
0,1	0,796	1,256	1,17·10 ⁻⁴	40,500	1,85·10 ⁻⁴	25,605
0,25	1,990	0,503	2,72·10 ⁻⁴	17,364	2,72·10 ⁻⁴	17,364
0,5	3,980	0,251	2,87·10 ⁻⁴	16,453	2,78·10 ⁻⁴	16,974
1	7,959	0,126	3,0 ·10 ⁻⁴	14,801	3,22·10 ⁻⁴	14,667

Da figura 4.3, obtém-se os coeficientes lineares, ou seja, as resistências específicas de absorção para a fase líquida. Essas resistências valem 13,7 s, quando se considera o tempo de indução e 9,8 s, quando se fixa 100 minutos para o tempo de reação. Dessa forma, o coeficiente de transferência de massa da fase gasosa para a líquida será de 0,073 s⁻¹, se for considerado o tempo de indução, e de 0,102 s⁻¹, para 100 minutos de reação, conforme mostra a tabela 4.5. Os coeficientes de correlação (R) obtidos foram de: 0,985, utilizando o tempo de indução e de 0,973, fixando o tempo de 100 min. Observa-se que é apenas o ponto com 0,1 % de catalisador que torna as duas retas tão distintas. Neste experimento, o tempo para a ativação do catalisador foi muito alto e praticamente ocupa todo o período de 100 min proposto por alguns autores para medir a taxa de reação.

Koetsier (1997) cita que, em reatores comerciais, ou seja, em tanques agitados, o K_La pode variar entre 0,10 e 0,15 s⁻¹, quando uma potência de 2 kW/m³ for aplicada. Em reatores do tipo *loop*, ele sugere valores da ordem de 0,3 s⁻¹, sem indicar a potência específica do mesmo. Bern et al. (1976) encontraram valores de 0,07 a 0,16 s⁻¹ para reatores em escala piloto e industrial e ponderaram que os aspectos de agitação são cruciais para se obter a mesma qualidade de produto

hidrogenado. Em escala de laboratório, sob intensa agitação, esses autores obtiveram valores de até $2,1 \text{ s}^{-1}$. Chen et al. (1983) encontraram valores de 0,054 a $0,776 \text{ s}^{-1}$, em reatores de bancada, piloto e industrial com potências variando de 10 a $43,77 \text{ kW/m}^3$ e constataram que o coeficiente volumétrico de transferência de massa se reduz à medida que a massa a ser hidrogenada aumenta. Eles trabalharam com cargas de catalisador, em massa, de até 0,1 %. Fillion et al. (2002) encontraram valores de $K_L a$ variando de 0,1 a $0,38 \text{ s}^{-1}$ usando a técnica transiente de absorção física de gás. Entretanto, no sistema com reação (hidrogenação) esses valores não se repetiram e isso foi atribuído às contínuas variações das propriedades físico-químicas e ao decréscimo da retenção do gás e, conseqüentemente, na área interfacial líquido-gás. Stenberg e Schoon (1985) discutem exaustivamente o método de determinação do $K_L a$ usando as funções inversas e seus possíveis erros. Eles encontraram valores de $0,3 \text{ s}^{-1}$ para a hidrogenação de metil oleato a $160 \text{ }^\circ\text{C}$, considerando o modelo de reações consecutivas de primeira ordem. Para a temperatura de $180 \text{ }^\circ\text{C}$, eles utilizaram o modelo de reação química em um filme líquido próximo às bolhas e encontraram valores de $0,36 \text{ s}^{-1}$ para altas velocidades de agitação (1000 rpm) e $0,05 \text{ s}^{-1}$, para baixas velocidades (500 rpm).

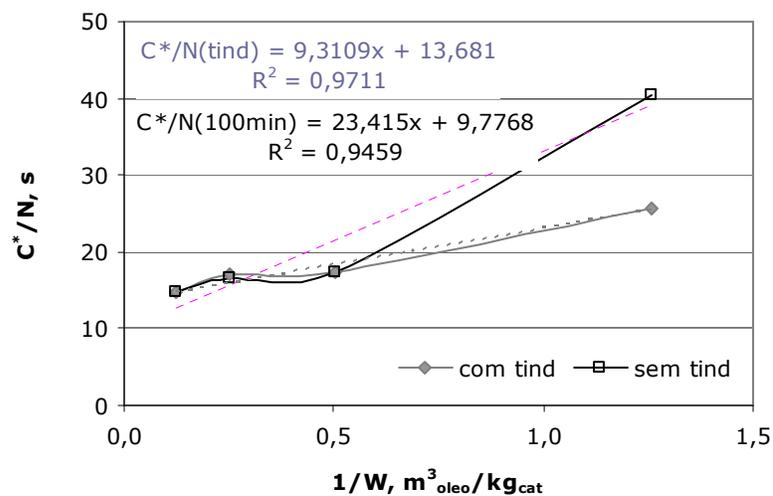


Figura 4.3– Determinação das resistências específicas para a temperatura de 433 K.

Dutta e Raghavan (1987) estudaram a hidrodinâmica e a transferência de massa em reator *loop*, usando o sistema O₂-água, e encontraram valores de K_La variando de 0,03 a 0,1 s⁻¹, para potências específicas na faixa de 0,1 a 3 kW/m³. Para a potência específica encontrada no reator *loop* do Laboratório de Óleos e Gorduras da UNICAMP, que foi de 0,2 kW/m³, o valor de K_La, segundo esses autores seria de aproximadamente 0,03 s⁻¹. Convém salientar que há algumas diferenças construtivas no ejetor utilizado por esses autores. Também há que considerar as diferenças nos métodos para a determinação do K_La.

Pode-se afirmar que os resultados aqui obtidos (0,073 s⁻¹ a 0,102 s⁻¹) são coerentes com os da literatura e que, com potências específicas maiores, seria possível atingir valores de K_La também superiores. Considera-se que as potências específicas utilizadas nos experimentos de Valverde (1996) e Arévalo Pinedo (1995) sejam pequenas, quando comparadas àquelas utilizadas em outros reatores, e, por isso, os valores de K_La pareçam pequenos. Entretanto, conforme Valverde (1996) mostrou, o desempenho do reator *loop* foi muito bom quando comparado ao reator convencional, mesmo com essas potências.

O coeficiente angular, das retas da figura 4.3, permite obter a soma das resistências específicas devido ao transporte para a superfície da partícula de catalisador e devido à difusão e reação no interior da partícula. Considerando o tempo de indução, esta resistência combinada será de 9,311 m³_{óleo}/(s·kg_{cat}) e, para 100 minutos de reação, será de 23,415 m³_{óleo}/(s·kg_{cat}).

Pelos valores obtidos para as resistências é possível constatar que a resistência à transferência de massa para o catalisador é muito pequena, quando comparada à resistência à transferência de massa para o óleo. Assim, como sugerido por Koetsier (1997), Fillion et al. (2002) e Bern et al. (1975), a resistência à transferência de massa para a fase sólida (0,05 a 0,5 s), mostrada na tabela 4.4,

pode ser desprezada por ser ao menos vinte vezes menor do que a resistência à transferência de massa para a fase líquida (13,7 a 9,8 s). Pode-se concluir, então, que a hidrogenação estudada neste trabalho, é controlada pela difusão gás/óleo e pela reação na superfície do catalisador.

Conhecendo-se a resistência específica combinada, tabela 4.6, e a resistência específica de transporte para a superfície do catalisador, tabela 4.4, é possível estimar a resistência específica à difusão e reação no interior da partícula. Pelos dados da tabela 4.6, percebe-se que a resistência volumétrica à transferência de massa para o sólido é constante em função da carga de catalisador e, dessa forma, é possível avaliar a resistência devido à reação química, como um valor constante de 8,9 (kg_{cat}·s)/m³, quando se utiliza o tempo de indução e de 23 (kg_{cat}·s)/m³, quando se fixa o tempo de 100 min para avaliação da velocidade da reação.

Tabela 4.6- Resistências à transferência de massa obtidos para as situações com tempo de indução e com 100 minutos de reação.

	Coeficiente Linear	K _L a	Coeficiente Angular	1/ K _p a _p	1/k _η
	s	s ⁻¹	m ³ /(kg _{cat} ·s)	(kg _{cat} ·s)/m ³	(kg _{cat} ·s)/m ³
Com tempo de indução	13,681	0,073	9,311	0,4185	8,893
100 min de reação	9,777	0,102	23,415	0,4185	22,997

Conhecendo-se a taxa de consumo do hidrogênio, segundo a tabela 4.2, foi possível calcular o critério de Weisz-Prater para estimar se a difusão interna no catalisador estaria controlando o processo (FOGLER, 1999). Segundo esse critério, quando o valor calculado é muito inferior a 1, pode-se afirmar que não existem limitações difusivas e, conseqüentemente, não há gradientes de concentração dentro dos poros da partícula (FROMENT; BISCHOFF, 1990). Veldsink et al. (1997) calcularam esse parâmetro para a cinética obtida por vários autores e verificaram

que, na maioria dos casos, estes gradientes internos não poderiam ser desprezados. Entretanto, em cinco casos, a difusão interna poderia ser desprezada. Pelos dados apresentados na tabela 4.7, é possível dizer que a resistência à difusão do hidrogênio dentro dos poros do catalisador é desprezível.

Tabela 4.7- Parâmetros usados no cálculo do critério Weisz-Prater.

T K	Catalisador %massa	$-r_{H_2}$ kgmol _{H2} /(s·m ³ _{oleo})	$-r_{H_2}$ Kgmol _{H2} /kg _{cat} · s)	C_{WP}
433	0,1	$1,85 \cdot 10^{-4}$	$2,32 \cdot 10^{-4}$	$2,31 \cdot 10^{-4}$
433	0,25	$2,72 \cdot 10^{-4}$	$1,37 \cdot 10^{-4}$	$1,36 \cdot 10^{-4}$
433	0,5	$2,78 \cdot 10^{-4}$	$7,00 \cdot 10^{-5}$	$6,96 \cdot 10^{-5}$
433	1	$3,22 \cdot 10^{-4}$	$4,05 \cdot 10^{-5}$	$4,03 \cdot 10^{-5}$
403	0,5	$1,57 \cdot 10^{-4}$	$3,95 \cdot 10^{-5}$	$3,94 \cdot 10^{-5}$
453	0,5	$3,13 \cdot 10^{-4}$	$7,87 \cdot 10^{-5}$	$7,84 \cdot 10^{-5}$

4.3 CONCLUSÕES

O tempo de indução determinado a partir dos dados experimentais de Valverde (1996) mostrou uma variação bastante grande, desde 213 a 7430 s. Esses dados são coerentes com a literatura, mostrando que, com a redução da temperatura e da fração mássica de catalisador, esse tempo tende a aumentar significativamente.

A seletividade linolênica calculada pelo método sugerido por Patterson (1987) apresenta valores ao redor de 2, conforme aqueles determinados por Valverde (1996) e sugeridos na literatura. Entretanto, a seletividade linoléica apresentou uma variação bastante grande e esse fato é atribuído à estimativa dos valores das constantes cinéticas. Segundo Valverde (1996), as constantes cinéticas são estimadas considerando uma variação linear entre a fração mássica inicial e a fração mássica quando o índice de iodo atinge 100. Segundo Patterson (1987),

uma função exponencial é usada na obtenção dessas constantes.

Os coeficientes volumétricos de transferência de massa para o líquido foram de $0,073 \text{ s}^{-1}$ quando o tempo de indução foi desconsiderado e de $0,102 \text{ s}^{-1}$, quando um tempo fixo de 100 min foi empregado. Esses valores são coerentes com os reatores de hidrogenação em escala piloto ou industriais, mas são inferiores aos sugeridos por alguns autores para reatores do tipo *loop*.

O coeficiente volumétrico de transferência de massa para o sólido aumentou, de $1,9$ a 19 s^{-1} , com o aumento da fração em massa de catalisador de $0,1$ a 1% . Essa relação indica uma proporcionalidade entre os dados. Entretanto, esse coeficiente quase não variou com a temperatura nessas faixas utilizadas, oscilando ao redor de 9 s^{-1} .

Por meio desses coeficientes volumétricos de transferência de massa, pode-se concluir que a resistência à transferência de massa para o sólido é muito pequena quando comparada à resistência para o líquido e, portanto, poderia ser desprezada, como sugerem vários autores.

A partir do critério Weisz-Prater, pode-se concluir que a resistência à difusão do hidrogênio dentro dos poros do catalisador é desprezível e que não haverá gradientes significativos de concentração do hidrogênio nesses poros.

5 MODELO 1: REATOR BATELADA

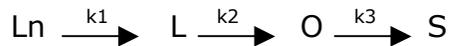
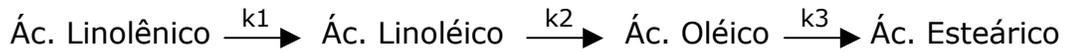
Esse modelo assume que o reator *loop* se comporte como um reator descontínuo, onde não ocorrem entradas ou saídas de massa e as necessidades de aquecimento ou resfriamento seriam realizadas por serpentinas internas ou camisas no próprio reator. Dessa forma, presume-se que não haja reação química ao longo do tubo de reciclo e do trocador de calor. Considera-se ainda que a entrada da suspensão com fração mássica continuamente diferente também não afete o comportamento (hidrodinâmico) do reator.

Além disso, como o ejetor tem um volume muito pequeno, aproximadamente $1,2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$, em relação ao volume do tanque, que é de $1,2 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3$, pode-se afirmar que a quantidade de óleo hidrogenado no ejetor é insignificante. Assim, o ejetor será considerado apenas como um misturador, ou seja, nele o hidrogênio se dissolverá no óleo em quantidade expressiva, mas praticamente não haverá reação. Essa consideração está de acordo com o proposto por Salmi et al. (1999) e Lehtonen et al. (1999).

5.1 METODOLOGIA

5.1.1 Modelo cinético

Para modelar o reator *loop*, escolheu-se o modelo cinético de Chen et al. (1981), que propõe uma cinética de reações consecutivas de pseudoprimeira ordem. É um modelo simplificado, que não considera a formação dos ácidos graxos *trans*, mas que abrange uma faixa de condições operacionais bastante grande, além de considerar todas as variáveis importantes ao processo, como a temperatura, a pressão, a fração mássica de catalisador e o efeito da agitação. Esta última variável é expressa em termos de potência do agitador por unidade de volume. Além disso, eles trabalharam com óleo de soja, fato que torna a comparação com os dados experimentais disponíveis mais completa, já que o modelo inclui o ácido linolênico. No reator *loop*, não se utilizam agitadores, mas a agitação da mistura e dissolução do hidrogênio no óleo é conseguida com o uso do ejetor. Dessa forma, torna-se necessário determinar, inicialmente, qual a melhor forma de se calcular a potência por unidade de volume dissipada pelo ejetor. As constantes das taxas das reações são:



$$k_1 = 506 * \exp\left(\frac{-5312}{T}\right) * P^{0,74} * C_{cat}^{0,31} * P_o^{0,40} \quad \text{Eq. 5.1}$$

$$k_2 = 177 * \exp\left(\frac{-5828}{T}\right) * P^{0,77} * C_{cat}^{0,51} * P_o^{0,36} \quad \text{Eq. 5.2}$$

$$k_3 = 0,29 * \exp\left(\frac{-3709}{T}\right) * P^{1,02} * C_{cat}^{0,19} * P_o^{0,40} \quad \text{Eq. 5.3}$$

As faixas operacionais utilizadas por Chen et al. (1981) foram de 4,137 a 32,405 MPa (6 a 47 psig) para a pressão de hidrogênio; 0,03 a 0,21 % (300 a 2100 ppm), para a fração mássica de catalisador; 400 a 523 K, para a temperatura e 5,3 a 1790,7 W/m³ (0,0002 a 0,068 HP/ft³), para a potência por unidade de volume; e, a constante da velocidade da reação em min⁻¹.

A reação acima também pode ser reescrita da seguinte forma.

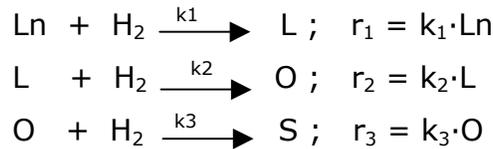


Tabela 5.1- Coeficientes estequiométricos das espécies em cada reação.

Reação, j	Espécies, i				
	Ln	L	O	S	H ₂
1	-1	1	0	0	-1
2	0	-1	1	0	-1
3	0	0	-1	1	-1

A partir da tabela acima, é possível escrever as equações da velocidade da reação para cada uma das espécies, conforme apresentado nas equações 5.4 a 5.8.

$$r_{Ln} = -k_1 Ln \quad \text{Eq. 5.4}$$

$$r_L = -k_2 L + k_1 Ln \quad \text{Eq. 5.5}$$

$$r_O = -k_3O + k_2L \quad \text{Eq. 5.6}$$

$$r_S = k_3O \quad \text{Eq. 5.7}$$

$$r_{H_2} = -k_1Ln - k_2L - k_3O \quad \text{Eq. 5.8}$$

5.1.2 Equações para o reator batelada

A equação 2.12 corresponde à equação da conservação da massa para um reator descontínuo e pode agora ser resolvida utilizando-se as expressões cinéticas acima. Substituindo as equações 5.4, 5.5, 5.6 e 5.8 na equação 2.12, obtém-se um conjunto de equações diferenciais lineares de primeira ordem, todas independentes umas das outras e cujas soluções analíticas são dadas por:

$$Ln = Ln_0 e^{-k_1 t} \quad \text{Eq. 5.9}$$

$$L = \frac{k_1 Ln_0}{(k_2 - k_1)} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) + L_0 e^{-k_2 t} \quad \text{Eq. 5.10}$$

$$O = \left[\frac{e^{-k_1 t}}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_1)} - \frac{e^{-k_2 t}}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_2)} + \frac{e^{-k_3 t}}{(k_3 - k_1)(k_3 - k_2)} \right] * \quad \text{Eq. 5.11}$$

$$* (k_1 k_2 Ln_0) + \left[\frac{k_2 L_0}{(k_3 - k_2)} (e^{-k_2 t} - e^{-k_3 t}) \right] + O_0 e^{-k_3 t}$$

A fração mássica do ácido esteárico pode ser obtida, facilmente, por meio de um balanço molar, no reator, para um dado instante de tempo, conforme a equação 5.12:

$$S = Ln_0 + L_0 + O_0 + S_0 - Ln - L - O \quad \text{Eq. 5.12}$$

A velocidade de reação para o hidrogênio em função do tempo pode ser obtida substituindo-se as equações 5.9 a 5.11 na equação 5.8, obtendo-se a equação 5.13:

$$\begin{aligned}
 -r_{H_2} = & e^{-k_1 t} \left[k_1 L n_0 + \frac{k_1 k_2 L n_0}{(k_2 - k_1)} + \frac{k_1 k_2 k_3 L n_0}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_1)} \right] + \\
 & + e^{-k_2 t} \left[k_2 L_0 - \frac{k_1 k_2 L n_0}{(k_2 - k_1)} - \frac{k_1 k_2 k_3 L n_0}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_2)} + \frac{k_3 k_2 L_0}{(k_3 - k_2)} \right] + \\
 & + e^{-k_3 t} \left[k_3 O_0 - \frac{k_3 k_2 L_0}{(k_3 - k_2)} + \frac{k_1 k_2 k_3 L n_0}{(k_3 - k_1)(k_3 - k_2)} \right]
 \end{aligned} \quad \text{Eq. 5.13}$$

Na equação acima, os termos entre os colchetes dependem apenas das constantes cinéticas e das concentrações iniciais dos ácidos graxos e correspondem a valores constantes, pois as variáveis que interferem nas constantes cinéticas (temperatura, fração de catalisador, pressão de hidrogênio e potência específica) são constantes em cada experimento simulado. Assim, pode-se escrever:

$$-r_{H_2} = -\frac{dC_{H_2}}{dt} = C_1 e^{-k_1 t} + C_2 e^{-k_2 t} + C_3 e^{-k_3 t} \quad \text{Eq. 5.14}$$

onde,

$$C_1 = k_1 L n_0 + \frac{k_1 k_2 L n_0}{(k_2 - k_1)} + \frac{k_1 k_2 k_3 L n_0}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_1)} \quad \text{Eq. 5.15}$$

$$C_2 = k_2 L_0 - \frac{k_1 k_2 L n_0}{(k_2 - k_1)} - \frac{k_1 k_2 k_3 L n_0}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_2)} + \frac{k_3 k_2 L_0}{(k_3 - k_2)} \quad \text{Eq. 5.16}$$

$$C_3 = k_3 O_0 - \frac{k_3 k_2 L_0}{(k_3 - k_2)} + \frac{k_1 k_2 k_3 L n_0}{(k_3 - k_1)(k_3 - k_2)} \quad \text{Eq. 5.17}$$

A concentração de hidrogênio que reagiu pode ser facilmente obtida

integrando-se a equação 5.14:

$$C_{H_2, reagiu} = \frac{C_1}{k_1} (e^{-k_1 t} - 1) + \frac{C_2}{k_2} (e^{-k_2 t} - 1) + \frac{C_3}{k_3} (e^{-k_3 t} - 1) \quad \text{Eq. 5.18}$$

A equação 2.17 é a equação da conservação da energia para um reator descontínuo. Considerando que o reator batelada opere isotermicamente, então o termo dT/dt será nulo e, se o trabalho da bomba for desprezado, já que não há agitador dentro do tanque, então não haverá trabalho de eixo, $W_s=0$. Dessa forma, a equação da energia se tornará:

$$\dot{Q} = -\left[(-\Delta H_{R_{1,Ln}})(-r_{1,Ln}V) + (-\Delta H_{R_{2,L}})(-r_{2,L}V) + (-\Delta H_{R_{3,O}})(-r_{3,O}V)\right] \quad \text{Eq. 5.19}$$

Como ΔH_R foi considerado constante, então a equação 5.19 pode ser reescrita como a equação 5.20. As constantes C_1 , C_2 e C_3 já foram definidas em 5.15 a 5.17. Essa equação permite calcular a taxa de calor, chamado de instantâneo, a ser removida do reator a cada instante de tempo a fim de mantê-lo isotérmico.

$$\dot{Q} = (\Delta H_R * V) * \left[(C_1 * e^{-k_1 * t}) + (C_2 * e^{-k_2 * t}) + (C_3 * e^{-k_3 * t}) \right] \quad \text{Eq. 5.20}$$

O calor total removido do reator será determinado pela integração do calor instantâneo até o tempo desejado.

$$Q_{total} = (\Delta H_R * V) * \left[\frac{C_1}{k_1} * (1 - e^{-k_1 * t}) + \frac{C_2}{k_2} * (1 - e^{-k_2 * t}) + \frac{C_3}{k_3} * (1 - e^{-k_3 * t}) \right] \quad \text{Eq. 5.21}$$

5.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Como visto anteriormente, o modelo cinético proposto por Chen et al. (1981) utiliza a potência dissipada pelo agitador por unidade de volume no cálculo das constantes cinéticas. Entretanto, o reator *loop* não utiliza um agitador para promover a dissolução do hidrogênio no óleo, mas um simples ejetor. A potência do ejetor é calculada segundo a equação 2.5. (CRAMERS; BEENACKERS; van DIERENDONCK, 1992; DUTTA; RAGHAVAN, 1987). Dessa forma, a primeira etapa do trabalho foi definir como calcular a potência por unidade de volume transferida do ejetor para o óleo e, especialmente, qual o volume que deveria ser utilizado nesse cálculo.

Inicialmente, calculou-se a potência por unidade de volume utilizando o volume do ejetor (P_{eje}) e, posteriormente, utilizando o volume reacional (P_{otq}), conforme mostra a figura 5.1. Nessas duas situações, utilizou-se a vazão de óleo e a massa específica do óleo no cálculo da velocidade do escoamento no bocal e no cálculo da potência. Segundo Cramers et al. (1992), a presença de gás (bolhas) no fluido que escoar no tubo pode ser pequena, pois, para relações gás-líquido baixas, existe a formação de uma região mais clarificada na base do tanque. Dessa forma, o escoamento de gás no tubo poderia ser desconsiderado já que grande parte das bolhas se desprenderia do óleo dentro do tanque ficando armazenada na parte superior do reator. Nesta análise, utilizam-se apenas as condições experimentais de Valverde (1996) que estão dentro das faixas operacionais utilizadas por Chen et al. (1981), ou seja, temperatura de 160 °C e fração, em massa, de catalisador de 0,1 e 0,25 %.

Uma rápida análise visual da figura 5.1 mostra que há uma melhor correlação entre os dados experimentais de Valverde (1996) quando o volume reacional é utilizado no cálculo da potência dissipada do que quando se emprega o volume do ejetor. Esse fato pode ser confirmado pela análise de regressão entre os

dados obtidos com o modelo e os de Valverde (1996).

A tabela 5.2 mostra a estatística da regressão entre os dados experimentais de Valverde (1996) e os do modelo de reator batelada quando o cálculo da potência dissipada é feito usando Poej ou Potq. Observa-se que os coeficientes de correlação (R) são de 0,885 e 0,95 utilizando, respectivamente, o volume do ejetor e o volume da mistura reacional. Esse coeficiente indica que, utilizando o volume reacional, obtém-se uma boa correlação entre o modelo e os dados experimentais de Valverde (1996); o mesmo não pode ser afirmado quando se utiliza o volume do ejetor. Verifica-se que o coeficiente de determinação R^2 é de 0,783 para o modelo que usa o volume do ejetor no cálculo da potência dissipada e que há uma melhora significativa para 0,905 quando se utiliza o volume da mistura reacional. Isso significa que o modelo que usa o volume reacional explica melhor os dados experimentais de Valverde (1996). Observa-se ainda que o erro puro é de 8,26 quando se utiliza o volume da mistura reacional e, portanto, cerca de 60 % menor do que o erro obtido com o volume do ejetor.

Tabela 5.2- Análise de regressão entre os dados experimentais e o modelo usando o volume do ejetor e o reacional no cálculo da potência dissipada.

	Poej	Potq
R	0,885	0,952
R-Quadrado	0,783	0,905
Erro padrão	13,207	8,262
Observações	48	48

T=433 K e 0,1 e 0,25 % catalisador

A análise de variância apresentada na tabela 5.3 permite que se verifique se há ou não uma relação linear entre os dados experimentais de Valverde (1996) e o modelo usando o volume do ejetor ou usando o volume da mistura reacional. A ANOVA verifica a hipótese de que não há linearidade entre os dados experimentais

e os modelos. Como o teste F obtido na análise é maior que o F tabelado ao nível de 95 % de significância, então é possível rejeitar a hipótese de que não há linearidade entre modelo e dados experimentais, ou seja, há linearidade entre eles nos dois casos.

Tabela 5.3- Análise de variância entre os dados experimentais e o modelo usando o volume do ejetor e o da mistura reacional no cálculo da potência dissipada.

	gl	SQ	MQ	F	F crítico
Potência com volume do ejetor – Poej					
Regressão	1	29026,20	29026,20	166,42	4,04
Resíduo	46	8022,97	174,41		
Total	47	37049,17			
Potência com volume reacional - Potq					
Regressão	1	30036,53	30036,53	440,05	4,04
Resíduo	46	3139,82	68,26		
Total	47	33176,36			

A figura 5.2 mostra a linha de ajuste dos dados experimentais de Valverde (1996) e os modelos usando Poej e Potq. Observa-se novamente uma menor dispersão entre os dados e a linha de ajuste quando se usa o volume reacional, conforme já indicava o coeficiente R^2 .

A figura 5.3 mostra os resíduos obtidos entre os dados de Valverde (1996) e os dois modelos de cálculo da potência dissipada. Observa-se que os resíduos são menores no modelo que usa o volume reacional e que não há uma tendência nesses resíduos para as duas situações; portanto, o modelo Chen et al. (1981) parece descrever adequadamente os dados.

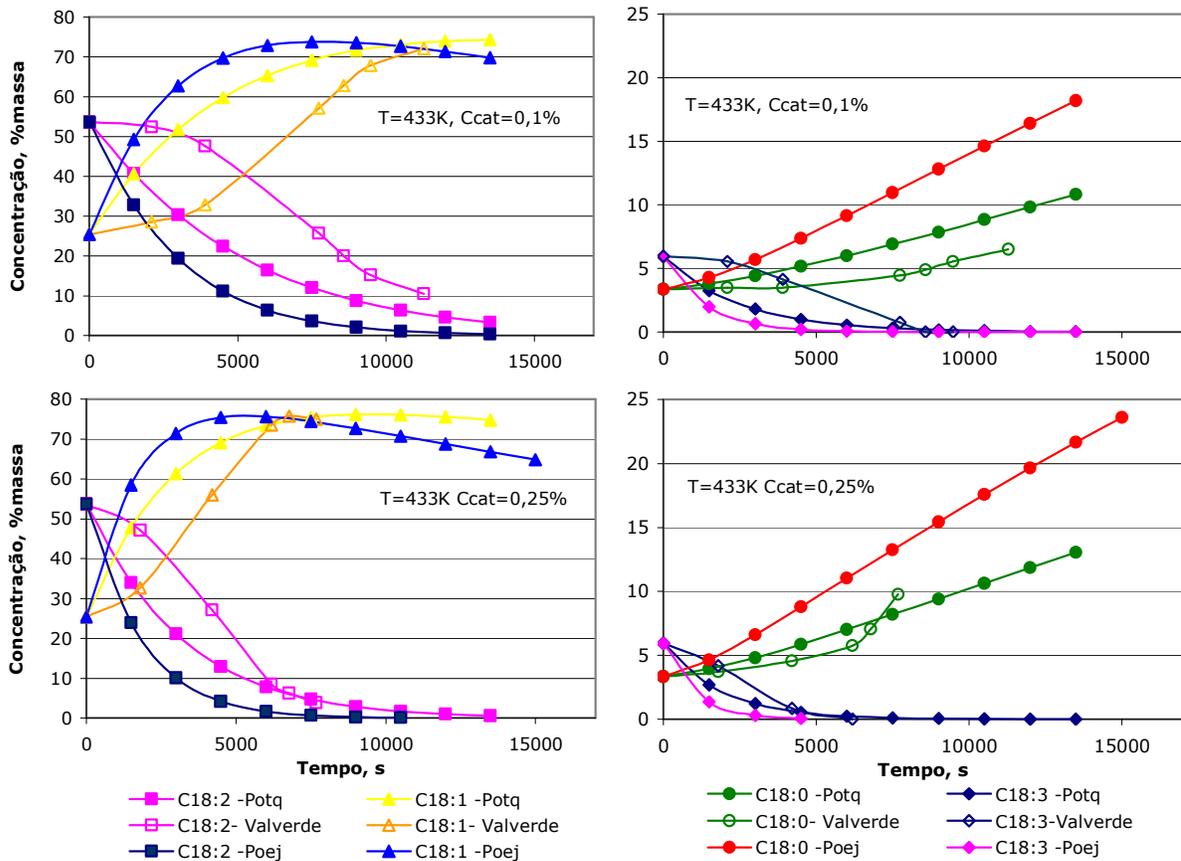


Figura 5.1-Perfis de fração mássica para os dados experimentais e para o modelo, usando o volume do ejetor e o da mistura reacional no cálculo da potência dissipada.

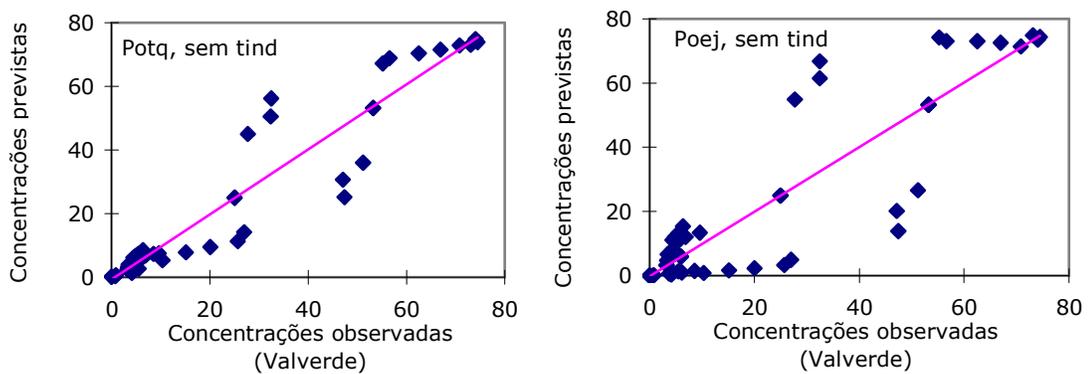


Figura 5.2-Linha de ajuste para os modelos usando o volume do ejetor (direita) e usando o volume da mistura reacional (esquerda) em função dos dados experimentais.

Nota: Temperatura de 160 °C, fração de catalisador de 0,1 e 0,25 % massa e sem considerar o tempo de indução (tind).

Após, avaliou-se o efeito da presença do gás, na vazão de escoamento através do bocal, na massa específica da mistura e no cálculo da potência. Nesse cálculo, considerou-se que quantidades de gás (bolhas) iguais àsquelas dispersas pelo ejetor (ARÉVALO PINEDO, 1995) circulariam através do tubo do trocador de calor, fato que não é totalmente verdadeiro, pois parte do gás é liberada do óleo quando este ainda está no tanque. Dessa forma, a quantidade de gás real seria inferior à considerada e o modelo real se situaria entre esta situação (óleo mais gás) e a anterior (só óleo).

A figura 5.4 mostra os dados obtidos por Valverde (1996), os dados do modelo utilizando a vazão da suspensão (óleo mais bolhas) e os dados do modelo utilizando a vazão de óleo, que já foram apresentados na figura 5.1. Estes dois últimos utilizam o volume do tanque no cálculo da potência dissipada. Observa-se que a diferença entre estes dois modelos é pequena em todas as situações e que os resultados utilizando apenas o óleo (vazão e propriedades) no cálculo da potência apresenta-se mais próximo aos obtidos experimentalmente.

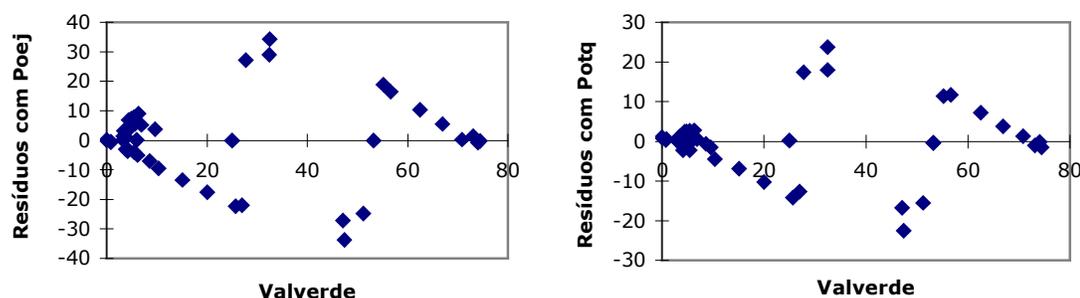


Figura 5.3-Resíduos obtidos para os modelos usando o volume do ejetor (esquerda) e o volume reacional (direita) em função dos dados experimentais.

Nota: Temperatura de 160 °C e frações de catalisador de 0,1 e 0,25 %, em massa, sem considerar o tempo de indução.

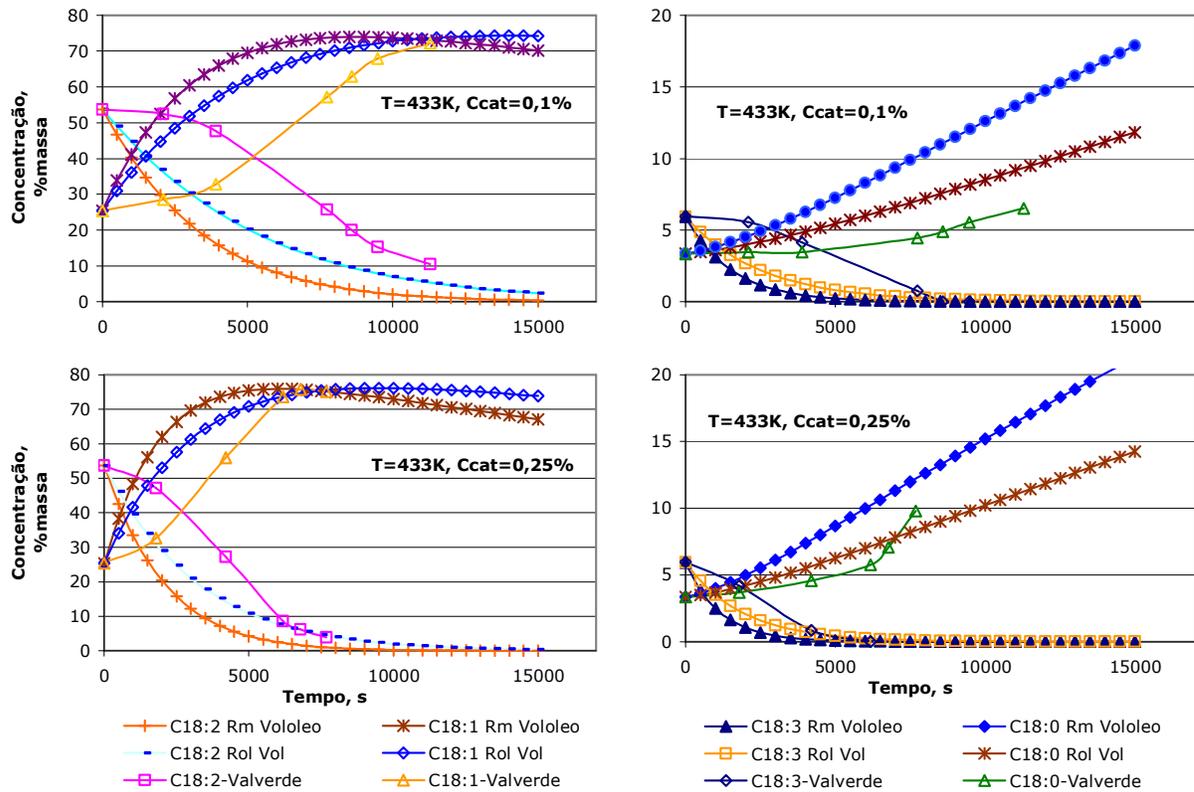


Figura 5.4-Perfis de fração mássica para os dados experimentais e para o modelo utilizando as propriedades do óleo ou as da suspensão no cálculo da potência, sem o tempo de indução.

Conforme comentado anteriormente, há uma diferença na concavidade, de algumas curvas experimentais, quando estas são comparadas às do modelo, e esse fato poderia ser justificado pelo tempo de indução. Dessa forma, propõe-se corrigir o modelo utilizando os tempos de indução determinados a partir dos dados de Valverde (1996) e já apresentados na tabela 4.1. Para isso, define-se uma nova variável $\theta = t - t_{ind}$ e efetua-se uma troca de variáveis no modelo do reator batelada. As figuras 5.5 e 5.6 mostram a melhora dos resultados, quando essa correção é aplicada. Na figura 5.5, utiliza-se Pot_{θ} no cálculo da potência dissipada e, na figura 5.6 utiliza-se o $Poej$.

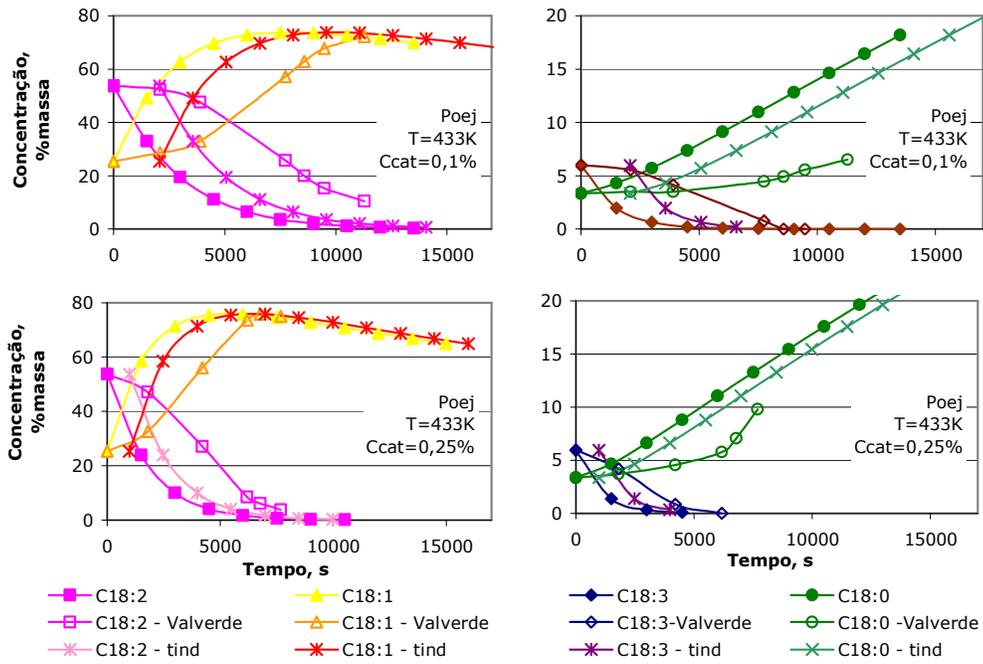


Figura 5.5-Comparação entre os dados experimentais e os do modelo usando Poelj com e sem o tempo de indução.

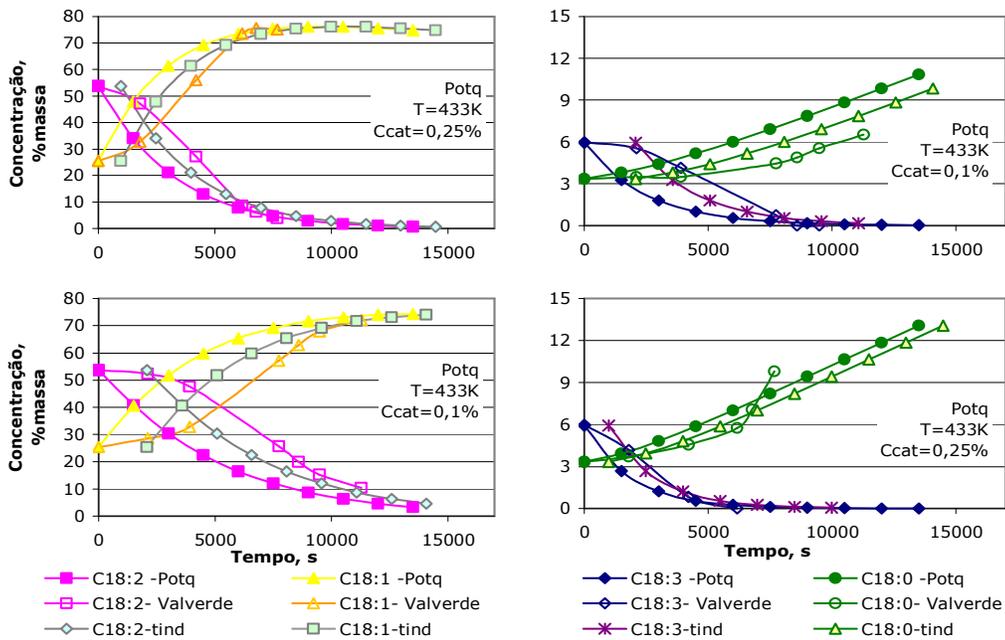


Figura 5.6-Comparação entre os dados experimentais e os do modelo usando Potq com e sem o tempo de indução.

A análise de regressão permite quantificar essa melhora nos dois casos utilizados (usando volume do ejetor ou o da reação). Comparando a tabela 5.2 com a 5.4, observa-se que os coeficientes de correlação e o de determinação R^2 elevaram-se, respectivamente, de 0,885 para 0,952 e de 0,783 para 0,906 para o caso que utiliza o volume do ejetor quando o tempo de indução é utilizado. Isso significa que, utilizando o tempo de indução, a correlação entre o modelo e os dados experimentais melhora muito e que há uma maior explicação dos dados experimentais pelo modelo. Também houve um aumento de 0,95 para 0,989 no coeficiente R e de 0,905, para 0,978 no R^2 quando o volume da mistura reacional é usado no cálculo da potência com o uso do tempo de indução, indicando novamente uma melhora significativa. O erro padrão também sofre uma redução quando o tempo de indução é aplicado. Usando o volume do ejetor, o erro se reduziu de 13,21 para 8,82, e, no caso do emprego do volume reacional, a redução foi de 8,26 para 3,92. Comparando diretamente os dois modelos com volumes diferentes e tempos de indução, conforme mostra a tabela 5.3, verifica-se que o uso do volume da mistura reacional ainda é o melhor para a modelagem dos dados.

Tabela 5.4- Análise de regressão entre o modelo usando o volume do ejetor e o da mistura reacional com o tempo de indução.

	Poej-com tind	Potq-com tind
R	0,952	0,989
R-Quadrado	0,906	0,978
Erro padrão	8,823	3,918
Observações	40	40

Nota: T=160 °C e 0,1 e 0,25 % catalisador

A ANOVA verifica a hipótese de que não há linearidade entre os dados experimentais e os modelos. Como o teste F obtido na análise é maior que o F tabelado ($F_{1,46}$) ao nível de 95 % de significância, conforme mostra a tabela 5.5, então é possível rejeitar a hipótese de que não há linearidade entre modelo e dados

experimentais, ou seja, há linearidade entre eles nos dois casos.

Tabela 5.5- Análise de variância entre o modelo usando o volume do ejetor e o tempo de indução comparativamente aos dados de Valverde (1996).

	gl	SQ	MQ	F	F crítico
Poej- com tind					
Regressão	1	28350,68	28350,68	364,23	4,02
Resíduo	38	2957,82	77,84		
Total	39	31308,51			
Potq- com tind					
Regressão	1	25605,43	25605,43	1668,41	4,02
Resíduo	38	583,19	15,35		
Total	39	26188,62			

A figura 5.7 apresenta a linha de ajuste entre modelo e dados experimentais para a situação que utiliza o volume reacional, a vazão e as propriedades do óleo no cálculo da potência dissipada pelo ejetor e usa o tempo de indução obtido com os dados experimentais na correção do modelo. A figura 5.8 mostra a distribuição dos resíduos entre Valverde (1996) e o modelo usando os volumes do ejetor e da mistura reacional.

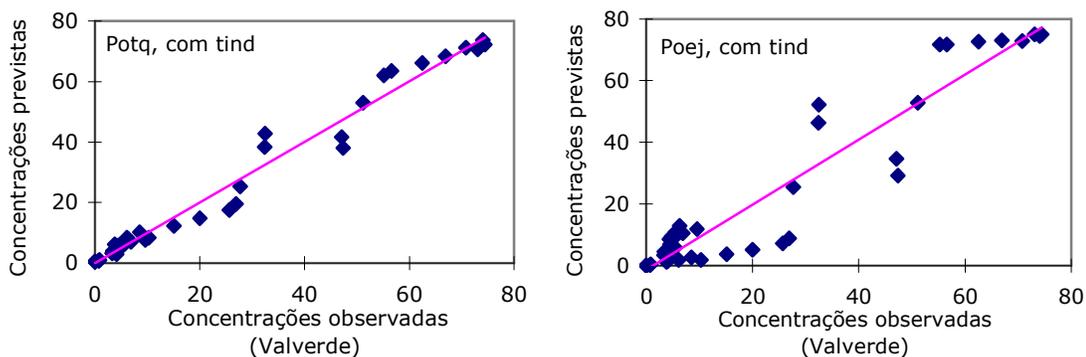


Figura 5.7-Linha de ajuste para o modelo usando Potq (esquerda) e Poej (direita) com o tempo de indução.

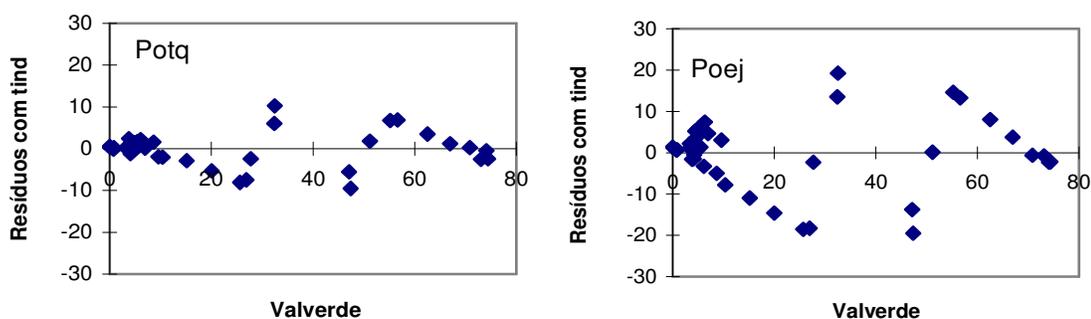


Figura 5.8-Resíduos entre o modelo com o tempo de indução usando Poej (a esquerda) e Potq (a direita).

A seguir, aplicou-se esse método para as demais condições operacionais utilizadas por Valverde (1996) a fim de verificar se o modelo batelada usando a cinética de Chen et al. (1981) ainda seria válido para essas condições. Isso porque essas condições estão além das utilizadas por Chen et al. (1981). A figura 5.9 mostra as curvas de distribuição da fração mássica das espécies em função do tempo para as diversas condições operacionais estudadas por Valverde (1996) e para o modelo usando o volume da mistura reacional com e sem o tempo de indução. A tabela 5.6 mostra a análise estatística entre os dados de Valverde (1996) e o modelo usando o volume do ejetor com e sem o tempo de indução. Observa-se que, sem tempo de indução, o coeficiente de correlação (R) e o de determinação (R^2) variaram entre 0,883 e 0,928 e entre 0,78 e 0,86, respectivamente, para todas as condições, com exceção daquela em que a temperatura é de 403 K, onde esses coeficientes caíram para 0,6 e 0,37, respectivamente. Essa queda talvez se justifique pelo fato de que o tempo de indução para essa temperatura era de 7430 s, o que é muito alto. Comparando esses valores com aqueles obtidos na faixa operacional de Chen et al. (1981), conforme tabelas 5.2 e 5.4 ($R=0,885$ e $R^2=0,783$), verifica-se que aqueles estão dentro dessa faixa e próximos ao limite inferior. Isso indicaria a possibilidade de uso do modelo fora da faixa experimental de obtenção da cinética química. Entretanto, esses valores de R indicam que não há uma boa correlação linear entre os dados experimentais e os do modelo, enquanto os valores baixos de R^2 indicam

que esse modelo não explica adequadamente os dados experimentais.

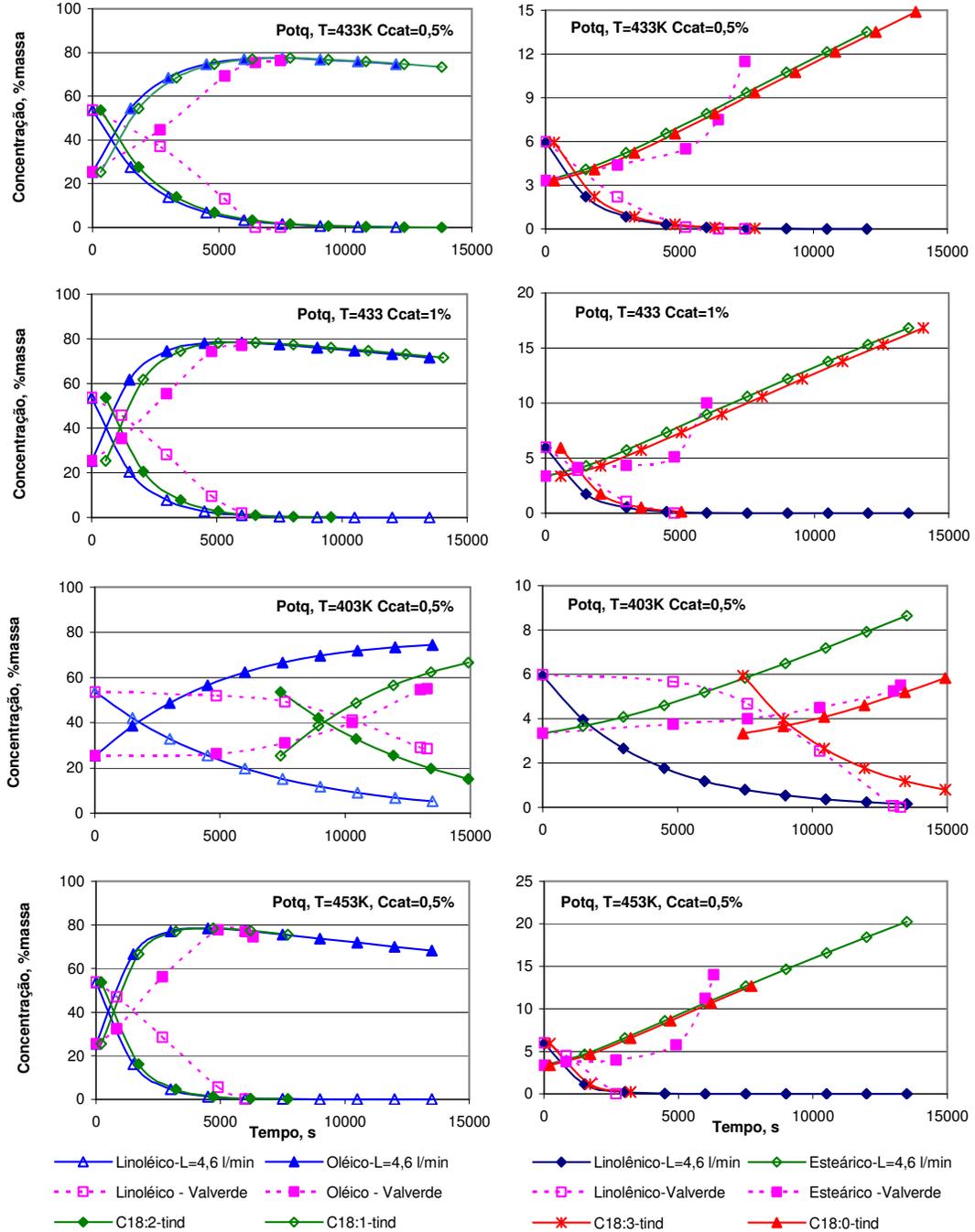


Figura 5.9-Comparação entre os dados experimentais e o modelo usando Potq com e sem o tempo de indução fora da faixa experimental de Chen et al.

O modelo com tempo de indução e utilizando Poej apresentou uma pequena variação tanto no coeficiente de correlação (R) quanto no coeficiente de determinação (R^2). Eles oscilaram, respectivamente, entre 0,90 e 0,93 e entre 0,814 e 0,864. Em todas as situações analisadas, houve uma melhora com a aplicação do tempo de indução ao modelo. Essa melhora foi muito acentuada para a temperatura de 403 K. Nesse caso, tanto o coeficiente de correlação quanto o de determinação foram inferiores àqueles obtidos nas faixas experimentais do modelo cinético ($R=0,952$ e $R^2=0,906$), conforme já apresentado nas tabelas 5.1 e 5.3.

Tabela 5.6- Estatística de regressão para o modelo utilizando Poej com e sem o tempo de indução, fora das faixas experimentais do modelo cinético.

	433 K 0,5 % sem tind	433 K 0,5 % com tind	433 K 1,0 % sem tind	433 K 1,0 % com tind	403 K 0,5 % sem tind	403 K 0,5 % com tind	453 K 0,5 % sem tind	453 K 0,5 % com tind
R	0,928	0,929	0,883	0,922	0,608	0,911	0,887	0,902
R^2	0,861	0,864	0,780	0,850	0,370	0,830	0,787	0,814
Erro padrão	11,602	12,17	14,28	12,02	23,28	10,52	13,88	13,49
Obs.	18	15	19	16	24	18	20	17

A tabela 5.7 mostra a análise estatística entre os dados de Valverde (1996) e os obtidos com o modelo usando o volume da mistura reacional com e sem o tempo de indução fora da faixa experimental do modelo cinético. Novamente, obteve-se um coeficiente de determinação (R^2) muito baixo para a temperatura de 403 K e fora da faixa dos demais, que foi de 0,886 a 0,933. O mesmo ocorreu com o coeficiente de correlação que variou de 0,941 a 0,966 e caiu para 0,72 a 403 K. Comparando esses dados com os obtidos para o modelo nas faixas operacionais usadas por Chen et al. (1981), conforme tabelas 5.2 e 5.4, verifica-se que a diferença é muito pequena. Em alguns casos, sem o tempo de indução, o R e o R^2 foram até melhores do que para o intervalo operacional de Chen et al. (1981). Com o tempo de indução, o coeficiente de correlação aumentou para a faixa de 0,956 a

0,977 e o de determinação, para a faixa de 0,915 a 0,954, conforme a tabela 5.7. Em todas as situações, houve uma melhora no modelo quando o tempo de indução foi incluído e, especialmente, para a temperatura de 130 °C. Para os casos que consideraram o tempo de indução, as respostas foram um pouco inferiores às aquelas obtidas dentro do intervalo de Chen et al. (1981), em que era de 0,989 e o R^2 , de 0,978. Os erros padrão foram bem menores quando o tempo de indução foi incluído.

A partir desses resultados, pode-se afirmar que o modelo de reator batelada utilizando a cinética proposta por Chen et al. (1981) pode ser utilizado para descrever o comportamento da hidrogenação de óleos vegetais em um reator do tipo *loop*. Para isso, deve-se utilizar a vazão de óleo que circula no bocal do ejetor, as propriedades do óleo e o volume de óleo para o cálculo da potência dissipada pelo ejetor. O tempo de indução deve ser utilizado na correção dos dados obtidos. Essa será a condição a ser utilizada nas etapas seguintes.

Tabela 5.7- Estatística de regressão para o modelo usando Potq com e sem o tempo de indução fora das faixas experimentais do modelo cinético.

	433 K 0,5 % sem tind	433 K 0,5 % com tind	433 K 1,0 % Sem tind	433 K 1,0 % Com tind	403 K 0,5 % Sem tind	403 K 0,5 % Com tind	453 K 0,5 % Sem tind	453 K 0,5 % Com tind
R	0,966	0,969	0,941	0,969	0,720	0,977	0,947	0,956
R^2	0,933	0,940	0,886	0,938	0,519	0,954	0,896	0,915
Erro padrão	7,954	8,139	10,021	7,656	19,085	4,926	9,931	9,596
Obs.	18	14	19	15	24	16	20	16

A partir das definições do modelo, calcularam-se as constantes cinéticas pelo modelo Chen et al. (1981) e as seletividades linolênica e linoléica, que são apresentadas na tabela 5.8. Observa-se que as seletividades linolênicas variam em torno de 1,5, enquanto que, conforme já mostrado na tabela 4.3, esses valores

variaram ao redor de 2. Quanto à seletividade linoléica, verifica-se que estas são superestimadas pela cinética de Chen et al. (1981), quando comparadas àquelas da tabela 4.3. Considerando que os valores obtidos e apresentados na tabela 5.8 levaram em consideração todos os pontos experimentais e que vão além do índice de iodo 110 pode-se dizer que há uma boa concordância entre eles.

A partir da equação 5.20 calculou-se a taxa de calor a ser removida do reator em cada instante de tempo a fim de mantê-lo isotérmico. Verifica-se, conforme a figura 5.10, que a taxa de remoção do calor é maior nos períodos iniciais, isso porque a fração mássica dos reagentes é maior no tempo inicial e, portanto, a velocidade da reação também será maior nesse período e, conseqüentemente, a geração de energia pela reação. Observa-se que a taxa de remoção de calor será maior quanto maior a temperatura e quanto maior a fração mássica de catalisador. Esse fato concorda com a teoria, pois esses fatores aceleram a reação e, conseqüentemente, a liberação de energia.

Tabela 5.8- Constantes cinéticas e seletividades calculadas com a cinética proposta por Chen et al. (1981) para as condições operacionais usadas por Valverde (1996).

T	Ccat	Potq	Kcin1	Kcin2	Kcin3	S _{Ln}	S _L
°K	%massa	W/m ³	s ⁻¹	s ⁻¹	s ⁻¹		
433	0,1	201,143	3,96·10 ⁻⁴	2,22 10 ⁻⁴	8,93·10 ⁻⁶	1,79	24,85
433	0,25	201,143	5,26·10 ⁻⁴	3,54 10 ⁻⁴	1,06·10 ⁻⁵	1,49	33,32
433	0,5	201,143	6,52·10 ⁻⁴	5,04 10 ⁻⁴	1,21·10 ⁻⁵	1,29	41,58
433	1	201,143	8,09·10 ⁻⁴	7,18 10 ⁻⁴	1,38·10 ⁻⁵	1,13	51,92
403	0,5	211,903	2,67·10 ⁻⁴	1,89 10 ⁻⁴	6,54·10 ⁻⁶	1,42	28,83
453	0,5	193,953	1,11·10 ⁻³	9,01 10 ⁻⁴	1,74·10 ⁻⁵	1,23	51,70

A figura 5.11 mostra o calor total removido do reator a cada instante de tempo, ou seja, a quantidade de energia que deve ser retirada do reator até um dado instante de tempo. O calor total removido do reator foi calculado a partir da equação 5.21. Observa-se novamente que, quanto maior a temperatura ou a fração

mássica de catalisador, maior deverá ser a retirada de energia. Calculando-se a razão entre o calor total por unidade de massa e o índice de iodo para cada intervalo de tempo e para todas as condições operacionais testadas, verifica-se que o valor é de 1,504 com desvio padrão na faixa de $6,31 \cdot 10^{-5}$ a $4,59 \cdot 10^{-4}$. Segundo Koetsier (1997) e Patterson (1987), essa relação é de 1,5. Observa-se que as linhas de calor total tendem a valor médio de 500 kJ para 5 horas de reação. Entretanto, para tempos muito longos, o calor total tende a um valor constante de 920 kJ, que corresponde ao calor total a ser removido do tanque quando a reação estivesse quase completa, menos de 3 %, em massa, de ácido oléico e mais de 85 %, em massa, de ácido esteárico.

A velocidade de consumo do hidrogênio, calculada a partir da equação 5.14 e apresentada na figura 5.12, tem um comportamento semelhante ao da taxa de calor, ou seja, quanto maior a fração mássica dos componentes, maior será a velocidade da reação e, quanto maior a temperatura ou a fração mássica, maior será a velocidade de consumo do hidrogênio.

A partir da equação 5.18, pode-se determinar a quantidade de hidrogênio consumido pela reação ao longo do tempo. Observa-se, na figura 5.13, que, quanto maior for a temperatura, maior será a quantidade de hidrogênio consumido em função do tempo, isso porque a temperatura acelera a reação e, portanto, o gasto de hidrogênio. O mesmo fato é observado com o aumento na fração mássica de catalisador. Com o aumento do tempo, todas as curvas tendem a um valor constante que corresponde à quantidade de hidrogênio consumido quando a reação estiver completa. Após 5 horas de reação, esse valor seria em média de $1,75 \cdot 10^{-3}$ $\text{kg}_{\text{H}_2}/\text{kg}_{\text{óleo}}$ quando todo ácido linolênico e linoléico tivessem reagido e com cerca de 75 % do oléico. No final da reação, com apenas cerca de 3 % de ácido oléico restantes, esse valor seria de $3,36 \cdot 10^{-3}$ $\text{kg}_{\text{H}_2}/\text{kg}_{\text{óleo}}$, ou seja, com a formação de uma grande quantidade de ácido esteárico.

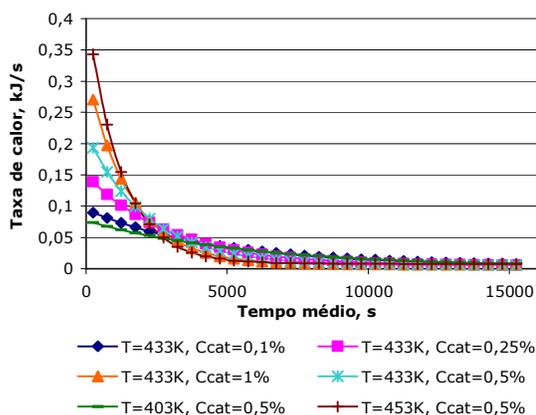


Figura 5.10- Taxa de calor removido do reator.

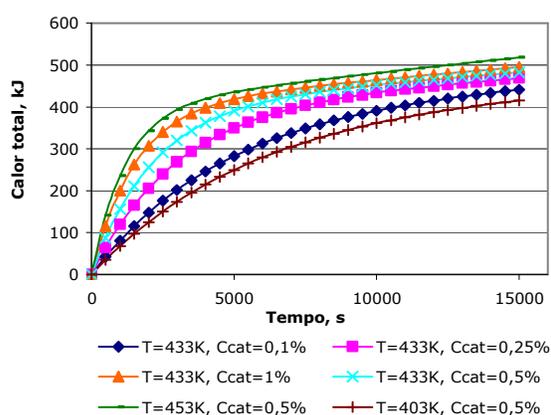


Figura 5.11- Calor total removido do reator.

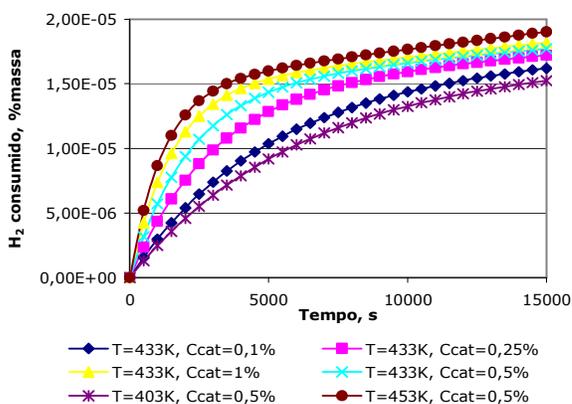


Figura 5.12- Velocidade de consumo do hidrogênio no modelo de reator batelada.

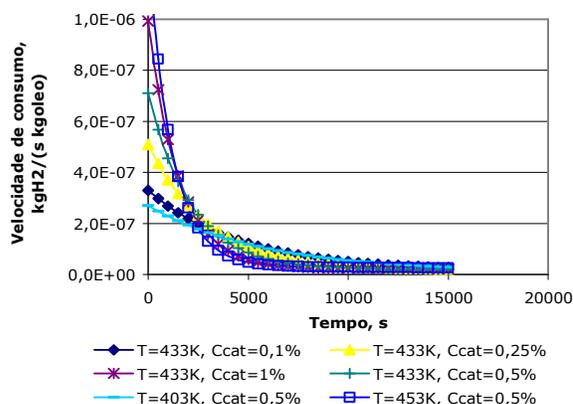


Figura 5.13- Concentração de hidrogênio consumido durante a reação.

A figura 5.14 mostra a variação no índice de iodo durante a hidrogenação quando se utiliza o modelo com Potq e tempo de indução e se compara com os dados de Valverde.

A análise de regressão, tabela 5.9, mostra uma melhora nos coeficientes R e R², quando se aplica o tempo de indução, tanto dentro das faixas experimentais

de Chen et al. (1981), quanto além destas. Também é possível constatar uma redução nesses coeficientes quando se aplica o modelo fora das faixas de determinação da cinética química. A figura 5.15 apresenta o gráfico dos resíduos e a linha de ajuste para o modelo, dentro das faixas de determinação da cinética, utilizando o tempo de indução.

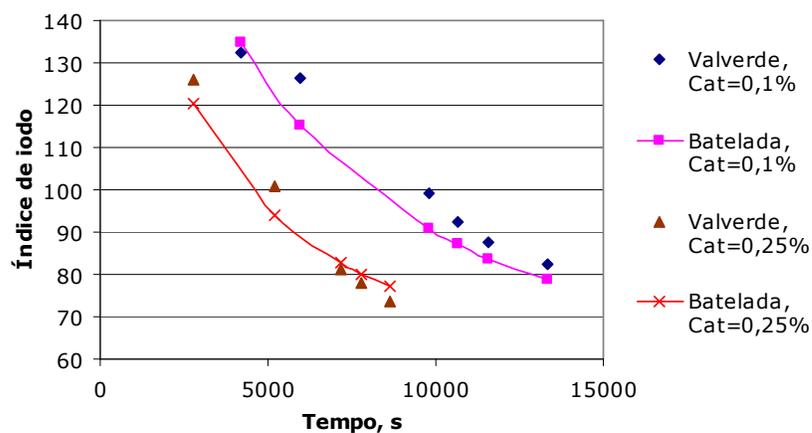


Figura 5.14- Variação do índice de iodo em função do tempo usando o modelo com tempo de indução e os dados de Valverde (1996).

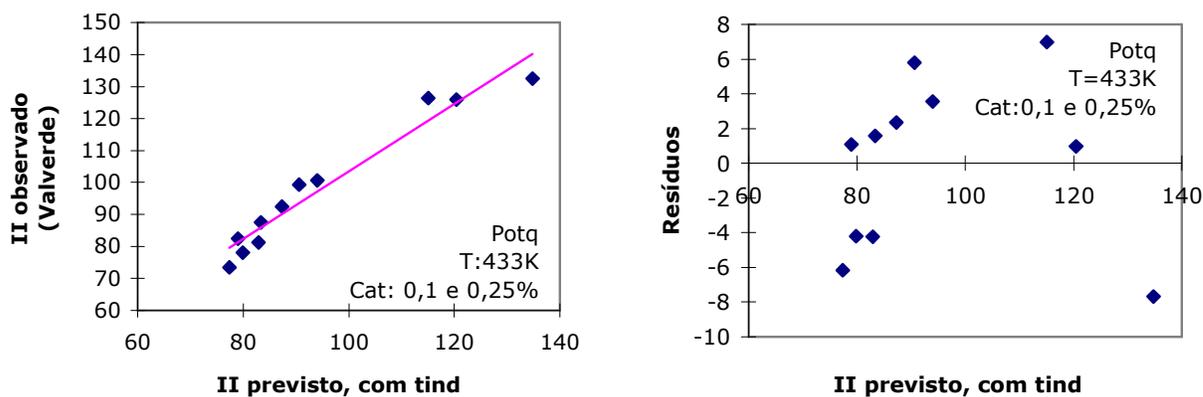


Figura 5.15- Resíduo, à direita, e linha de ajuste, à esquerda, para o índice de iodo com tempo de indução.

Tabela 5.9- Análise de regressão para o índice de iodo do modelo com tempo de indução para a faixa de validade da cinética de Chen et al. (1981) e para as demais condições.

	Sem tempo de indução		Com tempo de indução	
	II 0,1 e 0,25%	II demais	II 0,1 e 0,25	II demais
R	0,924	0,849	0,973	0,932
R-Quadrado	0,854	0,721	0,947	0,868
Erro padrão	9,482	13,957	5,139	8,186
Observações	13	22	11	17

O calor específico do óleo, determinado segundo os métodos apresentados no capítulo 3, aumenta suavemente com o tempo de reação e com a redução do índice de iodo, conforme apresenta a figura 5.16. Esse aumento é mais significativo nos instantes iniciais tendendo a um valor constante. O aumento da temperatura também acarreta um aumento no valor do calor específico. A figura 5.16, à direita, permite verificar que o calor específico varia linearmente com o índice e iodo, que está diretamente relacionado ao número de duplas ligações. Ou seja, o calor específico depende da composição em ácidos graxos, mas esta dependência é pequena, pois a variação máxima obtida foi de apenas 0,06 kJ/(kg·K).

A figura 5.17 mostra a variação da massa específica com o tempo e com o índice de iodo. A massa específica sofre uma pequena redução à medida que o tempo aumenta e o índice de iodo se reduz. Observa-se também uma redução da massa específica com o aumento da temperatura e a independência desta da fração mássica de catalisador. Pela figura 5.17, à direita, pode-se verificar que a massa específica é diretamente proporcional ao índice de iodo. Ou seja, à medida que se reduz o número de duplas ligações (reduz II), a massa específica também reduz. Essa variação não atingiu os 10 % nas condições estudadas.

De acordo com as figuras 5.16 e 5.17, pode-se concluir que as propriedades do óleo variam pouco durante a reação e, portanto, pode-se utilizar um valor constante e igual à média durante todo o processo.

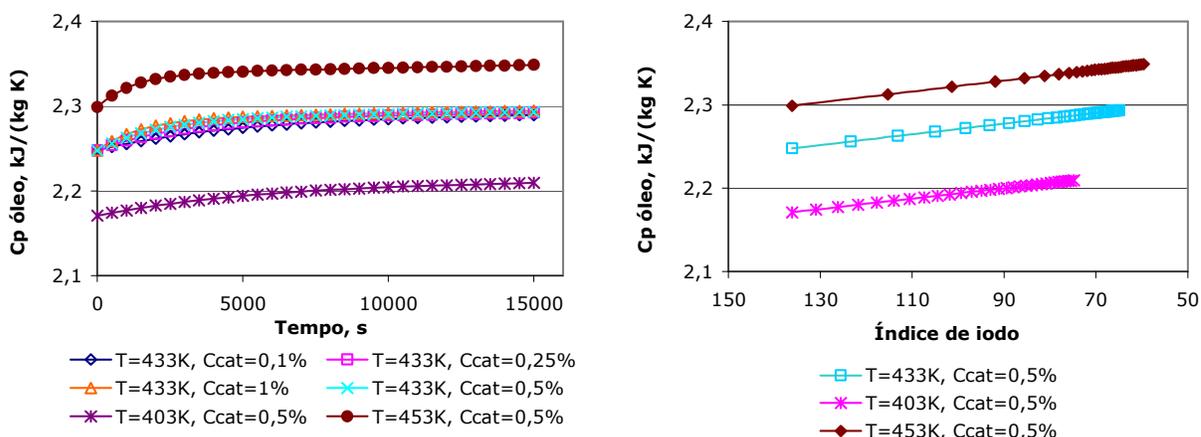


Figura 5.16- Calor específico em função do tempo, à esquerda, e do índice de iodo, à direita.

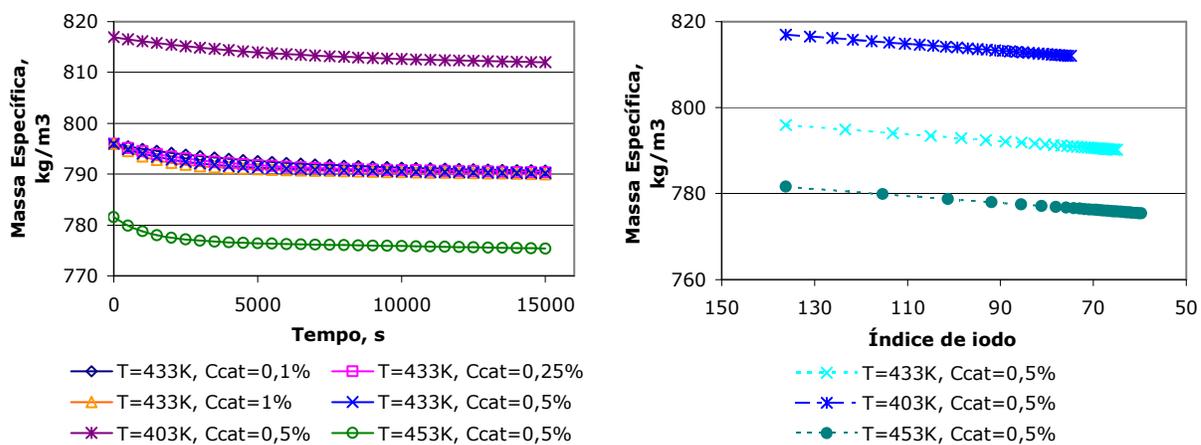


Figura 5.17- Variação da massa específica com o tempo, à esquerda, e com o índice de iodo, à direita.

5.3 CONCLUSÕES

O modelo de reator batelada usando a cinética de Chen et al. (1981) é considerado adequado para descrever o comportamento de um reator *loop* para a hidrogenação de óleos vegetais. Deve-se ter o cuidado com o tempo de indução caso um catalisador mais antigo seja utilizado. Se necessário esse tempo de indução deve ser incluído no modelo.

No cálculo das constantes cinéticas a potência dissipada deve ser calculada utilizando-se: as propriedades do óleo que escoam pelo bocal do ejetor; a vazão do óleo e o volume reacional, ou seja, o volume de óleo no reator.

As propriedades do óleo variam pouco durante o processo e podem ser consideradas constantes em relação à variação da composição da mistura durante a reação. Deve-se considerar o efeito da temperatura.

6 MODELO 2: ASSOCIAÇÃO DE UM REATOR DE MISTURA EM SÉRIE COM UM TUBULAR

Salmi et al. (1999) e Lehtonen et al. (1999) estudaram a alquilação redutiva de aminas aromáticas em reator tipo *loop*. Na proposta desses autores, o reator era subdividido em três partes: o ejetor, que era considerado como um misturador; o tanque, que era considerado uma associação de dois reatores de mistura em série, e o *loop*, que foi tratado como uma série de reatores de mistura ou alternativamente como um reator tubular com dispersão axial.

Esse modelo é um pouco mais simples e considera o tanque do reator como um reator de mistura perfeitamente agitado (CSTR-Constant Stirred Tank Reactor) em série com um reator tubular (PFR-Plug Flow Reator), que corresponde ao tubo de reciclo que inclui o tubo do trocador de calor, conforme esboço apresentado na figura 6.1. Como a operação ocorre em regime transiente, constata-se que, em cada instante de tempo, uma nova fração mássica dos componentes estará entrando no reator de mistura. Da mesma forma, a corrente de saída estará variando sua fração mássica com o tempo.

Nesse caso, o tanque, ou reator de mistura, será considerado como adiabático, pois nele não há troca de calor, já que é, perfeitamente, isolado. A troca

de calor é efetuada, fora do tanque, trocador de calor, que é considerado nesse modelo como um reator tubular (PFR) não-isotérmico.

Nesse modelo, assim como considerado no reator descontínuo, o ejetor será tratado apenas como um misturador, ou seja, nele o hidrogênio se dissolverá e dispersará no óleo.

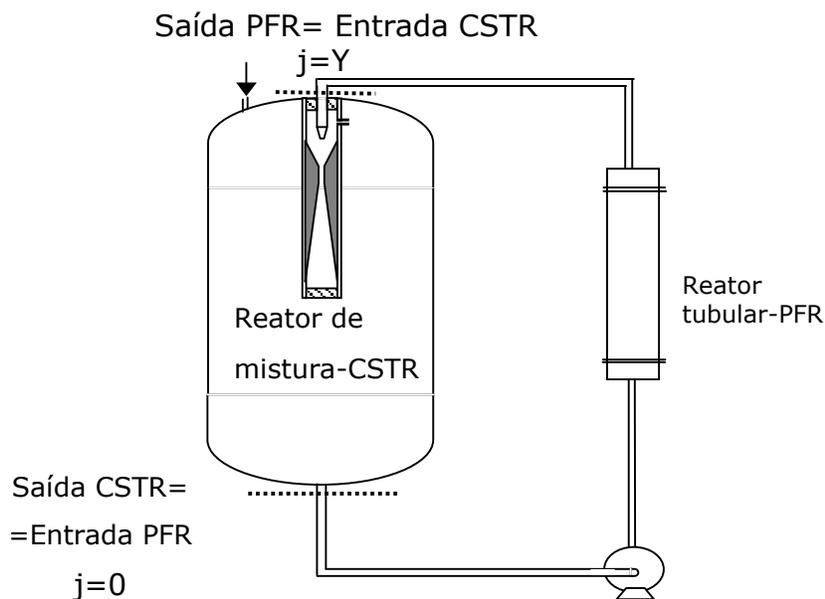


Figura 6.1-Esboço do reator *loop* e identificação dos componentes da associação de reatores bem como das posições de entrada e saída dos componentes.

6.1 METODOLOGIA

Inicialmente, serão estabelecidas as equações de conservação da massa e energia para todos os componentes da reação, tanto para o reator de mistura quanto para o reator tubular. A equação diferencial 2.13 parece bastante simples de ser resolvida, já que é uma equação diferencial linear de primeira ordem.

Entretanto, não se pode dizer o mesmo das condições iniciais a serem usadas para resolvê-la. Isso porque a fração mássica das espécies na entrada do reator de mistura estará continuamente sendo alterada pela passagem através do reator tubular. O mesmo fato ocorrerá com o reator tubular, equação 2.11, em função da presença do reator de mistura. No reator tubular, há uma dificuldade a mais, pois, na equação diferencial parcial, a fração mássica de cada espécie variará com o tempo e com a posição axial ao longo do reator. Com base nessas alegações e a fim de manter o mesmo método de resolução para o conjunto de equações, o método de diferenças finitas explícito foi escolhido para resolvê-las.

Na determinação das constantes cinéticas, a potência dissipada será obtida a partir das propriedades do óleo e do volume da mistura reacional (óleo). Essa discussão já foi exaustivamente realizada para o modelo de reator batelada no capítulo 5. As propriedades do óleo serão consideradas dependentes da temperatura e da composição das espécies e variarão durante o processo como detalhado no capítulo 3. Serão analisadas as seguintes situações no que se refere ao reator tubular:

- a) reator tubular em regime transiente, ou seja, as equações de conservação considerarão as variações com o tempo e com a posição axial. Será utilizado o método de diferenças finitas explícito para a resolução do conjunto de equações;
- b) reator tubular em regime permanente, ou seja, considera-se que não haja variação com o tempo e apenas com a posição axial e o método de diferenças finitas explícito será utilizado; e, finalmente,
- c) reator tubular em regime permanente, utilizando o método analítico para a resolução das equações.

6.1.1 Efeito da forma da equação de diferenças finitas na estabilidade e convergência dos resultados.

Esta análise tem como objetivo identificar a melhor forma de se escreverem as equações de conservação da massa pelo método de diferenças finitas. Esta análise será aplicada apenas ao ácido linolênico já que este apresenta a maior velocidade de reação e será extrapolada para os demais.

A conservação da massa usando diferenças finitas levará em conta as seguintes considerações:

- a) $j=0$ é a condição dentro do tanque do reator, que é igual à condição de saída do mesmo e que é igual à de entrada do reator tubular;
- b) $j=Y$ é a condição de saída do ejetor que é igual à de entrada no tanque do reator e que corresponde à saída do reator tubular;
- c) diferenças finitas utilizando a forma avançada em relação ao tempo;
- d) equação da velocidade da reação calculada com a fração mássica do componente dentro do tanque, que é igual à da saída para o reator de mistura (tanque do hidrogenador).

Assim, utilizando a equação 2.13 de conservação da massa para o CSTR e a equação da velocidade da reação para o ácido linolênico, equação 5.4, obtém-se a expressão abaixo. A condição inicial desta equação será: $Ln_{j=Y}^0 = Ln_0$

$$Ln_{j=0}^{t+1} = Ln_{j=0}^t \left[1 - \frac{\Delta t * L_{oleo}}{V} - K_1 * \Delta t \right] + [Ln_{j=Y}^t] * \frac{\Delta t * L_{oleo}}{V} \quad \text{Eq. 6.1}$$

Para o PFR, serão escritas três equações tendo como base a equação 2.11 e a equação da velocidade da reação para o ácido linolênico, equação 5.4. Os valores

das constantes utilizadas nestes cálculos são apresentados na tabela 6.1. Nestas equações, as condições de contorno e inicial serão: $Ln_{j=0}^{t+1} = Ln_{saída\ CSTR}^{t+1}$ e $Ln_j^0 = Ln_0$

Com essas três equações procura-se determinar quais os maiores valores de Δt e Δy serão possíveis utilizar, mantendo-se a convergência e estabilidade dos resultados. Sabe-se pelo Teorema da Equivalência que a estabilidade é necessária e suficiente para a convergência das aproximações (CUNHA, 2000). Com esses incrementos de tempo e posição axial obtém-se uma redução dos recursos computacionais, bem como do tempo de processamento. Para atingir esses objetivos as equações de diferenças finitas serão escritas a partir dos seguintes aspectos:

- ∇ as informações dadas pelos valores já obtidos, em pontos anteriores, serão utilizadas para aumentar a ordem do método e com isso melhorar a precisão dos resultados (CUNHA, 2000; PINTO; LAGE, 1997);
- ∇ a fração mássica do reagente, no termo de geração, será avaliada no ponto médio de cada elemento de posição axial (fração mássica média), comparativamente ao ponto de saída do elemento (PINTO; LAGE, 1997).

A partir desses aspectos definiram-se as seguintes equações:

a) A equação 6.2 utiliza a fórmula avançada para a derivada do tempo ($\delta Ln/\delta t$), no ponto j (mais recente), a fórmula atrasada para a derivada da posição ($\delta Ln/\delta y$), no tempo t (menos recente), e a taxa da reação na média da concentrações no intervalo Δy em $t+1$ e t ;

$$Ln_j^{t+1} = Ln_j^t * \left(1 - \frac{L_{oleo} * \Delta t}{A_t * \Delta y} - \frac{K_1 * \Delta t}{2} \right) + Ln_{j-1}^t * \left(\frac{L_{oleo} * \Delta t}{A_t * \Delta y} \right) - Ln_{j-1}^{t+1} * \left(\frac{K_1 * \Delta t}{2} \right) \quad \text{Eq. 6.2}$$

b) A equação 6.3 utiliza a fórmula avançada para a derivada do tempo ($\delta Ln/\delta t$), no ponto j (mais recente), a fórmula atrasada para a derivada da posição ($\delta Ln/\delta y$), no tempo t (menos recente), e a taxa da reação no posição e tempo mais avançados (j, t+1);

$$Ln_j^{t+1} = Ln_j^t * \frac{\left(1 + \frac{L_{oleo} * \Delta t}{A_t * \Delta y} \right)}{\left(1 + K_1 * \Delta t \right)} + Ln_{j-1}^t * \frac{\left(\frac{L_{oleo} * \Delta t}{A_t * \Delta y} \right)}{\left(1 + K_1 * \Delta t \right)} \quad \text{Eq. 6.3}$$

c) A equação 6.4 utiliza a fórmula avançada para a derivada do tempo ($\delta Ln/\delta t$), no ponto j (mais recente), a fórmula atrasada para a derivada da posição ($\delta Ln/\delta y$), no tempo t (menos recente), e a taxa da reação no ponto médio, em relação a posição axial, e no tempo mais avançado;

$$Ln_j^{t+1} = \frac{Ln_j^t + Ln_{j-1}^{t+1} * \left(\frac{L_{oleo} * \Delta t}{A_t * \Delta y} - \frac{K_1 * \Delta t}{2} \right)}{\left(1 + \frac{L_{oleo} * \Delta t}{A_t * \Delta y} + \frac{K_1 * \Delta t}{2} \right)} \quad \text{Eq. 6.4}$$

Tabela 6.1– Valores utilizados na equações 6.1 a 6.4.

Variável	Valor utilizado	Variável	Valor utilizado
T	433 K	$L_{óleo}$	$7,67 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$
Ccat	0,10 % massa	A_t	$1,11 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$
Po	$201,14 \text{ W/m}^3$	Vtq	$5,65 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$
P_{H_2}	0,119 MPa	$L_{óleo}/V$	$1,36 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$
k_1	$3,96 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$	L_t	4,5 m
k_2	$2,22 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$	$C_{Ln,0}$	5,93 % molar
k_3	$8,93 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$		

Essa análise deverá indicar qual a melhor fórmula de diferenças finitas a ser utilizada nas demais etapas, isto é, qual a que apresenta estabilidade e convergência com intervalos de tempo e de posição axial maiores.

6.1.2 Equações para o reator CSTR – Tanque do hidrogenador.

6.1.2.1 Conservação da massa para os ácidos graxos

A partir das considerações já citadas no item 6.1.1, escreveram-se as equações da conservação da massa, equação 2.13, para todos os componentes obtendo-se equações com a forma da equação 6.5.

$$\frac{C_{ij=0}^{t+1} - C_{ij=0}^t}{\Delta t} = \frac{L_{oleo}}{V} [C_{ij=Y}^t - C_{ij=0}^t] + r_{ij=0}^t \quad \text{Eq. 6.5}$$

Substituindo as equações da velocidade da reação, equações 5.4 a 5.7, na equação 6.5, e isolando os termos de fração mássica do componente no tempo futuro, obtém-se o seguinte sistema de equações:

$$Ln_{j=0}^{t+1} = Ln_{j=0}^t \left[1 - \frac{\Delta t * L_{oleo}}{V} - K_1 * \Delta t \right] + [Ln_{j=Y}^t] \frac{\Delta t * L_{oleo}}{V} \quad \text{Eq. 6.6}$$

$$L_{j=0}^{t+1} = L_{j=0}^t \left[1 - \frac{\Delta t * L_{oleo}}{V} - \Delta t * K_2 \right] + [L_{j=Y}^t] \frac{\Delta t * L_{oleo}}{V} + \Delta t * K_1 * Ln_{j=0}^t \quad \text{Eq. 6.7}$$

$$O_{j=0}^{t+1} = O_{j=0}^t \left[1 - \frac{\Delta t * L_{oleo}}{V} - \Delta t * K_3 \right] + O_{j=Y}^t \frac{\Delta t * L_{oleo}}{V} + \Delta t * K_2 * L_{j=0}^t \quad \text{Eq. 6.8}$$

$$S_{j=0}^{t+1} = S_{j=0}^t \left[1 - \frac{\Delta t * L_{oleo}}{V} \right] + S_{j=Y}^t \frac{\Delta t * L_{oleo}}{V} + \Delta t * K_3 * O_{j=0}^t \quad \text{Eq. 6.9}$$

ou, usando concentrações molares,

$$S_{j=0}^{t+1} = S_{j=0}^t + [Ln_{j=0}^{t+1} - Ln_{j=0}^t] + [L_{j=0}^{t+1} - L_{j=0}^t] + [O_{j=0}^{t+1} - O_{j=0}^t] \quad \text{Eq. 6.10}$$

6.1.2.2 Determinação da velocidade de reação para o hidrogênio e da sua quantidade consumida.

A velocidade da reação para o hidrogênio é calculada pela equação 5.8. Como uma solução analítica não foi obtida para cada componente neste caso, mas sim uma solução por diferenças finitas, então a taxa da reação para o hidrogênio deverá ser calculada a partir dos valores das concentrações dos componentes em cada instante de tempo.

A concentração de hidrogênio consumido pela reação, em % massa ou % molar, será calculada por:

$$-r_{H_2} = -\frac{dC_{H_2}}{dt} = -\frac{\Delta C_{H_2}}{\Delta t} \quad \text{Eq. 6.11}$$

$$\Delta C_{H_2} = C_{H_2, \text{consumido pela reação}} = (-r_{H_2, \text{média}}) \Delta t \quad \text{Eq. 6.12}$$

$$\Delta C_{H_2} = \frac{(-r_{H_2}^t) + (-r_{H_2}^{t+1})}{2} \Delta t \quad \text{Eq. 6.13}$$

6.1.2.3 Balanço de energia para o reator CSTR

Considerando que o CSTR opere adiabaticamente, isto é, $Q=0$, e que o trabalho de eixo W_s seja pequeno, então a equação 2.16 do balanço de energia

tornar-se-á:

$$\sum_{j=1}^m N_j C_{p_j} \frac{dT}{dt} = - \sum_{j=1}^m F_{j0} \tilde{C}_{p_j} (T - T_{i0}) + \sum_{i=1}^q \left(- \Delta H_{R_{ij}} \right) (-r_{ij} V) \quad \text{Eq. 6.14}$$

De acordo com a nomenclatura utilizada $T_{j=0}^{t+1}$ é a temperatura na saída do CSTR, ou seja, na entrada do PFR, no tempo indicado; $T_{j=Y}^{t+1}$ é a temperatura na saída do PFR ou na entrada do CSTR; $T_{j=Y}^{t+1}$ é, também, a temperatura operacional (130, 160, 180 °C), pois todo o calor gerado na associação CSTR-PFR foi removido no PFR de forma a manter a temperatura do sistema praticamente constante. Para simplificar a expressão todos os ácidos graxos insaturados, que não sofrem reação, serão considerados em uma única parcela, uma vez que agem como inertes.

Reescrevendo a equação 6.14, por meio do método de diferenças finitas explícito, a equação torna-se:

$$\frac{(T_{j=0}^{t+1} - T_{j=0}^t)}{\Delta t} = \frac{- \sum_{j=1}^m F_{j0} \tilde{C}_{p_j} (T_{j=0}^{t+1} - T_{j=Y}^t) + [(-\Delta H_{R_{1Ln}} V)(-r_{1Ln}) + (-\Delta H_{R_{2L}})(-r_{2L}) + (-\Delta H_{R_{30}})(-r_{30})]}{N_{Ln} C_{p_{Ln}} + N_L C_{p_L} + N_O C_{p_O} + N_S C_{p_S} + \sum N_I C_{p_I}}$$

Eq. 6.15

Sabendo que o calor de reação das três reações pode ser considerado constante, conforme comentado no capítulo 3, que o volume também é constante, e conhecendo-se as propriedades do óleo na temperatura e composição para cada instante de tempo, então, a equação 6.15 tornar-se-á:

$$\frac{(T_{j=0}^{t+1} - T_{j=0}^t)}{\Delta t} = \frac{-L_{oleo} \rho_{oleo} C_{p_{oleo}} (T_{j=0}^{t+1} - T_{j=Y}^{t+1}) + (-\Delta H_R V)(-r_1 - r_2 - r_3)}{M_{oleo} C_{p_{oleo}}} \quad \text{Eq. 6.16}$$

Reordenando as parcelas, obtém-se a equação 6.17, que permite o cálculo da temperatura na saída do tanque (entrada do reator tubular) no instante de tempo $t+1$.

$$T_{j=0}^{t+1} = \frac{T_{j=0}^t + \frac{\Delta t L_{oleo} \rho_{oleo}}{M_{oleo}} T_Y^{t+1} + \frac{(-\Delta H_R^{*V} \rho_{oleo}) (-r_{H_2}) \Delta t}{M_{oleo} C_{p_{oleo}}}}{\left[1 + \frac{\Delta t * L_{oleo} \rho_{oleo}}{M_{oleo}} \right]} \quad \text{Eq. 6.17}$$

O calor gerado dentro do CSTR pode ser determinado pelo calor sensível necessário para resfriar o tanque desde a temperatura de saída do reator até a temperatura operacional, que corresponde à temperatura de entrada no CSTR.

$$Q_{CSTR} = \rho C_p (T_{j=0}^{t+1} - T_{j=Y}^{t+1}) \quad \text{Eq. 6.18}$$

6.1.3 Equações para o reator tubular (PFR) operando em regime transiente – método de diferenças finitas.

6.1.3.1 Conservação da Massa para os ácidos graxos

Reescrevendo a equação 2.11 pelo método de diferenças finitas, com as seguintes considerações obtém-se a equação 6.19. Essas considerações foram estabelecidas a partir dos resultados obtidos com as equações do item 6.1.1, que determinou esta como sendo a melhor forma de escrever as equações:

- a) usando diferenças finitas explícitas, avançada em relação ao tempo e atrasada em relação à posição (*forward* para o tempo e *backward* para posição),
- b) utilizando a equação da velocidade da reação escrita utilizando a fração

mássica do componente no ponto médio do elemento de posição axial (PINTO; LAGE, 1997).

$$\frac{C_{ij}^{t+1} - C_{ij}^t}{\Delta t} + \frac{L_{oleo}}{A_t} \frac{C_{ij}^{t+1} - C_{ij-1}^{t+1}}{\Delta y} - r_{i,medio} = 0 \quad \text{Eq. 6.19}$$

Com as equações da velocidade das reações, 5.4 a 5.7, calculadas com a fração mássica média de cada componente i , pode-se reescrever a equação 6.19. Isolando a fração mássica de cada componente no tempo $t+1$ e na posição j , obtém-se o seguinte conjunto de equações:

$$Ln_j^{t+1} = \frac{Ln_j^t + Ln_{j-1}^{t+1} \left[\frac{L_{oleo} \Delta t}{A_t \Delta y} - \frac{K_1 \Delta t}{2} \right]}{\left[1 + \frac{L_{oleo} \Delta t}{A_t \Delta y} + \frac{K_1 \Delta t}{2} \right]} \quad \text{Eq. 6.20}$$

$$L_j^{t+1} = \frac{L_j^t + L_{j-1}^{t+1} \left[\frac{L_{oleo} \Delta t}{A_t \Delta y} - \frac{K_2 \Delta t}{2} \right] + K_1 \left(\frac{Ln_j^{t+1} + Ln_{j-1}^{t+1}}{2} \right)}{\left[1 + \frac{L_{oleo} \Delta t}{A_t \Delta y} + \frac{K_2 \Delta t}{2} \right]} \quad \text{Eq. 6.21}$$

$$O_j^{t+1} = \frac{O_j^t + O_{j-1}^{t+1} \left[\frac{L_{oleo} \Delta t}{A_t \Delta y} - \frac{K_3 \Delta t}{2} \right] + K_2 \left(\frac{L_j^{t+1} + L_{j-1}^{t+1}}{2} \right)}{\left[1 + \frac{L_{oleo} \Delta t}{A_t \Delta y} + \frac{K_3 \Delta t}{2} \right]} \quad \text{Eq. 6.22}$$

$$S_j^{t+1} = \frac{S_j^t + S_{j-1}^{t+1} \left[\frac{L_{oleo} \Delta t}{A_t \Delta y} \right] + K_3 \left(\frac{O_j^{t+1} + O_{j-1}^{t+1}}{2} \right)}{\left[1 + \frac{L_{oleo} \Delta t}{A_t \Delta y} \right]} \quad \text{Eq. 6.23}$$

Antes de avaliar os cálculos com essas equações, procedeu-se à análise da estabilidade do conjunto de equações. Para isso, vários intervalos de tempo e vários tamanhos do intervalo de comprimento foram escolhidos.

6.1.3.2 Determinação da velocidade de reação para o hidrogênio e da sua quantidade consumida.

Expressões semelhantes às equações 6.11 a 6.13 foram obtidas para o reator tubular. Neste caso, utilizou-se a fração mássica dos componentes na posição j para cada instante de tempo e não a média, pois sua variação era pequena em cada elemento do tubo.

$$-r_{H_2} = k_1 L n_j^{t+1} + k_2 L_j^{t+1} + k_3 O_j^{t+1} \quad \text{Eq. 6.24}$$

A concentração de hidrogênio consumido pela reação, em % massa ou % molar, será calculada por:

$$-r_{H_2} = -\frac{dC_{H_2}}{dt} = -\frac{\Delta C_{H_2}}{\Delta t} \quad \text{Eq. 6.25}$$

$$\Delta C_{H_2} = C_{H_2, \text{consumido pela reação}} = (-r_{H_2, \text{média}}) \Delta t \quad \text{Eq. 6.26}$$

$$\Delta C_{H_2} = \frac{(-r_{H_2})_j^{t+1} + (-r_{H_2})_{j-1}^{t+1}}{2} \Delta t \quad \text{Eq. 6.27}$$

6.1.3.3 Balanço de energia para o reator PFR

O reator PFR, que está associado em série com o CSTR, será considerado isotérmico, isso porque a maior parte do seu comprimento refere-se ao trocador de

calor e, portanto, nele todo o calor que foi gerado pela reação química dentro do tanque deverá ser removido. Assim, dT/dt será nulo e a equação 2.15 tornar-se-á:

$$\dot{Q} = \sum_{j=1}^m F_j \tilde{C}_p \frac{\partial T}{\partial V} - \sum_{i=1}^q (-\Delta H_{R_{ij}})(-r_{ij}) \quad \text{Eq. 6.28}$$

Usando o método de diferenças finitas explícito e escrevendo o termo de reação química, a equação acima tornar-se-á:

$$\dot{Q} = \sum_{j=1}^m F_j \tilde{C}_p \frac{(T_{y+1}^{t+1} - T_y^{t+1})}{\Delta t * \Delta y} - [(-\Delta H_R)(-r_1 - r_2 - r_3)] \quad \text{Eq. 6.29}$$

Utilizando as propriedades médias do óleo, obtém-se a equação 6.30, que expressa a taxa de calor removido em unidades de $\text{kJ}/(\text{s} \cdot \text{m}^3)$.

$$\dot{Q} = \frac{L_{oleo} \rho_{oleo} C_{p_{oleo}}}{\Delta t * \Delta y} (T_{y+1}^{t+1} - T_y^{t+1}) - \left[(-\Delta H_R)(-r_{H_2}) \frac{\rho_{oleo}}{MW_{oleo}} \right] \quad \text{Eq. 6.30}$$

Considerando que o calor que está sendo gerado pela reação nos elementos diferenciais do PFR esteja sendo removido pelo fluido de resfriamento, então a equação acima torna-se:

$$\dot{Q}_{tubular} = - \left[(-\Delta H_R)(-r_{H_2}) \frac{\rho_{oleo}}{MW_{oleo}} \right] \quad \text{Eq. 6.31}$$

A taxa de calor a ser removido (calor instantâneo) pelo trocador de calor corresponderá à soma do calor do CSTR, gerado pela reação e parcialmente usado no aquecimento do óleo, conforme equação 6.18, mais o gerado no reator tubular, equação 6.31. A taxa de calor total a ser removida será dada em $\text{kJ}/(\text{s} \cdot \text{m}^3)$.

$$\dot{Q}_{total} = \dot{Q}_{CSTR} + \dot{Q}_{tubular} \quad \text{Eq. 6.32}$$

O calor total removido do reator será determinado pela integração do calor instantâneo até o tempo desejado.

$$Q_{total} = \int_0^t \dot{Q}_{total} dt = \sum \dot{Q}_{total} \Delta t \quad \text{Eq. 6.33}$$

6.1.4 Reator Tubular (PFR) operando em regime permanente – método de diferenças finitas.

Na associação em série do reator de mistura com o tubular, considerou-se inicialmente que o reator tubular estivesse operando em regime transiente em cada intervalo de tempo utilizado. Entretanto, os resultados mostraram que a variação na fração mássica dos componentes, ao longo do PFR para um dado instante de tempo, era muito pequena. Assim, verificou-se a possibilidade de que o regime permanente fosse rapidamente atingido no reator tubular em cada intervalo de tempo. Com essa consideração a equação 2.11 pode ser simplificada, já que a primeira parcela desta equação é nula no regime permanente.

$$\frac{L_{oleo}}{A_t} \frac{\partial C_i}{\partial y} = r_i \quad \text{Eq. 6.34}$$

Usando o método de diferenças finitas explícito (avançado para o tempo e atrasado para posição) e calculando a velocidade da reação no ponto médio, a equação 6.33 tornar-se-á:

$$\frac{L_{oleo}}{A_t} \frac{C_{iy}^{t+1} - C_{iy-1}^{t+1}}{\Delta y} - r_{i,medio} = 0 \quad \text{Eq. 6.35}$$

Substituindo as equações da velocidade da reação para cada componente e isolando a fração mássica do componente no tempo t+1 e na posição y, obtém-se o seguinte conjunto de equações.

$$Ln_j^{t+1} = Ln_{j-1}^{t+1} \frac{\left[\frac{L_{oleo}}{A_t \Delta y} - \frac{K_1}{2} \right]}{\left[\frac{L_{oleo}}{A_t \Delta y} + \frac{K_1}{2} \right]} \quad \text{q. 6.36}$$

$$L_j^{t+1} = \frac{L_{j-1}^{t+1} \left[\frac{L_{oleo}}{A_t \Delta y} - \frac{K_2}{2} \right] + K_1 \frac{Ln_j^{t+1} + Ln_{j-1}^{t+1}}{2}}{\left[\frac{L_{oleo}}{A_t \Delta y} + \frac{K_2}{2} \right]} \quad \text{Eq. 6.37}$$

$$O_j^{t+1} = \frac{O_{j-1}^{t+1} \left[\frac{L_{oleo}}{A_t \Delta y} - \frac{K_3}{2} \right] + K_2 * \frac{L_j^{t+1} + L_{j-1}^{t+1}}{2}}{\left[\frac{L_{oleo}}{A_t \Delta y} + \frac{K_3}{2} \right]} \quad \text{q. 6.38}$$

$$S_j^{t+1} = \frac{K_3 A_t \Delta y}{L_{oleo}} \frac{O_j^{t+1} + O_{j-1}^{t+1}}{2} + S_{j-1}^{t+1} \quad \text{Eq. 6.39}$$

6.1.5 Reator Tubular (PFR) operando em regime permanente – método analítico.

Na associação em série do reator de mistura com o tubular, considerou-se inicialmente que o reator tubular estivesse operando em regime transiente em cada intervalo de tempo utilizado. Supondo que o regime permanente seja rapidamente

atingido pelo reator tubular em cada intervalo de tempo, então a equação 2.11 poderá ser simplificada já que a primeira parcela dessa equação será nula. Essa equação foi resolvida pelo método de diferenças finitas, que era o método em uso para resolver o problema; entretanto, por se tratar de uma equação diferencial linear de primeira ordem, cujo método analítico de resolução é bastante conhecido, resolveu-se eliminar a questão da estabilidade utilizando esse método. A equação diferencial a ser resolvida é a equação 6.33 em conjunto com as equações cinéticas 5.4 a 5.7. Obtém-se, então, o conjunto de equações 6.40 a 6.44.

Nessas equações, $y=0$ é a posição que corresponde à entrada do reator tubular e à saída do reator de mistura. As concentrações dos componentes nessa posição não serão constantes, ou seja, a alimentação do reator tubular estará variando com o tempo de reação no CSTR. Essa solução ainda dependerá dos intervalos de tempo utilizados no reator de mistura.

$$Ln = Ln_{y=0} e^{-\frac{k_1 L_{oleo}}{A_t} y} \quad \text{Eq. 6.40}$$

$$L = \frac{k_1 Ln_{y=0}}{(k_2 - k_1)} \left(e^{-\frac{k_1 L_{oleo}}{A_t} y} - e^{-\frac{k_2 L_{oleo}}{A_t} y} \right) + L_{y=0} e^{-\frac{k_2 L_{oleo}}{A_t} y} \quad \text{Eq. 6.41}$$

$$O = (k_1 k_2 Ln_{y=0}) \left[\frac{e^{-\frac{k_1 L_{oleo}}{A_t} y}}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_1)} - \frac{e^{-\frac{k_2 L_{oleo}}{A_t} y}}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_2)} + \frac{e^{-\frac{k_3 L_{oleo}}{A_t} y}}{(k_3 - k_1)(k_3 - k_2)} \right] \\ + \left[\frac{k_2 L_{y=0}}{(k_3 - k_2)} \left(e^{-\frac{k_2 L_{oleo}}{A_t} y} - e^{-\frac{k_3 L_{oleo}}{A_t} y} \right) \right] + O_{y=0} e^{-\frac{k_3 L_{oleo}}{A_t} y} \quad \text{Eq. 6.42}$$

$$S = Ln_{y=0} + L_{y=0} + O_{y=0} + S_{y=0} - Ln - L - O \quad \text{Eq. 6.43}$$

$$\begin{aligned} -r_{H_2} = & e^{-k_1 t} \left[k_1 Ln_{y=0} + \frac{k_1 k_2 Ln_{y=0}}{(k_2 - k_1)} + \frac{k_1 k_2 k_3 Ln_{y=0}}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_1)} \right] + \\ & + e^{-k_2 t} \left[k_2 L_{y=0} - \frac{k_1 k_2 Ln_{y=0}}{(k_2 - k_1)} - \frac{k_1 k_2 k_3 Ln_{y=0}}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_1)} + \frac{k_3 k_2 L_{y=0}}{(k_3 - k_2)} \right] + \\ & + e^{-k_3 t} \left[k_3 O_{y=0} - \frac{k_3 k_2 L_{y=0}}{(k_3 - k_2)} + \frac{k_1 k_2 k_3 Ln_{y=0}}{(k_3 - k_1)(k_3 - k_2)} \right] \end{aligned} \quad \text{Eq. 6.44}$$

6.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Utilizando as equações 6.2, 6.3 e 6.4, verificou-se qual delas apresentaria convergência de resultados para um maior intervalo de tempo, já que isso reduz o tempo de processamento e as necessidades de recursos computacionais (memória). A figura 6.2 mostra que, para tempos muito pequenos (2 s), todas as três equações são estáveis e convergem para um mesmo resultado, estando elas sobrepostas. Quando esse tempo é aumentado para 100 s, apenas a equação 6.4 apresenta estabilidade. As demais começam a oscilar entre valores positivos, negativos e valores grandes. A equação 6.4 apresenta estabilidade também para intervalos de tempo de 600 s e, portanto, essa forma de equação foi escolhida para descrever o comportamento de todos os componentes. A equação 6.4 utiliza todas as variáveis já conhecidas no tempo $t+1$, e na posição j , ou seja, a variação de fração mássica do componente ao longo do reator tubular e a velocidade da reação são calculadas no tempo $t+1$, e a variação da fração mássica ao longo do tempo é calculada no ponto j , que é o avançado. Nessa análise, utilizou-se a condição operacional com 0,1 % de catalisador e 433 K de temperatura, que é uma das mais lentas e que poderia mostrar melhor os efeitos oscilatórios.

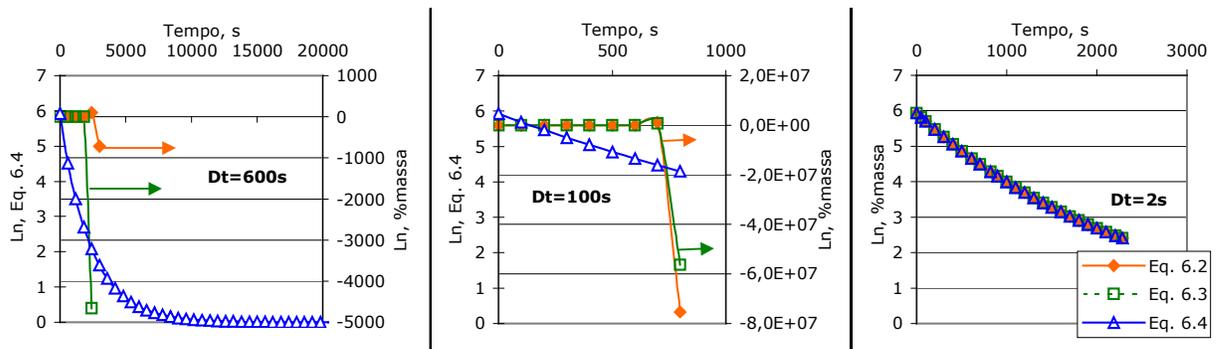


Figura 6.2-Análise da convergência e estabilidade dos três tipos de equações de diferenças.

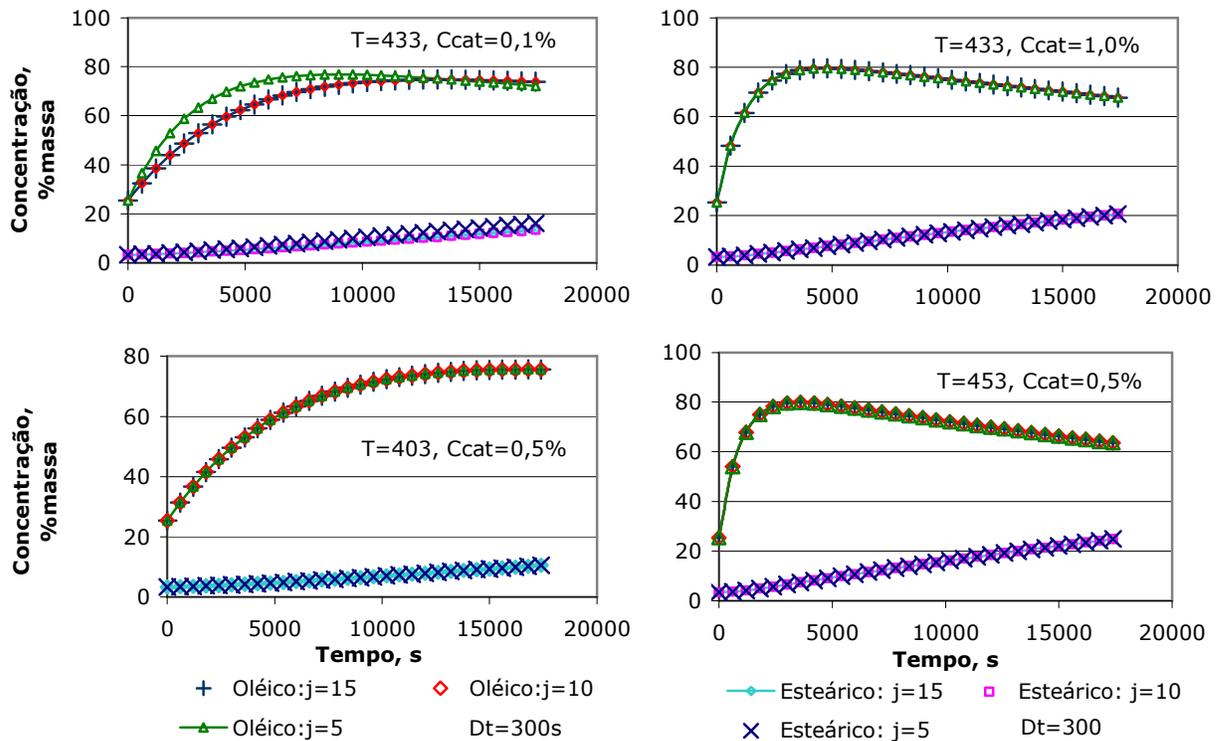


Figura 6.3-Efeito do número de divisões na posição na estabilidade do conjunto de equações do modelo CSTR-PFR.

Com as equações da conservação da massa, obtidas para o CSTR e para o reator tubular operando em regime transiente (itens 6.1.2.1 e 6.1.3.1), procedeu-se, inicialmente, à verificação da estabilidade do conjunto de equações e à definição dos intervalos de tempo e posição mais adequados. A figura 6.3 mostra o efeito do

aumento no número de divisões (j) no comprimento de reator tubular na estabilidade das equações para algumas das condições operacionais usadas. Observa-se que, para mais de 10 divisões, não há diferenças entre as curvas e que, para 5 divisões, ocorre uma pequena variação na curvatura para o ácido oléico na condição de fração mássica de catalisador mais baixa. Na figura 6.4, verifica-se a estabilidade do conjunto de equações quando o intervalo de tempo é aumentado. Verifica-se que as respostas são idênticas quando se trabalha na faixa de 60 a 600 s e que, para 1800 s, começam a surgir flutuações e um afastamento das respostas anteriores. Essa análise foi realizada em todas as condições experimentais testadas por Valverde (1996), a fim de garantir sua utilização posterior.

Considerando como ideais a condição de 10 divisões para o comprimento do reator tubular e 600 s para o intervalo de tempo, procedeu-se à análise das concentrações dos componentes nos reatores. A figura 6.5 mostra o perfil de concentrações de todos os ácidos para a entrada ($y=0$) e saída ($y=Y=4,5$ m) do reator PFR, para as condições de alta e baixa temperatura e alta e baixa fração mássica de catalisador. Observa-se que não há a menor variação na fração mássica dos componentes, isto é, não há reação significativa no reator tubular. Esse fato pode ser comprovado na figura 6.6, onde são apresentadas as curvas de fração mássica ao longo do reator tubular para um instante de tempo pequeno (1200 s) e para um instante de tempo bastante grande (12000 s).

Considerando que o reator tubular atinja o regime permanente para cada instante de tempo, então devem-se resolver os conjuntos de equações 6.6 a 6.9 e 6.35 a 6.38 por diferenças finitas. Observa-se que, praticamente, não há variação na fração mássica dos componentes, quando o reator tubular opera em regime permanente ou transiente. Nota-se uma pequena diminuição na fração mássica de oléico e aumento na de linoléico do regime permanente em relação ao transiente, quando as condições de operação são mais severas, isto é, na temperatura de 453

K e para 1 % de catalisador, conforme se pode visualizar na figura 6.7.

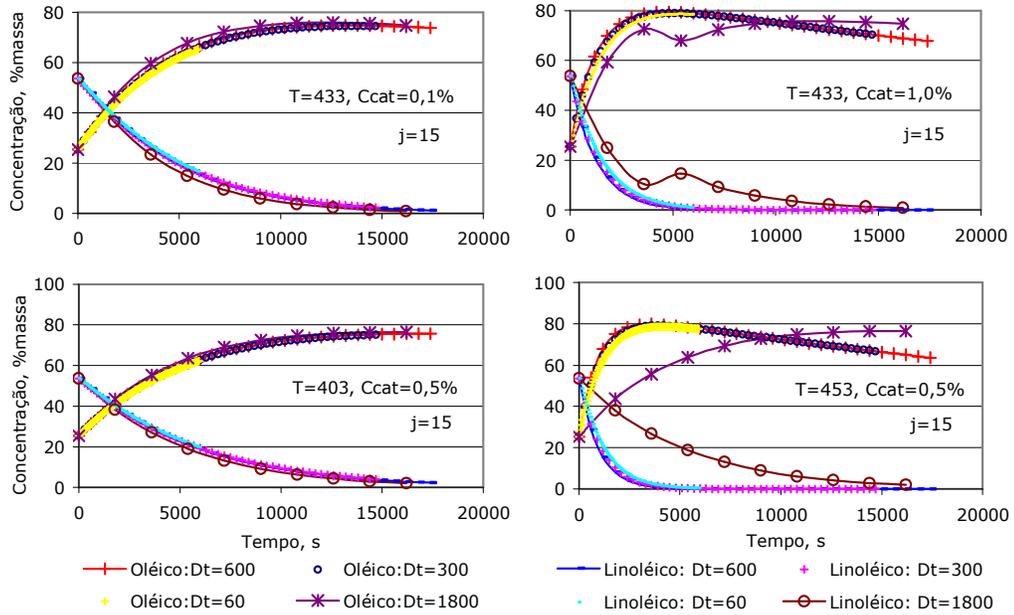


Figura 6.4-Efeito do intervalo de tempo na estabilidade do conjunto de equações do modelo CSTR-PFR.

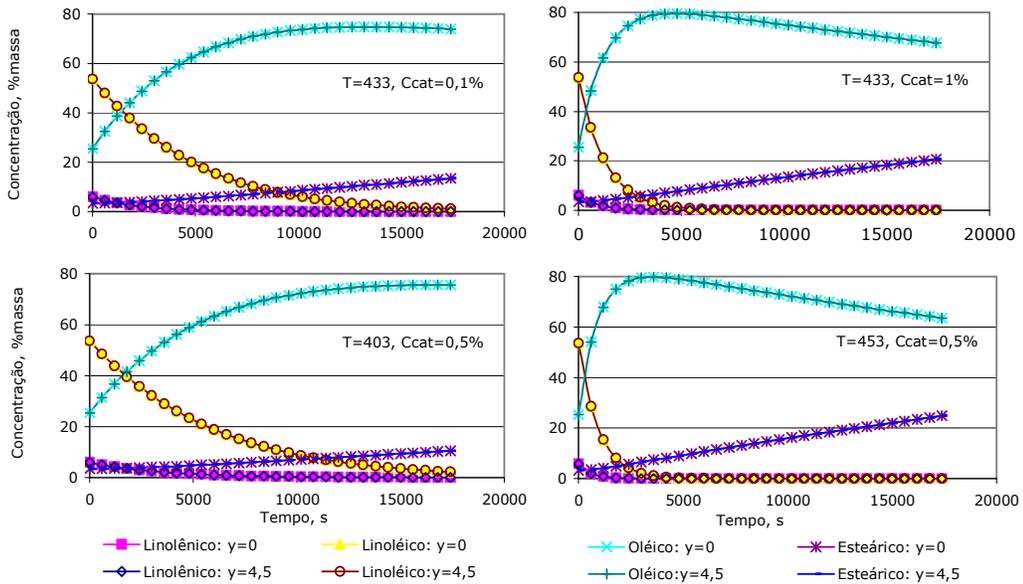


Figura 6.5-Variação da fração mássica dos componentes da reação na entrada e na saída do reator tubular, utilizando 15 divisões para a posição e 600 s para o intervalo de tempo.

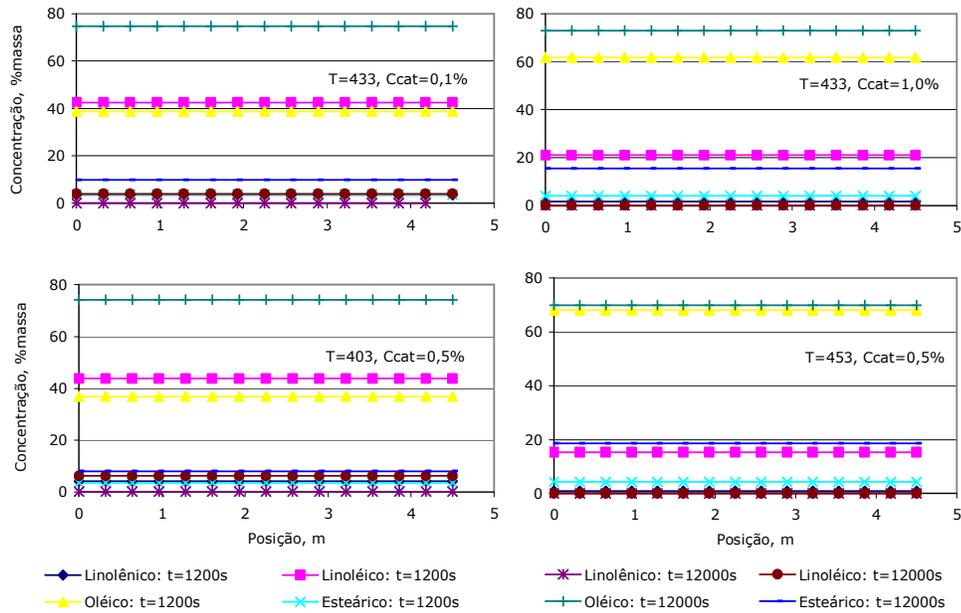


Figura 6.6-Varição da fração mássica dos componentes ao longo do reator tubular utilizando 15 divisões na posição e intervalo de 600 s para o tempo.

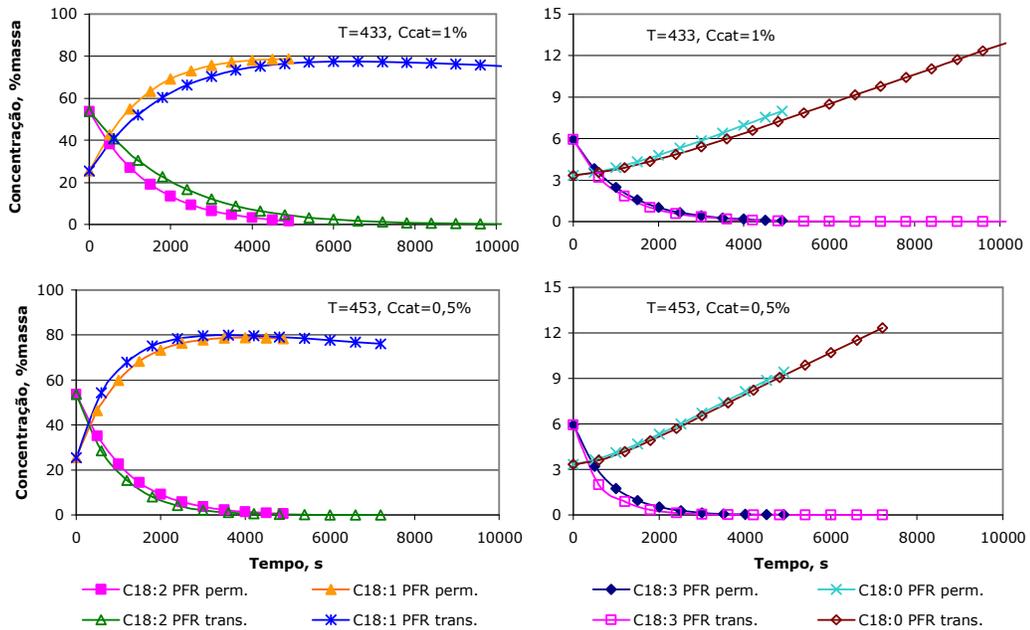


Figura 6.7-Comparação das concentrações dos componentes quando o reator tubular opera em regime transiente ou permanente utilizando a solução por diferenças finitas (MDF) com 15 divisões na posição e intervalo de tempo de 600 s.

A figura 6.8 mostra os perfis de fração mássica dos componentes quando se utiliza o reator tubular em regime permanente e se empregam os métodos de diferenças finitas e analítico na resolução das equações. Observa-se pela figura 6.8 que não há a menor diferença entre os dois métodos empregados. É claro que o método por diferenças finitas sempre requer a verificação da estabilidade e convergência das respostas para diferentes intervalos de tempo e de comprimento. Assim, passou-se a utilizar apenas as equações do método analítico.

Uma análise dos perfis de fração mássica dos componentes dentro do reator tubular em regime permanente mostra um discreto aumento na fração mássica dos reagentes, próximo à entrada do PFR, conforme apresenta a figura 6.9. Um reator tubular operando sozinho, em regime permanente, com concentração constante na alimentação, apresenta uma redução na concentração dos reagentes à medida que estes escoam pelo reator. Este caso, entretanto, pode ser explicado pela contínua alimentação de reagentes em frações sempre inferiores às do instante anterior. Ou seja, a presença do CSTR faz com que a fração mássica de entrada do reator tubular seja sempre menor para cada instante de tempo, de forma que a fração mássica, num ponto adiante, ainda seria um pouco mais alta.

Com base nos aspectos já comentados, pode-se afirmar que a associação CSTR em série com PFR pode ser adequadamente descrita com o reator PFR operando em regime permanente. A figura 6.10 mostra esse modelo sem o tempo de indução, com o tempo de indução e os dados experimentais de Valverde (1996) para fins de comparação. Na figura 6.10, são apresentadas apenas as condições operacionais usadas por Valverde (1996) e que estão dentro da faixa de utilização do modelo Chen et al. (1981). Observa-se uma melhora bastante significativa quando se utiliza o tempo de indução na correção desse modelo.

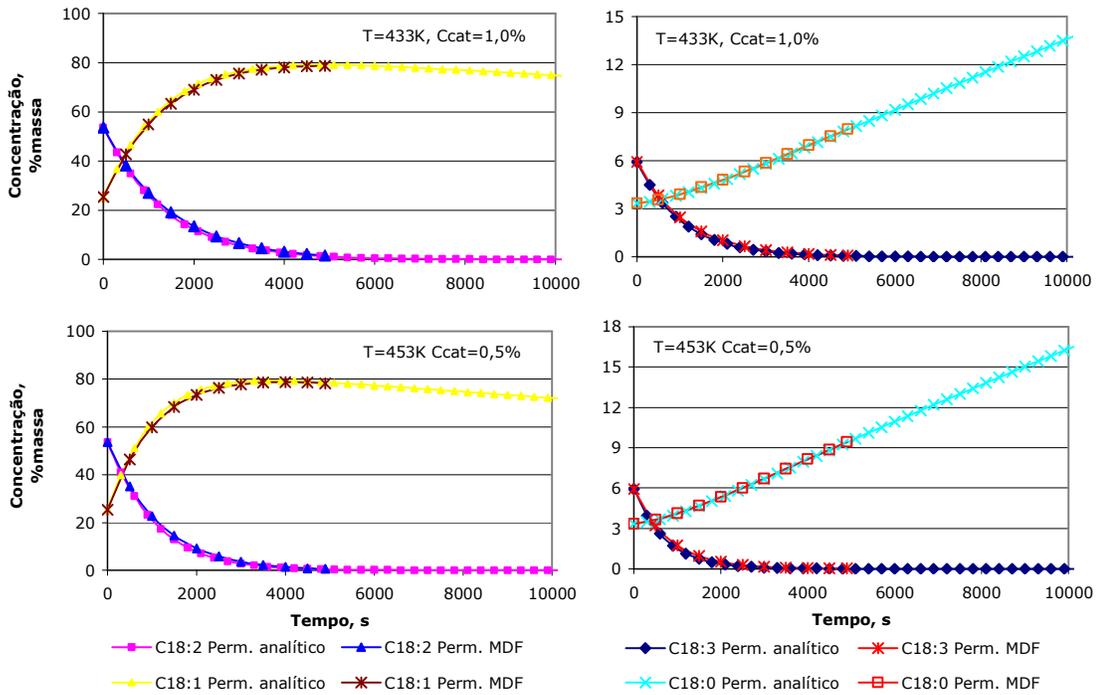


Figura 6.8-Comparação entre o método analítico e por diferenças finitas na resolução do conjunto de equações para o reator tubular.

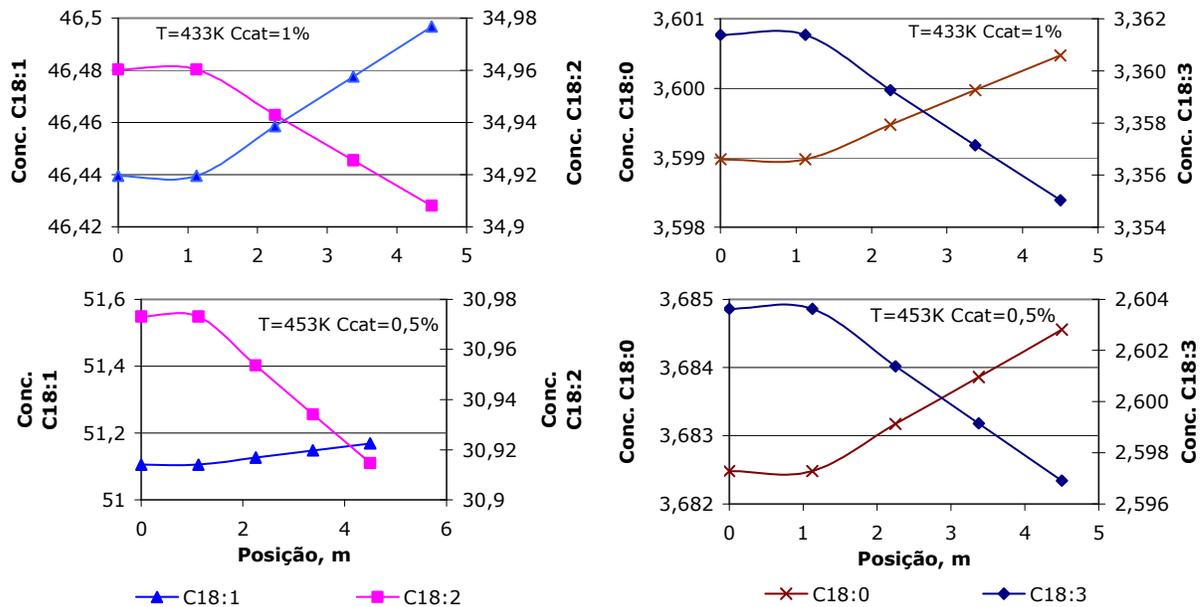


Figura 6.9-Perfis de fração mássica para os componentes da reação ao longo do PFR, em regime permanente, usando o método analítico para um tempo de reação de 600 s.

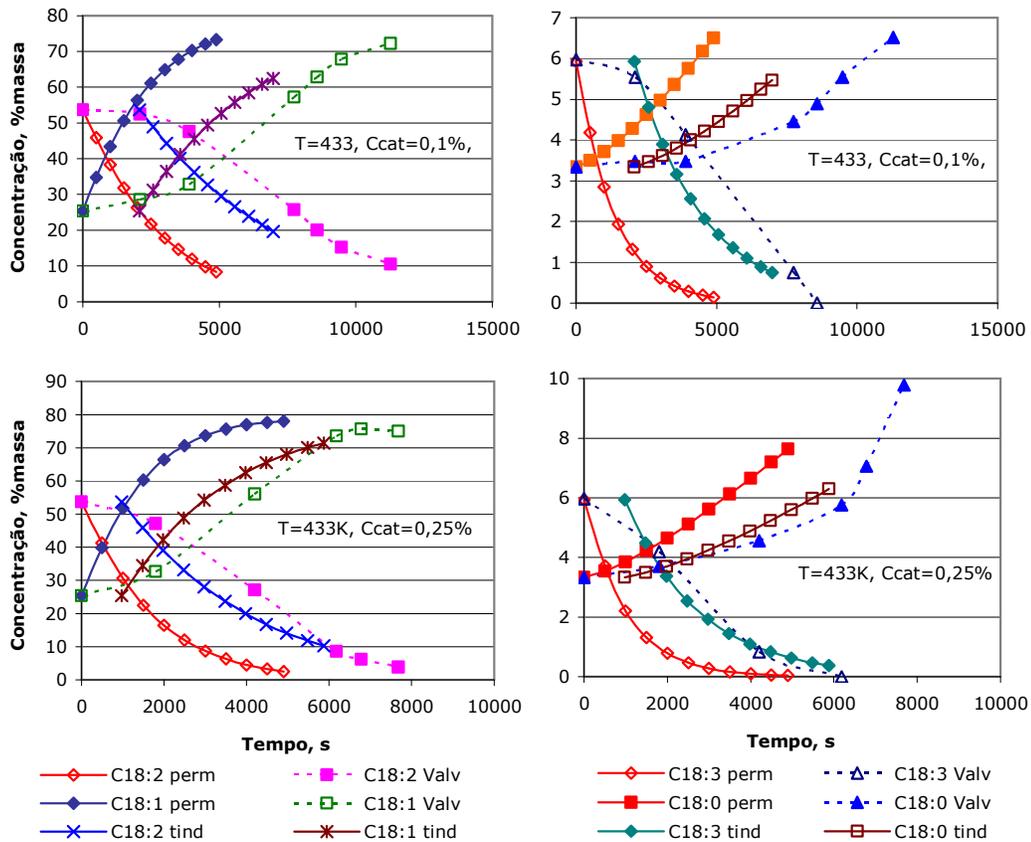


Figura 6.10- Perfis de fração mássica CSTR-PFR permanente com e sem tempo de indução e dados experimentais de Valverde (1996).

A análise estatística mostra que, sem o tempo de indução, o coeficiente de correlação entre os dados de Valverde (1996) e os do modelo CSTR em série com o PFR varia de 0,79 a 0,91, e o coeficiente de determinação de 0,6 e 0,84 para os componentes individuais, conforme a tabela 6.2. Se forem considerados todos os componentes, então R se eleva para 0,946 e R^2 , para 0,896. Esses valores são bem melhores com o uso do tempo de indução, conforme mostra a tabela 6.3. Para os componentes da reação, o coeficiente de correlação varia de 0,82 a 0,97, e o de determinação, de 0,67 a 0,94. Observa-se que o ajuste do modelo não é bom para o ácido esteárico, permanecendo este com um coeficiente ainda muito baixo. Para todos os componentes simultaneamente, a correlação R sobe para 0,987, e o R^2 , para 0,97. Isso significa que há uma relação linear entre os dados experimentais e

o modelo CSTR-PFR em série com tempo de indução. Pode-se afirmar ainda que o modelo consegue explicar 97 % dos dados experimentais.

Tabela 6.2- Estatística de regressão para cada componente na associação entre CSTR e PFR com o PFR operando em regime permanente, sem tempo de indução.

	C18:3	C18:2	C18:1	C18:0	Todos
R	0,856	0,914	0,906	0,789	0,946
R-Quadrado	0,733	0,836	0,820	0,622	0,896
Erro padrão	1,290	7,675	8,090	1,388	8,801
Observações	9	13	13	13	48

Tabela 6.3- Estatística de regressão para cada componente na associação entre CSTR e PFR com o PFR operando em regime permanente, com tempo de indução.

	C18:3	C18:2	C18:1	C18:0	Todos
R	0,964	0,970	0,966	0,819	0,987
R-Quadrado	0,929	0,940	0,934	0,671	0,974
Erro padrão	0,618	4,192	4,499	1,013	4,301
Observações	7	11	11	11	40

Nota: Temperatura de 433 K ; 0,1 e 0,25 % catalisador.

As figuras 6.11 e 6.12 mostram a linha de ajuste e os resíduos para o modelo sem a correção do tempo de indução e com essa correção. Verifica-se que a linha de ajuste para o modelo com tempo de indução é quase perfeita. Observa-se também uma boa dispersão dos resíduos, fato que comprova a aceitação do modelo proposto. Dessa forma, esse modelo pode ser usado para descrever a hidrogenação de óleos vegetais em um reator do tipo *loop*.

Uma vez que o modelo mostrou-se adequado à descrição dos dados da hidrogenação obtidos por Valverde (1996) na faixa de utilização da cinética proposta por Chen et al. (1981), buscou-se verificar se essa validade poderia ser estendida para as demais condições utilizadas por Valverde (1996). As tabelas 6.4 e 6.5 mostram a análise de regressão para as demais condições empregadas por

Valverde (1996), respectivamente, sem e com a correção do tempo de indução. Sem o tempo de indução, verifica-se que todos os coeficientes R e R^2 situam-se nas faixas de 0,91 a 0,96 e entre 0,83 e 0,92, exceto para a temperatura de 403 K e 0,5 % de catalisador, conforme já ocorreu no reator batelada. Utilizando o tempo de indução, os coeficientes R e R^2 oscilaram em torno de 0,97 e 0,94, indicando uma boa correlação dos dados mesmo fora da faixa de obtenção do modelo cinético, apesar de serem inferiores àqueles obtidos dentro das faixas experimentais dos autores. Esses valores indicam que há uma boa correlação entre os dados experimentais e o modelo mesmo fora das faixas operacionais da cinética proposta por Chen et al. (1981).

Tabela 6.4- Estatística de regressão para as condições fora das faixas operacionais da cinética de Chen et al. (1981), com o PFR operando em regime permanente, sem tempo de indução.

	433 K; 0,5 %	433 K; 1 %	403 K; 0,5 %	453 K; 0,5 %	Todas
R	0,963	0,936	0,713	0,942	0,910
R-Quadrado	0,928	0,875	0,509	0,887	0,829
Erro padrão	8,637	10,674	19,679	10,549	11,646
Observações	17	19	24	20	129

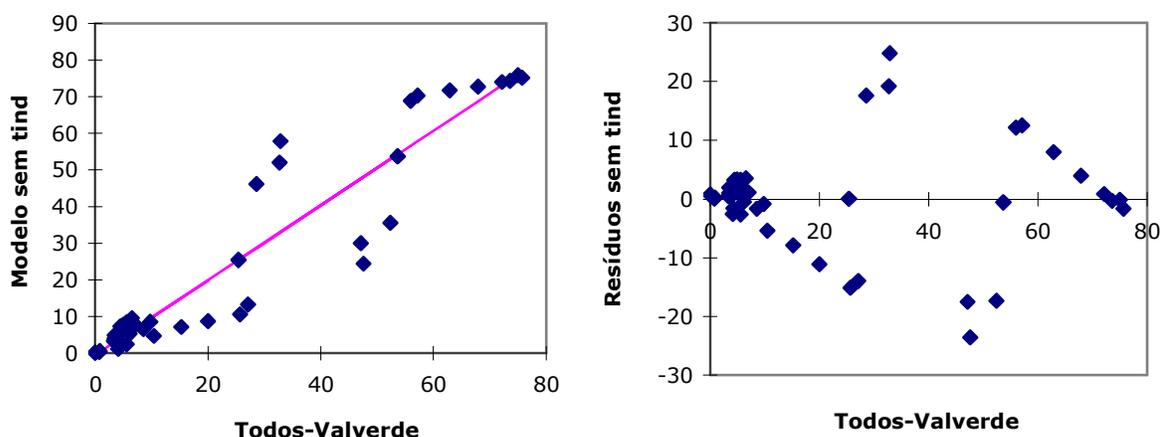


Figura 6.11- Linha de ajuste, à esquerda, e, à direita, a distribuição dos resíduos para a associação entre CSTR e PFR sem tempo de indução.

Nota: PFR operando em regime permanente, solução analítica usando todos os componentes e as condições operacionais de 0,1 e 0,25 % e 433 K.

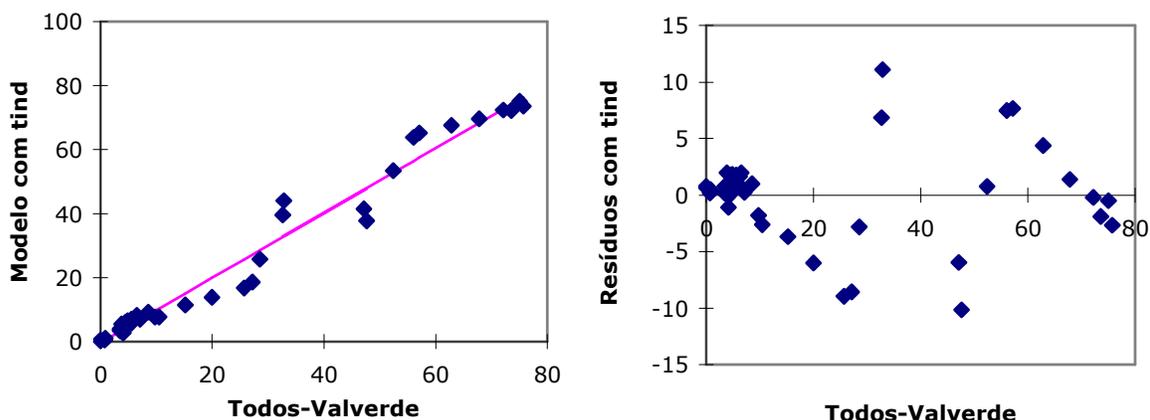


Figura 6.12-Linha de ajuste, à esquerda, e, à direita, a distribuição dos resíduos com tempo de indução.

Nota: PFR permanente, solução analítica, $C_{cat}=0,1$ e $0,25\%$, $T=433\text{ K}$.

As figuras 6.13 e 6.14 mostram as linhas de ajuste entre os dados de Valverde (1996) e os do modelo fora da faixa do modelo cinético, bem como a distribuição dos resíduos obtidos nesses dois casos. Considera-se que o ajuste dos dados é bastante bom mesmo fora da faixa de determinação da cinética quando se utiliza o tempo de indução, conforme visualização da figura 6.14.

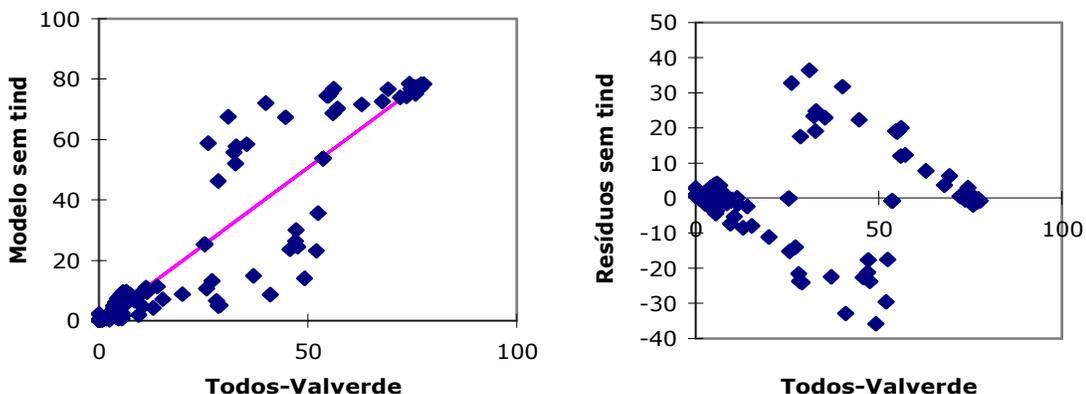


Figura 6.13- Linha de ajuste, à esquerda, e a distribuição dos resíduos, à direita, sem tempo de indução.

Nota: PFR permanente, solução analítica com todas as condições utilizadas por Valverde.

Tabela 6.5- Estatística de regressão para as condições operacionais fora da faixa da cinética de Chen et al. (1981), com o PFR em regime permanente, com tempo de indução.

	433 K; 0,5 %	433 K; 1 %	403 K; 0,5 %	453 K; 0,5 %	Todas
R	0,967	0,965	0,973	0,967	0,971
R-Quadrado	0,935	0,930	0,947	0,935	0,944
Erro padrão	8,603	8,317	5,439	9,502	6,645
Observações	14	15	16	12	102

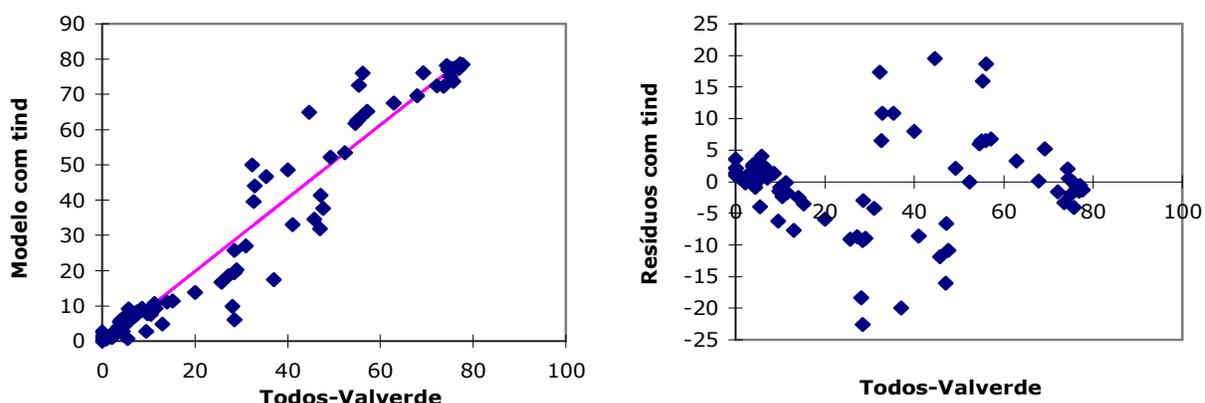


Figura 6.14- Linha de ajuste, à esquerda, e, à direita, a distribuição dos resíduos considerando o tempo de indução.

Nota: PFR operando em regime permanente e solução pelo método analítico quando todas as condições operacionais utilizadas por Valverde (1996) são empregadas.

A figura 6.15 mostra as curvas de fração mássica dos componentes em função do tempo para os dados experimentais de Valverde (1996), os dados do modelo sem o tempo de indução e com o tempo de indução para as demais condições operacionais usadas por Valverde (1996) e que estão fora da faixa do modelo cinético de Chen et al. (1981).

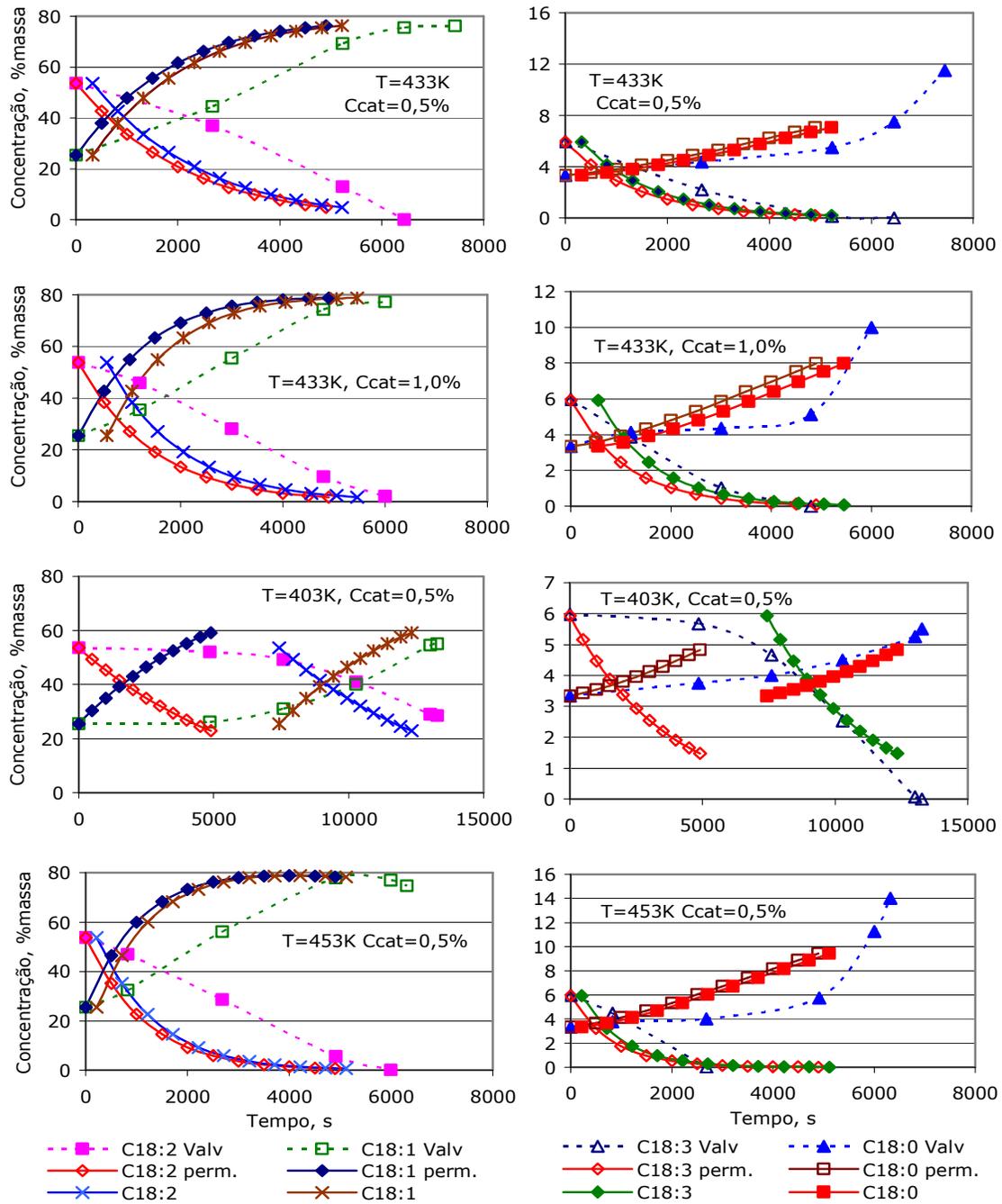


Figura 6.15- Perfis de fração mássica dos componentes em função do tempo considerando o tempo de indução para as demais condições operacionais usadas por Valverde (1996).

A tabela 6.6 mostra a estatística de regressão entre o índice de iodo obtido

por Valverde (1996) e o modelo CSTR em série com PFR, com e sem o tempo de indução. Pode-se observar que, sem o tempo de indução e para as condições de Chen et al. (1981), os coeficientes são melhores do que para as demais condições; esse fato é normalmente esperado. Considerando o tempo de indução, os coeficientes R e R^2 elevam-se, mas, na faixa operacional de Chen et al. (1981), eles são de 0,92 e 0,96. O coeficiente de correlação eleva-se para 0,977, e o de determinação cai para 0,849 para as demais condições utilizadas por Valverde (1996). Os erros também sofrem uma redução quando se inclui o tempo de indução no modelo e aumentam sempre que se amplia a faixa e utilização da cinética de Chen et al. (1981). A figura 6.16 mostra as linhas de ajuste e os resíduos para as condições operacionais propostas por Chen et al. (1981) e para as demais condições utilizadas por Valverde (1996).

Tabela 6.6- Análise de regressão para o índice de iodo do modelo com tempo de indução para a faixa de validade da cinética de Chen et al. (1981) e para as demais condições.

	Sem tempo de indução		Com tempo de indução	
	II (0,1 e 0,25 %)	II demais	II (0,1 e 0,25 %)	II demais
R	0,920	0,837	0,922	0,977
R-Quadrado	0,846	0,701	0,955	0,849
Erro padrão	9,106	13,518	4,470	7,745
Observações	13	22	10	17

Considerando a viabilidade do modelo CSTR em série com o reator tubular para descrever a hidrogenação de óleos em um reator tipo *loop*, pode-se avaliar a velocidade de consumo do hidrogênio por meio da equação 6.24, cuja solução é apresentada, à esquerda, na figura 6.17. Observa-se que, quanto maior a temperatura, maior a velocidade da reação nos instantes iniciais; entretanto, à medida que os reagentes são consumidos, essa velocidade cai, chegando a ser inferior à curva de 433 K após 1200 s e inferior à curva de 403 K após 2100 s. Fato semelhante ocorre em relação ao aumento na quantidade de catalisador. Ou seja,

com 1 % de catalisador, a velocidade da reação é superior às demais para os 1500 s iniciais; após esse tempo, ela passa a ser inferior devido à redução acentuada na fração mássica dos reagentes.

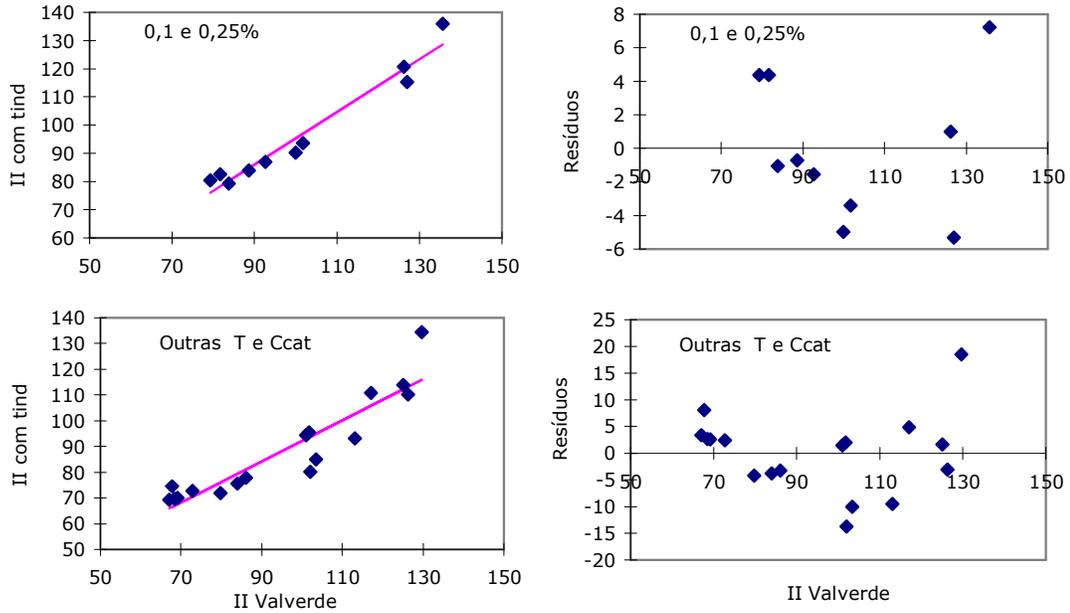


Figura 6.16- Acima, linha de ajuste e resíduos para as condições operacionais propostas por Chen et al. (1981) e, abaixo, para as demais condições utilizadas por Valverde (1996).

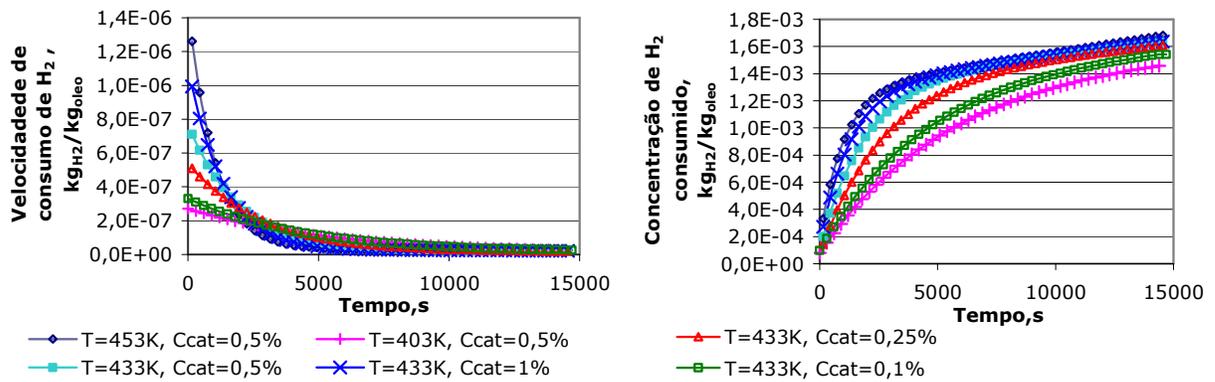


Figura 6.17- À esquerda, velocidade da reação para o hidrogênio usando o modelo e, à direita, a concentração de hidrogênio consumido pela reação em função do tempo.

A concentração de hidrogênio consumida em cada instante de tempo foi avaliada pela equação 6.27 e é apresentada na figura 6.17, à direita. Observa-se, nesta figura, que, quanto maior for a temperatura, maior será a quantidade de hidrogênio consumido em função do tempo, isso porque a temperatura acelera a reação e, portanto, o consumo de hidrogênio. O mesmo fato é observado com o aumento na fração mássica de catalisador. Com o aumento do tempo, todas as curvas tendem a um valor constante que corresponde à quantidade de hidrogênio consumido quando a reação estiver completa. Após 15000 s (4,2 h), esse valor seria de, aproximadamente, $1,7 \cdot 10^{-3} \text{ kg}_{\text{H}_2}/\text{kg}_{\text{óleo}}$.

A taxa de calor a ser removida da associação CSTR-PFR, em cada instante de tempo, a fim de mantê-la operando com temperatura, aproximadamente, constante foi analisada em duas etapas. Essa taxa de calor também é chamada de calor instantâneo. A primeira etapa corresponde à taxa de calor gerado pela reação dentro do CSTR, que foi considerado adiabático. Dessa forma, há um acréscimo de temperatura na saída do CSTR, para cada instante de tempo. Esse acréscimo foi determinado pela equação 6.17 e depende da taxa de reação que ocorreu no intervalo de tempo e do calor liberado por ela. O calor gerado no CSTR foi determinado pela equação 6.18, que corresponde ao calor sensível a ser removido do óleo para resfriá-lo desde a temperatura de saída até a temperatura operacional. A segunda parcela corresponde ao calor gerado apenas no PFR e que também deverá ser removido no trocador de calor e é calculado pela equação 6.31. Como visto anteriormente, a fração mássica dos componentes variou pouco ao longo do tubo; assim, o calor gerado no tubo pode ser determinado pela soma dos calores gerados para cada elemento do tubo ou o calor gerado usando a fração mássica média dos componentes entre a entrada e a saída do tubo.

A figura 6.18 mostra os perfis de temperatura em função do tempo na saída do reator CSTR para três condições de temperatura, à esquerda, e para quatro concentrações de catalisador, à direita. Por conveniência, foram utilizadas as

mesmas temperaturas utilizadas por Valverde (1996), ou seja, um valor baixo (130 °C), um intermediário (160 °C) e um alto (180 °C). Observa-se uma elevação da temperatura para os instantes iniciais ($t < 200$ s), que se reduz à medida que o tempo de reação aumenta. Uma análise da equação 6.17 nos mostra que esta elevação decorre da primeira parcela da equação de diferenças finitas, isto é, do termo de temperatura no tempo anterior $T(w+1,0)$. Quando o intervalo de tempo (Δt) é reduzido verifica-se, que o tempo de máxima temperatura se reduz gradativamente, conforme tabela 6.7. Essa redução é mais significativa quanto maior a temperatura operacional. Pode-se concluir então que essa elevação não é real, mas um erro do método de diferenças finitas, já que se assumiu que um diferencial de tempo ou de temperatura (dt ou dT) pudessem ser calculados como um ΔT ou como Δt .

Tabela 6.7- Relação entre o tempo de máxima temperatura na saída do CSTR e o intervalo de tempo usado na solução por diferenças finitas.

Δt , s	Tempo ótimo, s		
	403 K	433 K	453 K
300	300,0	300,0	<300,0
20	140	80	60
2	50	28	18
0,5	24	13	10

A figura 6.19, à esquerda, mostra taxa de calor removido do CSTR para cada instante de tempo. Observa-se também o efeito do acréscimo na taxa para os instantes iniciais, conforme detalha a figura 6.19, à direita. Esse efeito decorre da elevação de temperatura na saída do CSTR para esses instantes, já que a equação 6.18 usa essa temperatura no cálculo do calor. À medida que a temperatura reduz, ocorre também a redução do calor. Dessa forma, conclui-se que esse efeito é apenas um erro do método matemático escolhido e que tanto a temperatura quanto a taxa de calor instantâneo deveriam reduzir continuamente com o aumento do tempo. Como já citado no capítulo 5, quanto maior a temperatura operacional,

maiores serão as taxas iniciais de remoção do calor; o mesmo pode ser dito em relação a altas concentrações de catalisador.

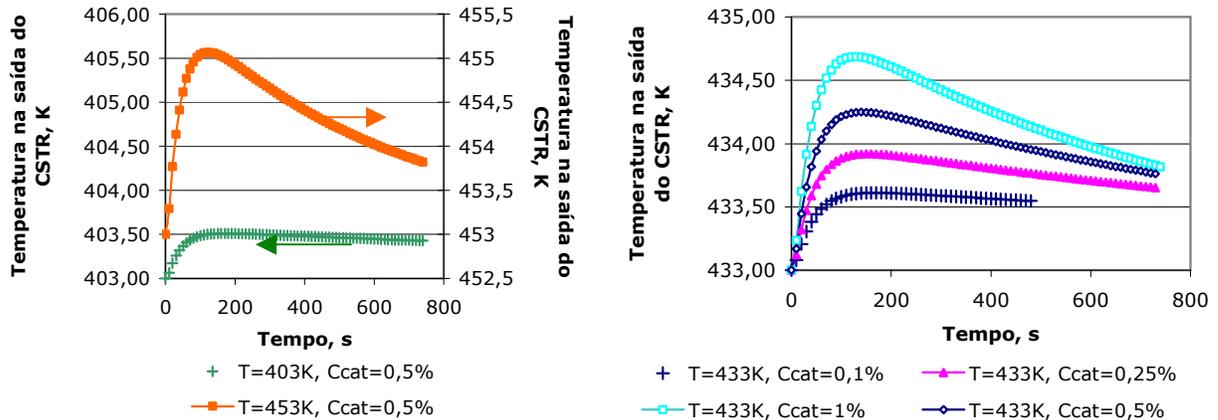


Figura 6.18- Perfis de temperatura na saída do reator de mistura para os instantes iniciais.

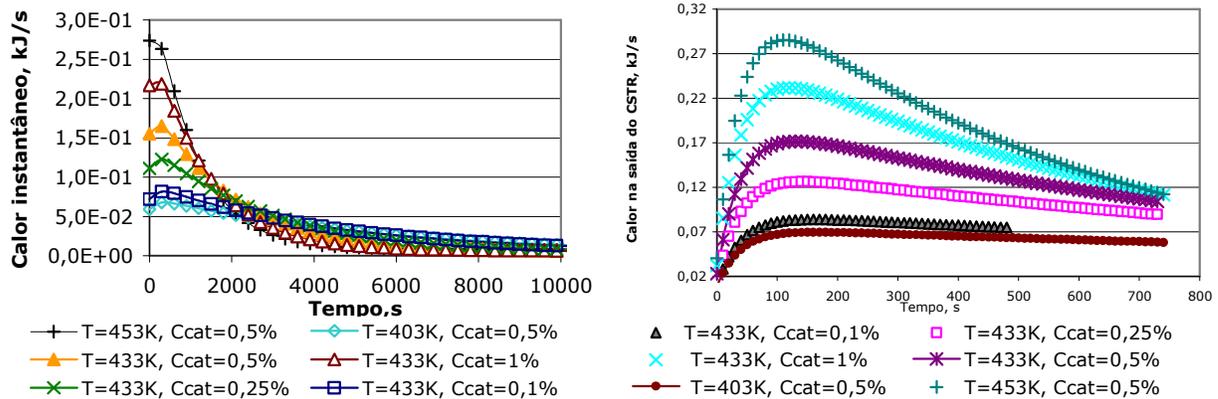


Figura 6.19- À esquerda, calor instantâneo gerado pela reação no reator de mistura usando o modelo, e uma ampliação deste para os instantes iniciais, à direita.

A figura 6.20, à esquerda, mostra a taxa de calor gerado no PFR em função do tempo. Dividindo o calor gerado no CSTR pelo do PFR, observa-se um valor quase constante de 11,5 para todas as condições operacionais usadas. Sabendo que o volume de óleo no tanque é de 5,65·L e que o do tubo é de 0,5 L, verifica-se que a relação entre os dois é de 11,3. Essa é aproximadamente a mesma obtida com a taxa de calor. A figura 6.20, à direita, mostra o calor total a ser removido em

função do tempo para o reator *loop* em diferentes condições operacionais.

A figura 6.21, à esquerda, mostra a variação do calor específico durante a reação para diferentes temperaturas. Observa-se um aumento rápido para os instantes iniciais e uma tendência a estabilização após cerca de 5000 s. Verifica-se, entretanto, que esse aumento rápido não é muito expressivo pois a variação máxima é de 0,05 kJ/(kg·K). A figura 6.21, à direita, mostra o efeito do aumento na fração mássica de catalisador no calor específico do óleo. Verifica-se que o aumento dessa fração mássica provoca um aumento mais acentuado no calor específico e uma tendência a um valor constante, que seria o da mistura totalmente saturada, em torno de 2,295 kJ/(kg·K).

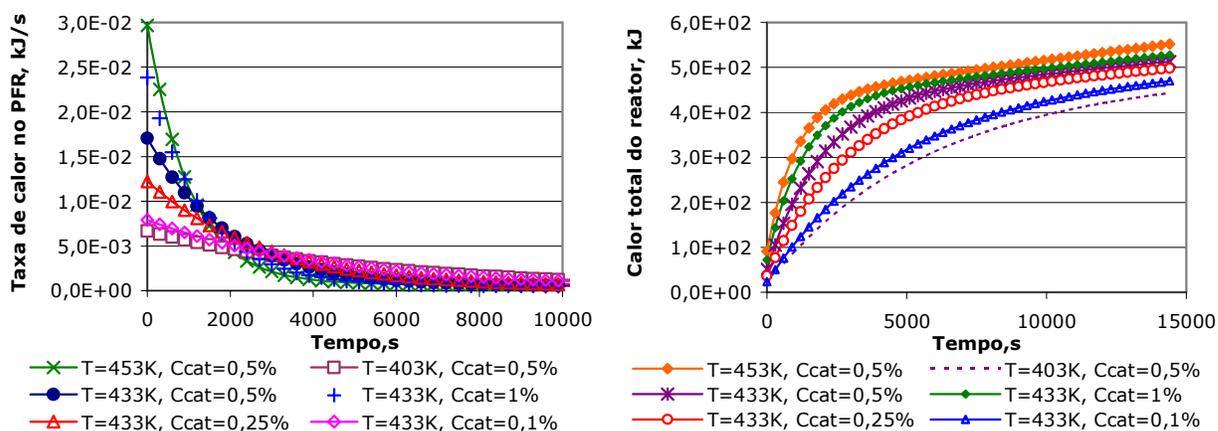


Figura 6.20- À esquerda, taxa de calor total removido no PFR em função do tempo e, à direita, o calor total removido do hidrogenador.

A figura 6.22 mostra a variação da massa específica do óleo durante a hidrogenação para diferentes temperaturas, à esquerda, e para diferentes concentrações de catalisador, à direita. Observa-se que o efeito da temperatura é bem mais acentuado do que o da composição da mistura na massa específica ao longo da reação. Esta última variação situa-se entre 4 e 6 kg/m³. Quanto maior a temperatura, menor a massa específica do óleo. Quanto maior a fração mássica de catalisador, mais veloz a reação e, portanto, mais acentuada será a queda na

massa específica. Todas as curvas tendem a um valor constante que corresponde à massa específica do óleo totalmente hidrogenado, cerca de 790 kg/m³.

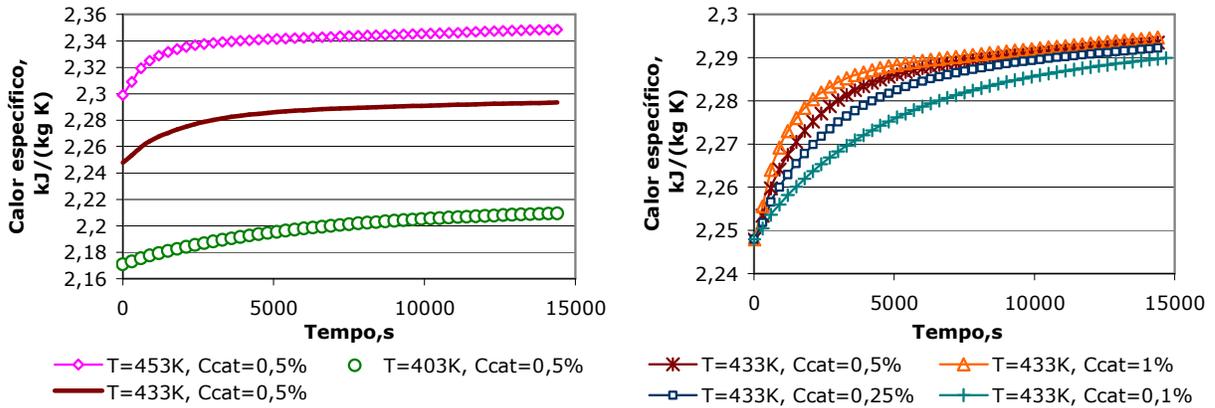


Figura 6.21- À esquerda, variação do calor específico em função da temperatura e, à direita, para diferentes concentrações de catalisador.

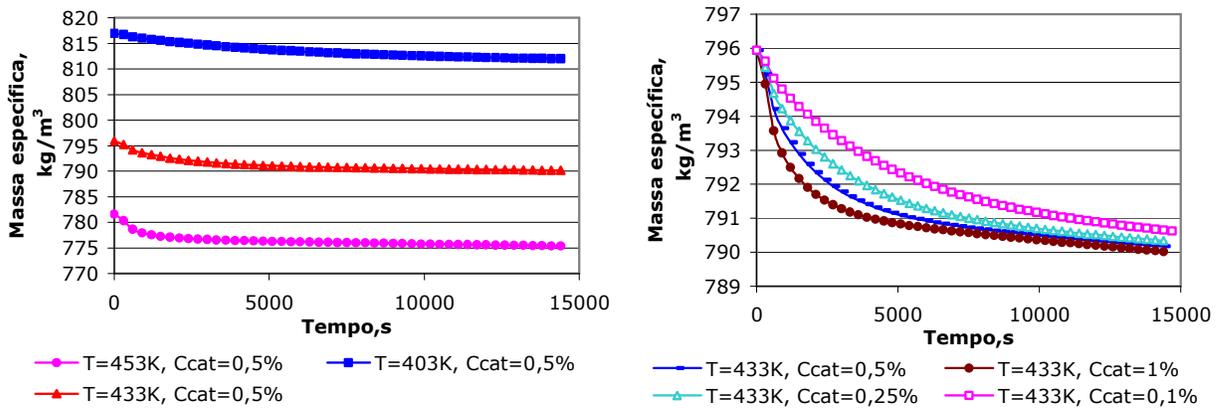


Figura 6.22- À esquerda variação da massa específica em função da temperatura e, à direita, para diferentes concentrações de catalisador.

A figura 6.23 mostra que tanto a massa específica quanto o calor específico variam linearmente com o índice de iodo, ou seja, com a composição do óleo para diferentes temperaturas. Como já citado anteriormente, essa variação é pequena.

A figura 6.24 mostra a variação da massa molar do óleo durante a

hidrogenação em função do tempo de reação e do índice de iodo. Observa-se que o aumento da massa molar com o tempo é mais acentuado à medida que a temperatura aumenta e à medida que a fração mássica de catalisador aumenta. Como era de esperar, à medida que o tempo aumenta, o índice de iodo reduz e a massa molar aumenta pela adição das moléculas de hidrogênio às de triacilglicerídios e é independente da condição operacional.

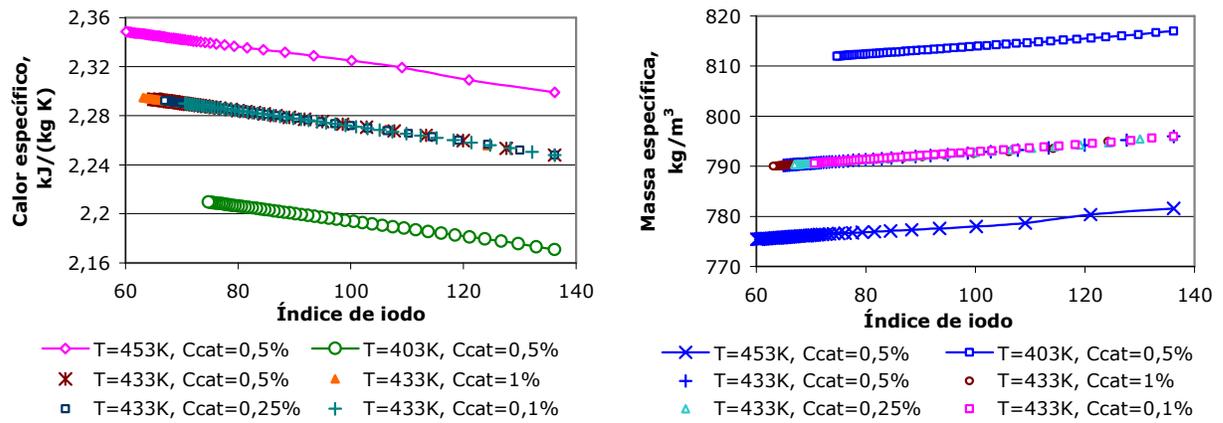


Figura 6.23- Variação do calor específico, à esquerda, e da massa específica, à direita, em função do índice de iodo para diferentes temperaturas.

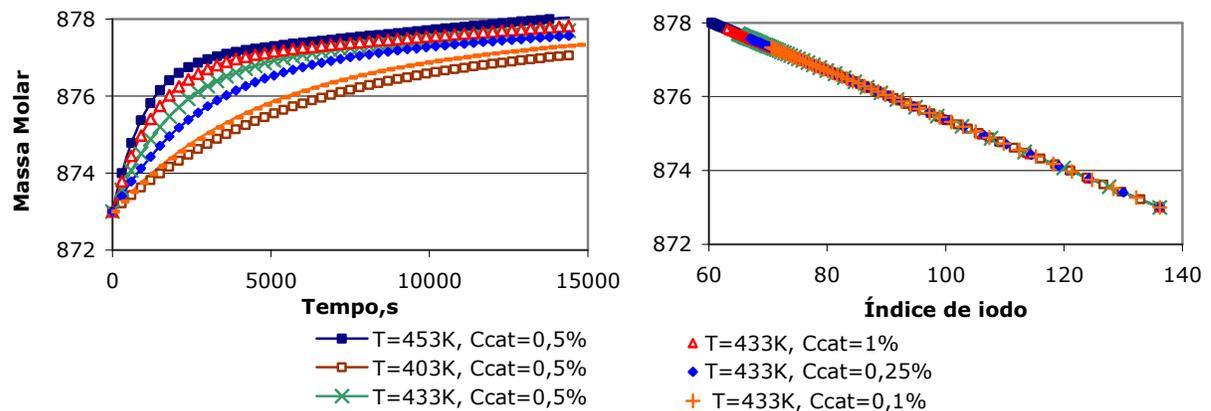


Figura 6.24- Variação da massa molar em função do tempo e do índice de iodo.

6.3 CONCLUSÕES

A melhor forma de escrever as equações diferenciais de conservação da massa, utilizadas nesse modelo para o PFR, consiste em utilizar a fórmula avançada para a derivada do tempo, no ponto j (mais recente), a fórmula atrasada para a derivada da posição, no tempo t (menos recente), e a taxa da reação no ponto médio em relação a posição e no tempo mais avançado.

Com a equação de diferenças finitas escolhida, foi possível usar intervalos de tempo tão grandes quanto 600 s e cinco ou mais divisões para a posição axial no reator tubular. Com esses valores, obteve-se convergência e estabilidade na resolução das equações, com poucos recursos computacionais e baixo tempo de processamento.

Não há diferenças significativas quando se considera o reator tubular operando em regime transiente ou permanente. Apenas para a temperatura mais alta (453 K) e para a maior fração mássica de catalisador (1 %) é que ocorreu uma pequena variação, mas pouco expressiva.

O método analítico e o método de diferenças finitas apresentaram os mesmos resultados quando aplicados ao reator tubular, indicando que os intervalos de tempo e divisões do PFR estavam adequados.

A análise estatística mostrou que o modelo de reator CSTR associado em série com um PFR e com a cinética proposta por Chen et al. (1981) é capaz de descrever a hidrogenação de óleo de soja em um reator do tipo *loop*. Deve-se observar a necessidade de incluir no modelo o tempo de indução sempre que o catalisador utilizado tiver sido armazenado por muito tempo. Em todas as situações, a correção do modelo com o tempo de indução apresentou melhoras

muito significativas.

A variação da fração mássica dos componentes da reação dentro do reator tubular foi mínima.

A variação das propriedades do óleo com a reação são muito pequenas, mas são expressivas com a temperatura. Dessa forma, é possível considerar propriedades constantes iguais à média.

7 MODELO 3: ASSOCIAÇÃO DE UM CSTR MAIOR COM UMA SÉRIE DE CSTR'S MENORES

7.1 DESCRIÇÃO DA ASSOCIAÇÃO

O tanque do reator *loop* nesse caso será considerado como um reator de mistura perfeitamente agitado, e o tubo do trocador de calor será modelado por uma seqüência de reatores de mistura em série. O reator 1 terá o volume correspondente ao hidrogenador, e os reatores da série, que correspondem ao tubo, terão o volume do tubo dividido pelo número de tanques em série. Dessa forma, será um reator grande em série com Y reatores pequenos de igual tamanho.

O esboço do reator *loop* foi apresentado na figura 6.1, e a representação desse modelo está apresentada na figura 7.1.

O tanque do reator *loop* será o reator zero, com volume maior; os demais serão numerados consecutivamente e terão volumes iguais entre si e igual ao volume do tubo do trocador de calor dividido pelo número de tanques nessa série. O índice j indicará o número do reator e, portanto, sua corrente de saída.

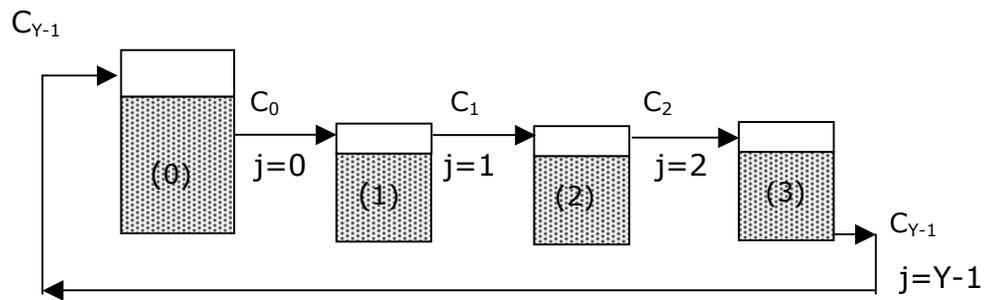


Figura 7.1-Esboço do modelo reator de mistura em série com Y reatores de mistura

7.2 METODOLOGIA

7.2.1 Definição da forma das equações de diferenças finitas

Inicialmente, substituiu-se a Equação 5.4 da cinética do ácido linolênico na equação 2.16 da conservação da massa para um reator de mistura e obteve-se a equação diferencial da conservação da massa para esse ácido, equação 7.1. A seguir, escreveu-se essa equação na forma de diferenças finitas, usando três alternativas, que são apresentadas abaixo, como casos 1, 2 e 3.

$$\frac{\partial Ln}{\partial t} = \frac{L_{oleo}}{V} (Ln_{saída} - Ln_{entrada}) - k_1 Ln \quad \text{Eq. 7.1}$$

Caso 1: A derivada do tempo é calculada com a fração mássica da saída do reator; a variação de fração mássica do ácido é obtida para o tempo atual (t) e a cinética também é calculada para o tempo atual (t).

Reator 0: Tanque do hidrogenador.

$$\frac{Ln_0^{t+1} - Ln_0^t}{\Delta t} = \frac{L_{oleo}}{V} (Ln_{Y-1}^t - Ln_0^t) - k_1 Ln_0^t \quad \text{Eq. 7.2}$$

Reator 1 e demais que em série representam o trocador de calor. Nestes, a fração mássica da saída é indicada pelo índice j , e a de entrada, pelo índice $j-1$

$$\frac{Ln_j^{t+1} - Ln_j^t}{\Delta t} = \frac{L_{oleo}}{V_{serie}} (Ln_{j-1}^t - Ln_j^t) - k_1 Ln_j^t \quad \text{Eq. 7.3}$$

Caso 2: Usando as variações de fração mássica do ácido em tempos diferentes e taxa da reação no tempo avançado, em $t+\Delta t$.

Reator 0: Tanque do hidrogenador.

$$\frac{Ln_0^{t+1} - Ln_0^t}{\Delta t} = \frac{L_{oleo}}{V} (Ln_{Y-1}^t - Ln_0^{t+1}) - k_1 Ln_0^{t+1} \quad \text{Eq. 7.4}$$

Reator 1 e demais que, em série, representam o trocador de calor.

$$\frac{Ln_j^{t+1} - Ln_j^t}{\Delta t} = \frac{L_{oleo}}{V_{serie}} (Ln_{j-1}^t - Ln_j^{t+1}) - k_1 Ln_j^{t+1} \quad \text{Eq. 7.5}$$

Caso 3: Usando as variações de concentrações no tempo t e taxa da reação em $t+Dt$.

Reator 0: Tanque do hidrogenador.

$$\frac{Ln_0^{t+1} - Ln_0^t}{\Delta t} = \frac{L_{oleo}}{V} (Ln_{\gamma-1}^t - Ln_0^t) - k_1 Ln_0^{t+1} \quad \text{Eq. 7.6}$$

Reator 1 e demais que, em série, representam o trocador de calor.

$$\frac{Ln_j^{t+1} - Ln_j^t}{\Delta t} = \frac{L_{oleo}}{V_{serie}} (Ln_{j-1}^t - Ln_j^t) - k_1 Ln_j^{t+1} \quad \text{Eq. 7.7}$$

7.2.2 Equações para o hidrogenador (reator 0)

Substituindo as equações cinéticas 5.4 a 5.7, na equação da conservação da massa, equação 2.13, obtém-se um conjunto de equações diferenciais a serem resolvidas. A solução por diferenças finitas, método explícito, foi obtida a partir das considerações do caso 3. As equações 7.8 a 7.11 apresentam este conjunto de equações.

$$Ln_{j=0}^{t+1} = Ln_{j=0}^t \left[1 - \frac{\Delta t L_{oleo}}{V} - K_1 \Delta t \right] + [Ln_{j=\gamma-1}^t] \frac{\Delta t L_{oleo}}{V} \quad \text{Eq. 7.8}$$

$$L_{j=0}^{t+1} = L_{j=0}^t \left[1 - \frac{\Delta t L_{oleo}}{V} - \Delta t K_2 \right] + [L_{j=\gamma-1}^t] \frac{\Delta t L_{oleo}}{V} + \Delta t K_1 Ln_{j=0}^t \quad \text{Eq. 7.9}$$

$$O_{j=0}^{t+1} = O_{j=0}^t \left[1 - \frac{\Delta t L_{oleo}}{V} - \Delta t K_3 \right] + O_{j=\gamma-1}^t \frac{\Delta t L_{oleo}}{V} + \Delta t K_2 L_{j=0}^t \quad \text{Eq. 7.10}$$

$$S_{j=0}^{t+1} = S_{j=0}^t \left[1 - \frac{\Delta t L_{oleo}}{V} \right] + S_{j=\gamma-1}^t \frac{\Delta t L_{oleo}}{V} + \Delta t K_3 O_{j=0}^t \quad \text{Eq. 7.11}$$

ou, usando concentrações molares;

$$S_{y=0}^{t+1} = S_{y=0}^t + [Ln_{y=0}^{t+1} - Ln_{y=0}^t] + [L_{y=0}^{t+1} - L_{y=0}^t] + [O_{y=0}^{t+1} - O_{y=0}^t] \quad \text{Eq. 7.12}$$

7.2.3 Equações para o trocador de calor (série de reatores de 1 a Y-1)

Para os reatores em série representando o trocador de calor, utilizou-se uma sistemática semelhante à descrita no item anterior com duas simples alterações. A primeira refere-se ao volume dos reatores, que é menor do que o do hidrogenador e a segunda, que se refere aos índices, em que j representa a saída do tanque j e $(j-1)$ representa a entrada do tanque j .

$$Ln_j^{t+1} = Ln_j^t \left[1 - \frac{\Delta t L_{oleo}}{V_{serie}} - K_1 \Delta t \right] + [Ln_{j-1}^t] \frac{\Delta t L_{oleo}}{V_{serie}} \quad \text{Eq. 7.13}$$

$$L_j^{t+1} = L_j^t \left[1 - \frac{\Delta t L_{oleo}}{V_{serie}} - \Delta t K_2 \right] + [L_{j-1}^t] \frac{\Delta t L_{oleo}}{V_{serie}} + \Delta t K_1 Ln_j^t \quad \text{Eq. 7.14}$$

$$O_j^{t+1} = O_j^t \left[1 - \frac{\Delta t L_{oleo}}{V_{serie}} - \Delta t K_3 \right] + O_{j-1}^t \frac{\Delta t L_{oleo}}{V_{serie}} + \Delta t K_2 L_j^t \quad \text{Eq. 7.15}$$

$$S_j^{t+1} = S_j^t \left[1 - \frac{\Delta t L_{oleo}}{V_{serie}} \right] + S_{j-1}^t \frac{\Delta t L_{oleo}}{V_{serie}} + \Delta t K_3 O_j^t \quad \text{Eq. 7.16}$$

ou, usando concentrações molares;

$$S_j^{t+1} = S_j^t + [Ln_j^{t+1} - Ln_j^t] + [L_j^{t+1} - L_j^t] + [O_j^{t+1} - O_j^t] \quad \text{Eq. 7.17}$$

7.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Quanto às propostas realizadas no item 7.2.1 que se referem à forma de

escrever as equações de diferenças finitas, verificou-se que o caso 1 somente apresenta convergência para intervalos de tempo bastante pequenos, ou seja, inferiores a 100 s. O caso 2 proposto apresentou resultados não coerentes com o esperado, mostrando perfis de concentrações praticamente lineares mesmo em intervalos de tempo grandes de hidrogenação. Esse fato ocorreu em função de se ter usado a variação de concentrações do ácido linolênico em tempos diferentes, o que não descreve corretamente o funcionamento de um reator de mistura. O caso 3 foi o melhor dos três apresentados, pois apresentou convergência e estabilidade para intervalos de tempo bastante grandes, tais como, 600 s.

Usando os conjuntos de equações definidos em 7.2.2 e 7.2.3 e considerando dez reatores em série, sendo o reator zero o tanque do hidrogenador, obtiveram-se os perfis de fração mássica em função do tempo para a saída de cada reator. Optou-se, inicialmente, por dez reatores em série, pois se sabe que quanto maior o número de CSTR's em série mais o comportamento dele se aproximará do comportamento de um PFR. Na figura 7.2, apresentam-se esses perfis para a condição de temperatura de 433 K e 0,5 % de catalisador na saída do primeiro reator e na saída do último. Verifica-se que não há mudança na fração mássica da saída do primeiro para o último reator, ou seja, as concentrações são exatamente iguais; é como se não houvesse reação. Isso ocorre em todos os reatores intermediários e em todas as condições operacionais estudadas, que correspondem àquelas utilizadas por Valverde (1996).

A figura 7.3 mostra a fração mássica dos componentes na saída de cada reator para instantes de tempo fixados em 1800 s e 7200 s, considerando a associação de dez reatores em série. Observa-se que não há variação na fração mássica para todos os componentes. O mesmo ocorre para as demais condições operacionais.

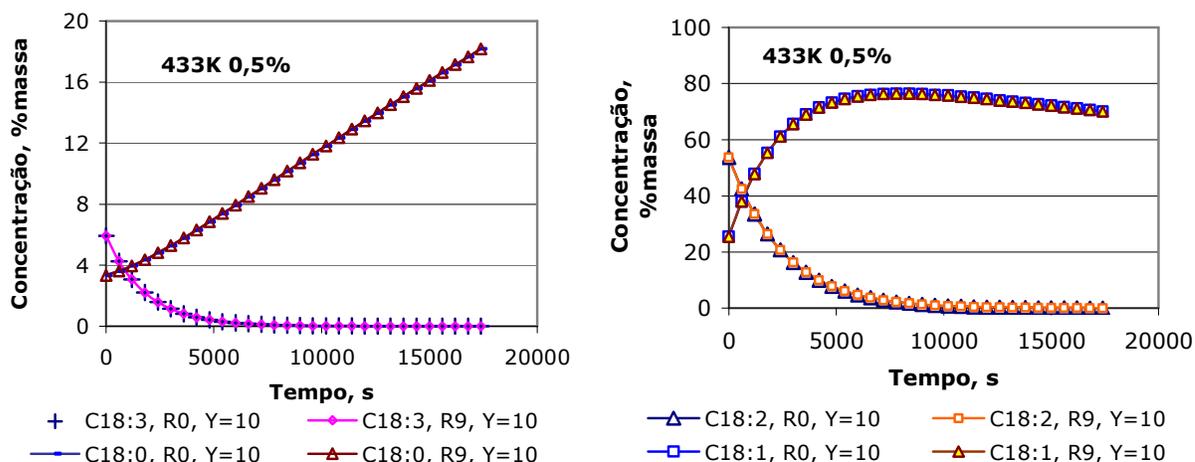


Figura 7.2-Perfis de fração mássica para os componentes da reação na saída do primeiro e do décimo reatores quando uma associação de dez reatores em série é utilizada.

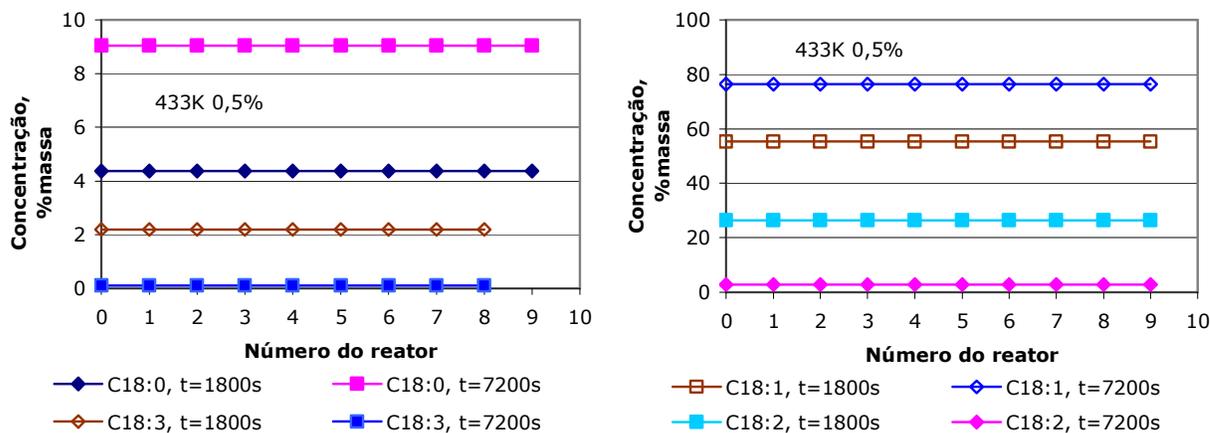


Figura 7.3-Perfis de fração mássica na saída dos reatores de uma série de 10 reatores para 1800 e 7200 s.

A seguir, verificou-se o efeito do número de tanques associados em série e constatou-se que, quanto maior o número destes, menor será seu volume individual e, portanto, também será menor seu efeito; então, resolveu-se reduzir o número de tanques e constatou-se que também não havia variações nas concentrações dos componentes. A figura 7.4 mostra a ausência de efeito quando

se comparam dois tanques associados em série com dez.

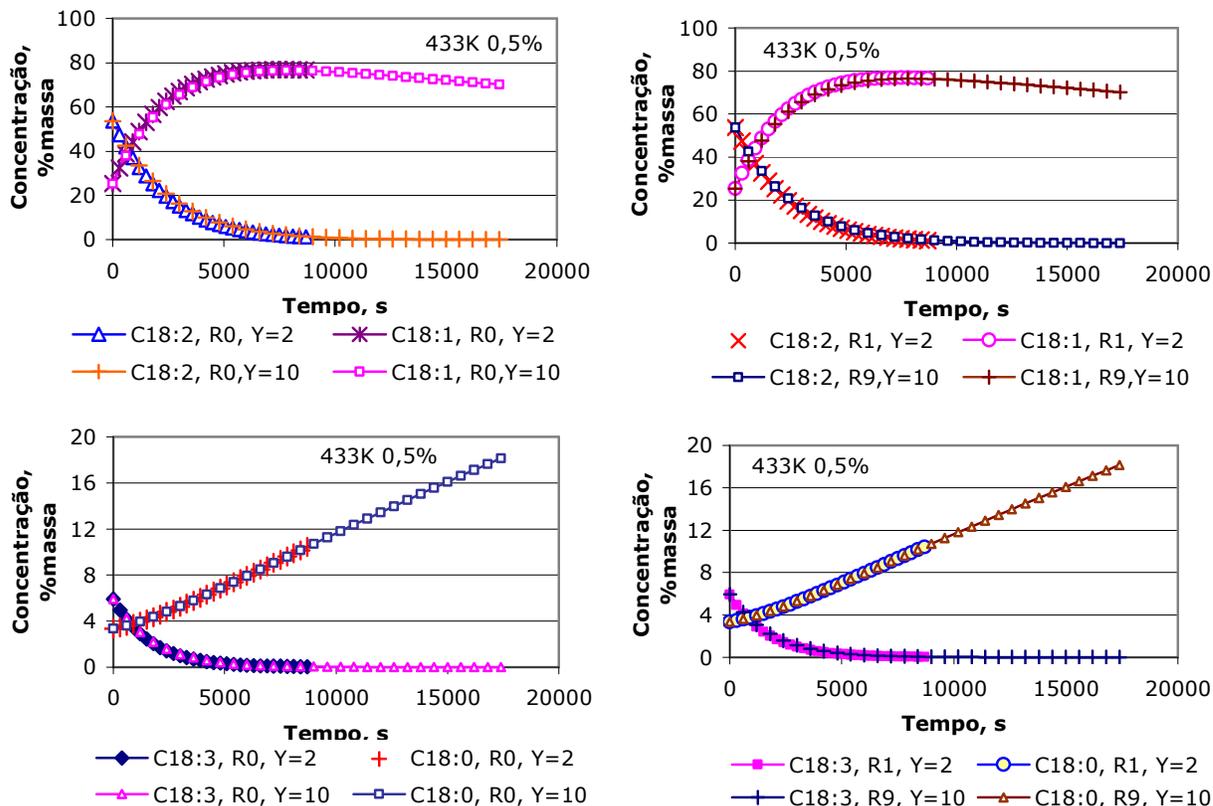


Figura 7.4-Comparação entre as frações mássicas para 2 e 10 tanques associados em série.

Nota: A esquerda na saída do primeiro reator e a direita para o último reator da série.

A análise de regressão entre os dados experimentais de Valverde (1996) e os deste modelo, com dez tanques e sem tempo de indução apresentada na tabela 7.1, mostra que os coeficientes R e R^2 são bastante baixos para alguns componentes da reação, como o ácido linolênico e o esteárico. Nesses dois casos, o erro padrão também é muito elevado, considerando-se que as concentrações iniciais são de 5,93 e 3,34 %, respectivamente. Entretanto, se todos os componentes forem analisados simultaneamente, esses coeficientes elevam-se, respectivamente para 0,96 e 0,91 e já mostram uma tendência muito boa de

correlação entre esses dados.

Tabela 7.1– Análise de regressão para o modelo com dez reatores em série, sem a correção pelo tempo de indução.

	C18:3	C18:2	C18:1	C18:0	todos
R	0,881	0,923	0,918	0,788	0,956
R-Quadrado	0,777	0,851	0,843	0,620	0,914
Erro padrão	1,143	7,060	7,329	1,329	7,708
Observações	9	13	13	13	48

Nota: Temperatura de 433 K e 0,1 e 0,25 % de catalisador.

A figura 7.5 mostra as curvas de fração mássica dos componentes em função do tempo para os dados experimentais de Valverde (1996) e para o modelo com dez tanques em série, sem a correção do tempo de indução. Observa-se que há um desvio acentuado entre essas curvas especialmente nas regiões intermediárias. Para o início e final da reação, os ajustes parecem melhores. Visualmente, os gráficos à direita da figura 7.5, que mostram as curvas para os ácidos linolênico e esteárico, não parecem refletir a falta de ajuste indicada pelo coeficiente R^2 , quando comparados com os ácidos oléico e linoléico, mas há que considerar as escalas gráficas, que são diferentes e disfarçam essa falta de ajuste.

Quando se aplica a correção do tempo de indução ao modelo com dez reatores em série, conforme mostra a tabela 7.2, constata-se, como já ocorreu nos modelos anteriores, uma melhora significativa nos coeficientes R e R^2 e, portanto, no ajuste entre os dados experimentais e os do modelo. Os coeficientes R subiram de 0,79 a 0,82 para a faixa de 0,82 a 0,97, e o R^2 elevou-se da faixa de 0,62 a 0,85 para a faixa de 0,66 a 0,95, quando se analisam apenas os componentes individuais. Portanto, há uma acentuada correlação entre os dados experimentais e o modelo e uma melhora no ajuste, além de uma significativa redução nos erros padrão. Considerando todos os componentes, simultaneamente, o coeficiente R elevou-se de 0,96 para 0,99, o R^2 elevou-se de 0,914 para 0,982 e o erro reduziu

de 7,708 para 3,491; portanto, reduziu-se para quase a metade do valor anterior

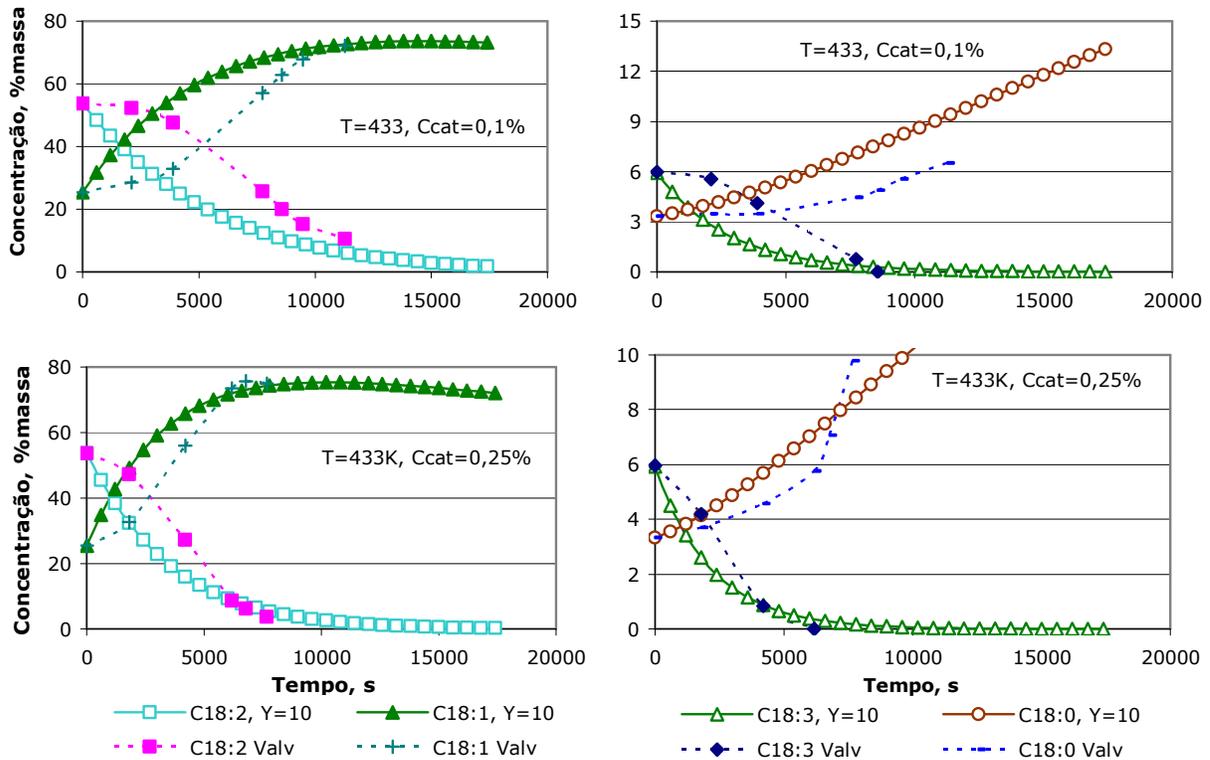


Figura 7.5-Perfis de fração mássica em função do tempo para os dados de Valverde (1996) e para o modelo com dez reatores em série sem o tempo de indução.

Tabela 7.2- Estatística de regressão entre os dados de Valverde (1996) e os obtidos com o modelo de dez tanques em série com a correção do tempo de indução.

	C18:3	C18:2	C18:1	C18:0	todos
R	0,972	0,973	0,971	0,817	0,991
R-Quadrado	0,946	0,946	0,943	0,668	0,982
Erro padrão	0,530	3,816	4,009	0,972	3,491
Observações	7	11	11	11	40

A figura 7.6 mostra, à esquerda, os resíduos para o modelo com dez reatores e com a correção do tempo de indução e, à direita, a linha de ajuste entre os dados de Valverde (1996) e os desse modelo para a condição de 433 K com 0,1

e 0,25 % de catalisador. Observa-se uma boa dispersão dos resíduos, sem a presença de uma tendência, fato que confirma a adequação desse modelo. A linha de tendência com um coeficiente de correlação de 0,99, também se mostra muito boa.

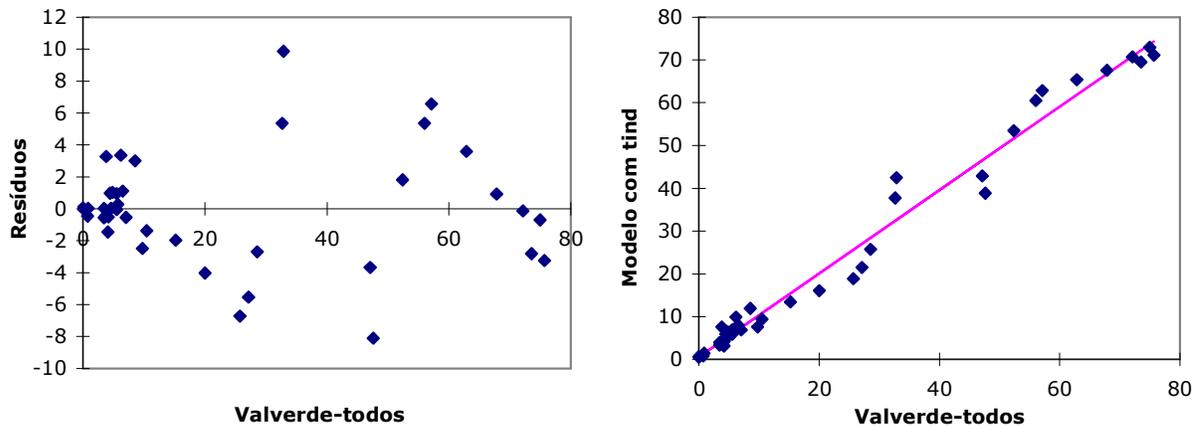


Figura 7.6-Resíduos, à esquerda, e linha de ajuste, à direita, para o modelo com o tempo de indução.

A figura 7.7 mostra os perfis de fração mássica de todos os componentes para este modelo com dez reatores em série, considerando a correção do tempo de indução e também os dados experimentais para fins de comparação.

Desconsiderando as análises sem o tempo de indução, já que estas não apresentaram resultados adequados, passou-se a investigar a viabilidade de utilização do modelo fora da faixa de determinação cinética estabelecida por Chen et al. (1981). A tabela 7.3 mostra a análise de regressão para as demais condições estudadas por Valverde (1996) e que utilizam quantidades de catalisador muito acima das usadas na determinação do modelo cinético. Verifica-se que o coeficiente de correlação (R) apresenta uma variação muito pequena, de 0,97 a 0,98, para as diferentes condições estudadas, e o R^2 situa-se na faixa de e 0,94 a 0,96, ou seja, são inferiores aos 0,98 obtidos dentro das condições ideais, mas ainda adequados para o estudo do reator bem como da hidrogenação. Os erros padrão também se

mostram bastante superiores aos obtidos nas condições ideais, que foram de 3,49. Considerando, simultaneamente, todas as condições não abrangidas pelo modelo cinético, verifica-se que há uma boa correlação entre os dados (0,976) e que o modelo consegue explicar 95,3 % dos dados experimentais obtidos.

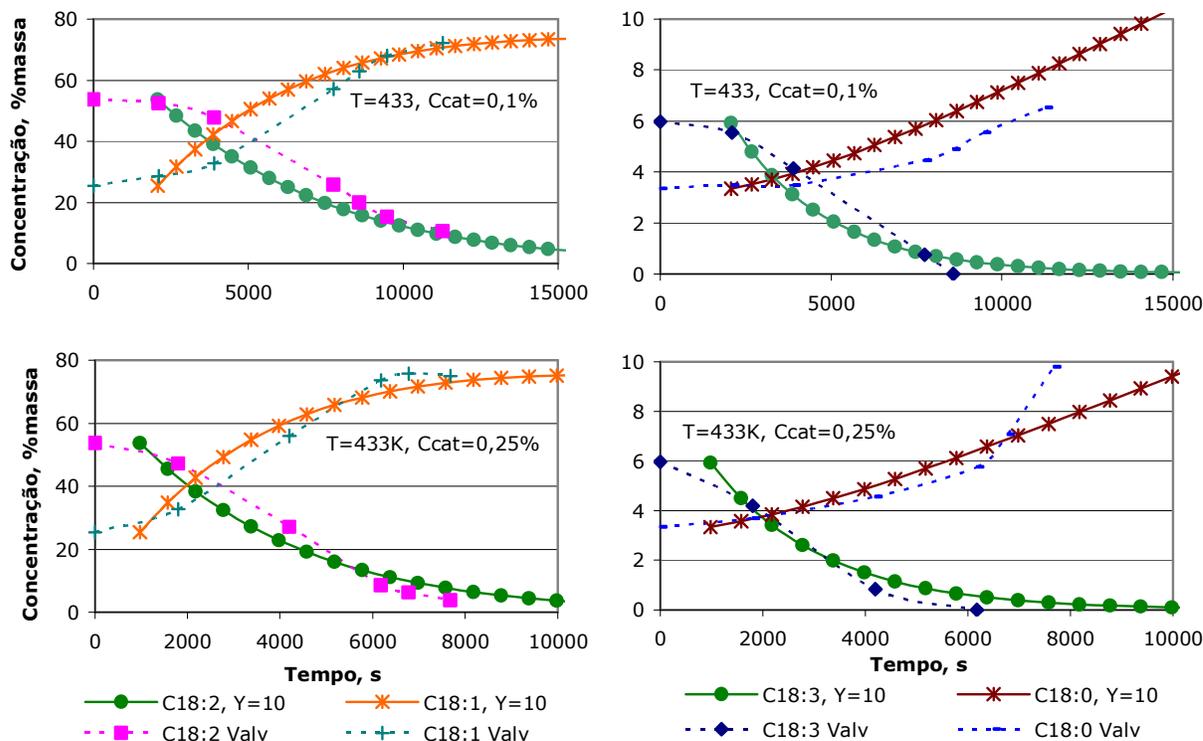


Figura 7.7- Comparação dos perfis de fração mássica obtidos pelo modelo com dez tanques em série com tempo de indução e os dados experimentais de Valverde (1996).

Tabela 7.3- Análise de regressão para os testes fora das condições experimentais de Chen et al. (1981) com tempo de indução.

	433 K 0,5 %	433 K 1 %	403 K 0,5 %	453 K 0,5 %	Todos acima de 0,5 %	Todas as condições
R	0,977	0,980	0,982	0,970	0,976	0,981
R-Quadrado	0,954	0,962	0,964	0,941	0,953	0,963
Erro padrão	6,982	5,842	4,348	7,822	6,036	5,189
Observações	14	16	16	16	62	102

A figura 7.8 mostra os resíduos, à esquerda, e a linha de ajuste, à direita, para todas as condições fora das condições experimentais de determinação do modelo cinético. Comparando a figura 7.8 com a 7.6, verifica-se uma falta de ajuste bem maior na figura 7.8, que pode ser observada especialmente na região central do gráfico. Isso concorda com os coeficientes R e R^2 que eram de 0,99 e 0,98, respectivamente, e caíram para 0,98 e 0,95 quando se trabalha fora das condições de obtenção do modelo cinético.

A figura 7.9 também mostra os resíduos e a linha de ajuste dos dados experimentais com os do modelo para dez reatores em série e com tempo de indução, mas considera todas as condições experimentais usadas por Valverde (1996) incluindo as que estavam dentro das condições do modelo cinético bem como aquelas fora dessas condições. Verifica-se, como já citado, um aumento na dispersão dos pontos centrais no gráfico da linha de ajuste, coerente com a redução no coeficiente R^2 de 0,98 para 0,96.

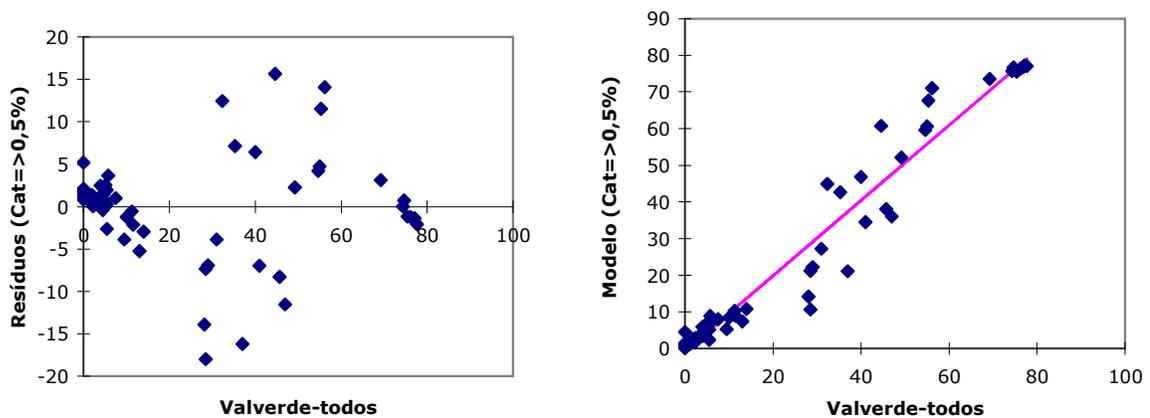


Figura 7.8-Resíduos, à esquerda, e linha de ajuste, à direita, para o modelo com dez reatores em série com tempo de indução, fora das condições do modelo cinético.

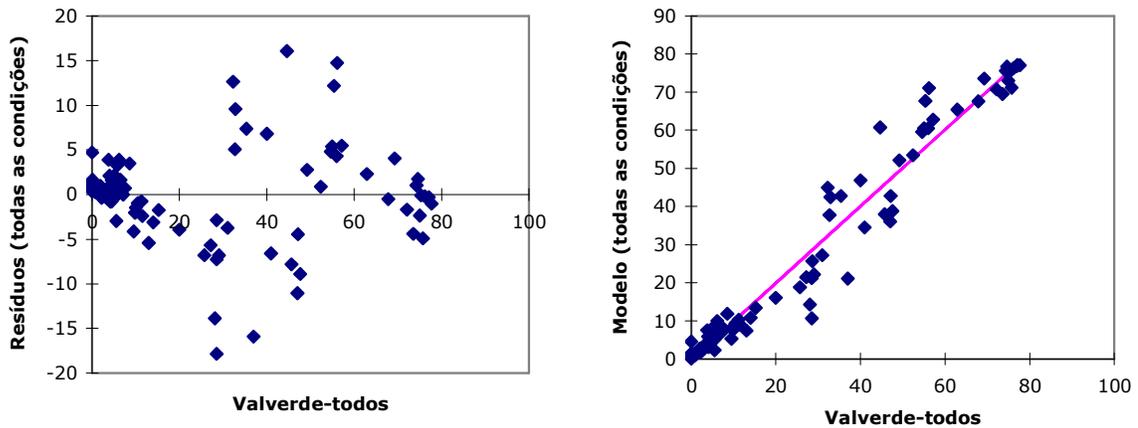


Figura 7.9-Resíduos, à esquerda, e linha de ajuste, à direita, entre os dados experimentais de Valverde (1996) e os do modelo com 10 reatores em série e com tempo de indução.

A figura 7.10 mostra os perfis de fração mássica determinados por Valverde (1996) comparativamente aos do modelo com dez reatores em série considerando o tempo de indução para todas as condições fora daquelas utilizadas na determinação do modelo cinético.

Os resultados e discussões referentes ao calor total, calor instantâneo, velocidade de consumo do hidrogênio, hidrogênio consumido e variação das propriedades durante a reação, não estão mostrados neste capítulo, pois são semelhantes aos já apresentados para os modelos anteriores, especialmente para a associação CSTR-PFR. Além do que não podem ser utilizados nas comparações, pois não há dados experimentais.

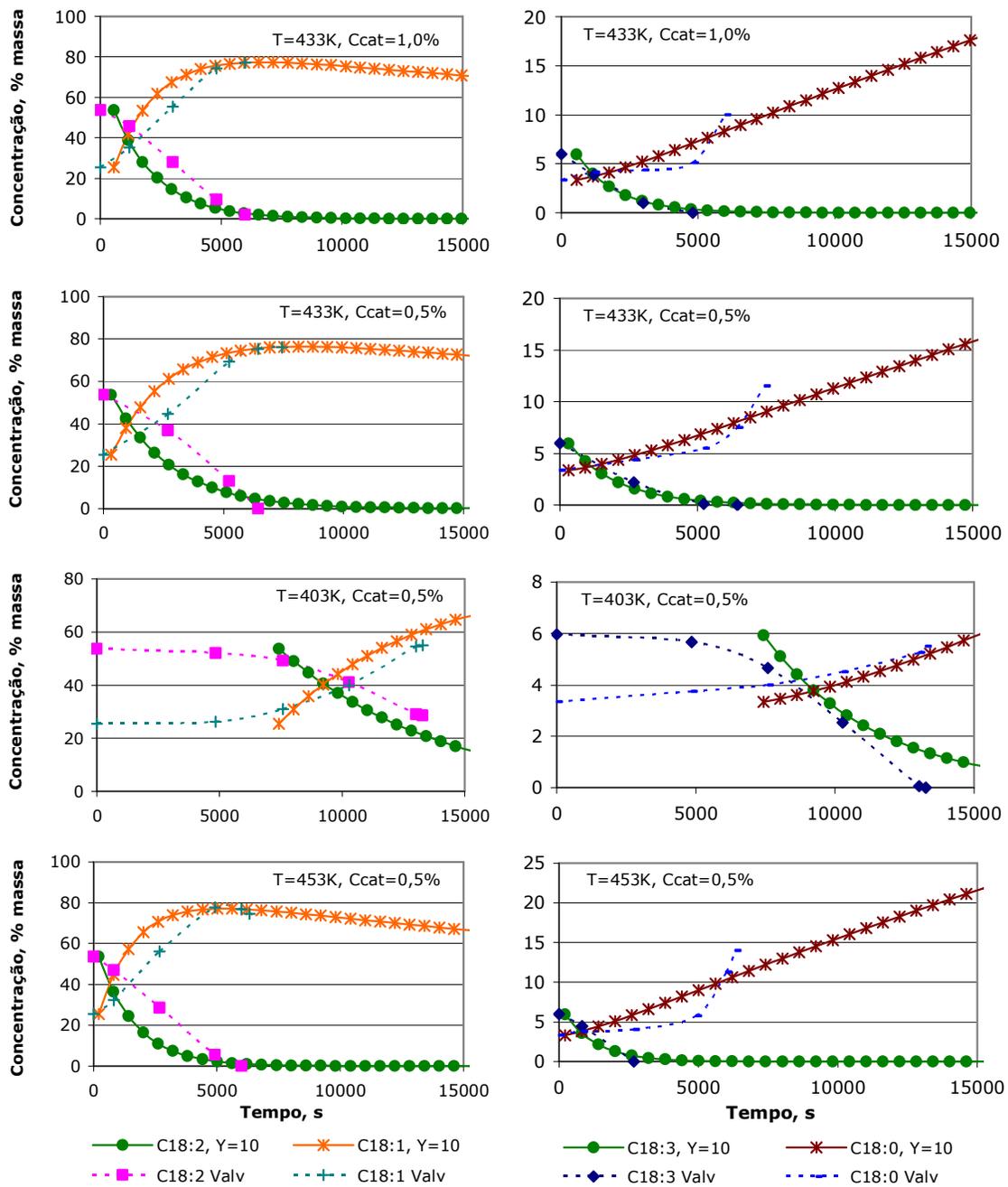


Figura 7.10- Perfis de fração mássica em função do tempo para a saída do primeiro reator.
 Nota: Modelo com dez reatores em série e condições operacionais fora daquelas utilizadas na determinação do modelo cinético.

7.4 CONCLUSÕES

Não há variação na fração mássica dos componentes, ao longo da série de reatores, para um dado instante de tempo, quando se associa um ou mais reatores de mistura em série para descrever o comportamento da hidrogenação no trocador de calor do reator *loop*.

O modelo é adequado para descrever o comportamento da hidrogenação no reator *loop* com um coeficiente de correlação de 0,99 considerando-se o tempo de indução.

Para faixas de condições operacionais mais amplas do que as usadas no desenvolvimento do modelo cinético, os coeficientes se reduzem, mas o modelo ainda pode ser usado adequadamente.

8 COMPARAÇÃO ENTRE OS MODELOS

A partir das discussões dos capítulos anteriores, verificou-se que os três modelos mais adequados são: modelo de reator batelada; modelo de reator de mistura em série com um tubular operando em regime permanente; e o modelo de reatores de mistura em série contendo dez reatores. É possível definir agora qual deles é o mais adequado à descrição dos dados experimentais obtidos por Valverde (1996) no reator tipo *loop*.

Analisando, inicialmente, a questão da utilização do tempo de indução, pode-se concluir que sempre há uma melhora significativa nos três modelos quando esse tempo é empregado na correção do tempo de reação. Em todos os três modelos, sem o tempo de indução, os coeficientes R e R^2 foram inferiores a 0,96 e 0,92, respectivamente, conforme mostra a tabela 8.1, indicando que há uma falta de ajuste entre eles e os dados experimentais de Valverde (1996). Entretanto, quando o tempo de indução é utilizado para corrigir os modelos, verifica-se uma melhora em todos os coeficientes. O coeficiente de correlação R oscila em torno de 0,99 indicando quase a linearidade entre os dados experimentais e aqueles dos modelos. O coeficiente de determinação R^2 situa-se entre 0,974 e 0,982, indicando que esses modelos conseguem explicar mais de 97 % dos dados experimentais, permitindo, portanto, sua utilização na descrição da hidrogenação de óleos vegetais

em um reator do tipo *loop*.

Tabela 8.1– Estatística de regressão entre cada um dos três modelos e os dados experimentais, com e sem a correção do tempo de indução.

	Batelada		CSTR-PFR permanente		CSTR `s Série	
	sem tind	com tind	sem tind	com tind	sem tind	com tind
R	0,952	0,989	0,946	0,987	0,956	0,991
R-Quadrado	0,905	0,978	0,896	0,974	0,914	0,982
Erro padrão	8,262	3,918	8,801	4,301	7,708	3,491
Observações	48	40	48	40	48	40

Nota: A 433 K de temperatura com 0,1 e 0,25 % catalisador

Comparando os três modelos entre si, verifica-se que a associação de um CSTR em série com um PFR operando em regime permanente é a que apresenta menor ajuste com os dados experimentais quando se utiliza ou não o tempo de indução, tanto no coeficiente R como no R^2 . O modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais é o da associação de dez reatores em série; entretanto, a variação entre os três é muito pequena quando o tempo de indução é considerado.

Os perfis de fração mássica para os três modelos são mostrados na figura 8.1, sem o tempo de indução, e na figura 8.2, com o tempo de indução para as condições operacionais de 433 K com 0,1 e 0,25 % de catalisador. Verifica-se que a diferença entre os três modelos é muito pequena e que os três apresentam boa correlação com os dados experimentais quando o tempo de indução é usado, figura 8.2.

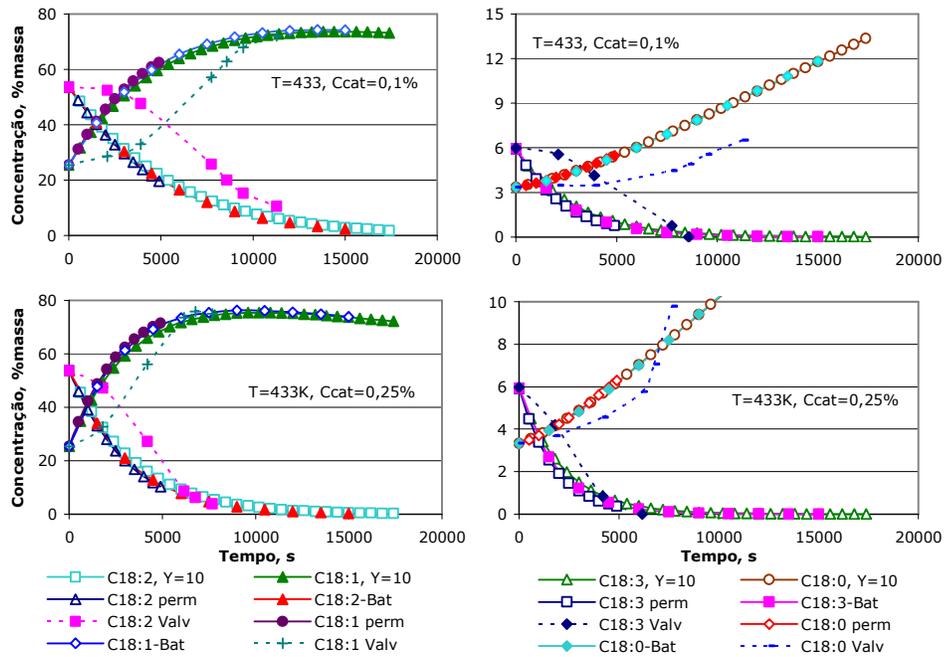


Figura 8.1-Perfis de fração mássica em função do tempo para os dados experimentais de Valverde (1996) e para os três modelos escolhidos sem o tempo de indução.

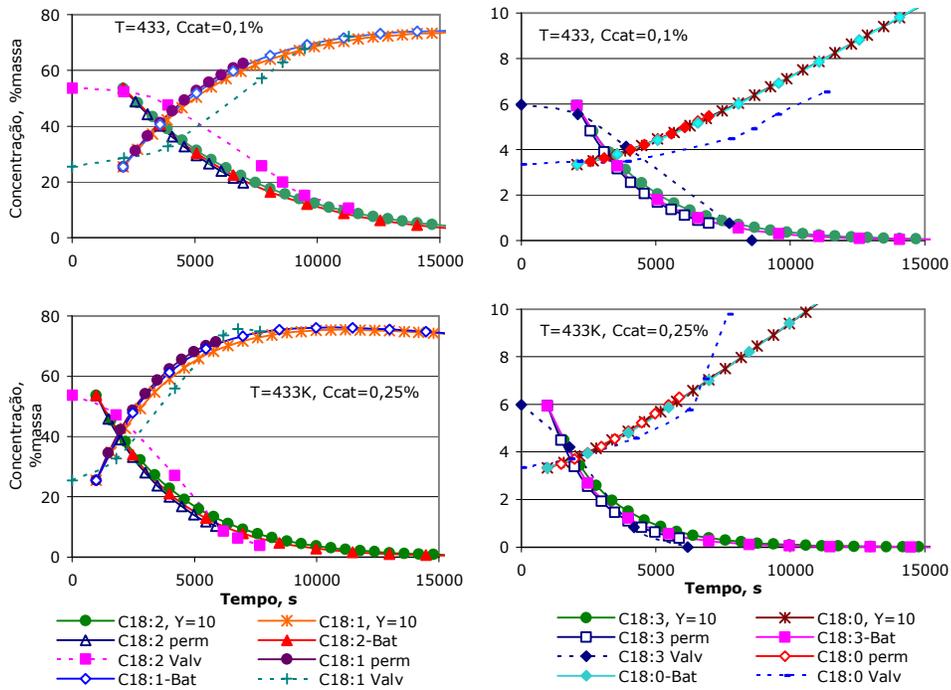


Figura 8.2-Perfis de fração mássica em função do tempo para os dados experimentais de Valverde (1996) e para os três modelos escolhidos com o tempo de indução

A figura 8.3 mostra, à esquerda, a linha de ajuste entre os dados experimentais e o modelo e, à direita, os resíduos desses três modelos. Verifica-se que o modelo CSTR-PFR permanente encontra-se mais afastado da linha de ajuste. Quanto ao gráfico dos resíduos, à direita, também se verifica um maior resíduo para o modelo citado.

A tabela 8.2 mostra os coeficientes de ajuste para os componentes da reação quando cada um dos modelos é empregado. Observa-se que o modelo de reatores em série é melhor para todos os componentes, excetuando-se para o ácido esteárico, em que é o pior, e igualando-se ao modelo batelada para o ácido oléico. A figura 8.4 mostra as linhas de ajuste para os quatro componentes em cada um dos três modelos. Observa-se, na verdade, uma equivalência entre os três modelos para os quatro componentes. As correlações entre eles são praticamente iguais com pequenas variações

Tabela 8.2- Análise de regressão entre os dados experimentais e os modelos para os componentes considerando o tempo de indução.

	Batelada	CSTR-PFR	Série	Batelada	CSTR-PFR	Série
	C18:3			C18:2		
R	0,965	0,964	0,972	0,969	0,970	0,973
R-Quadrado	0,930	0,929	0,946	0,939	0,940	0,946
Erro padrão	0,613	0,618	0,530	4,130	4,192	3,816
Observações	7	7	7	11	11	11
	C18:1			C18:0		
R	0,971	0,966	0,971	0,826	0,819	0,817
R-Quadrado	0,943	0,934	0,943	0,682	0,671	0,668
Erro padrão	4,099	4,499	4,009	0,990	1,013	0,972
Observações	11	11	11	11	11	11

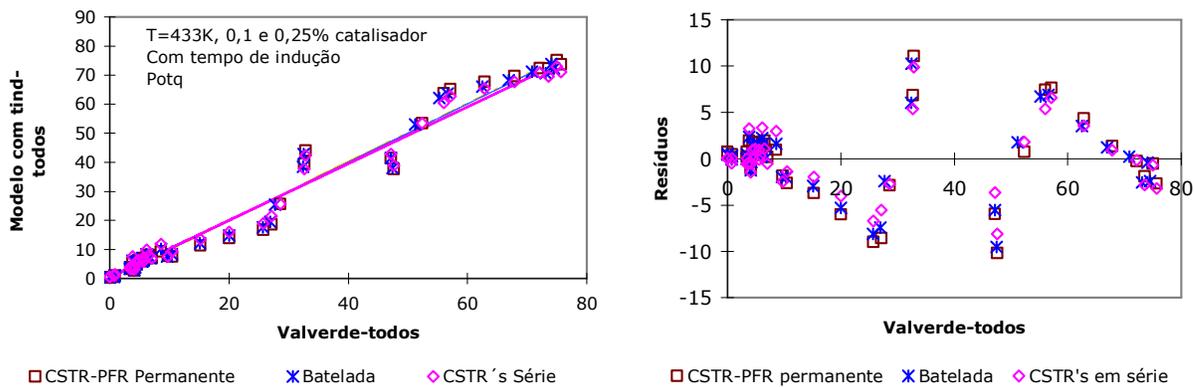


Figura 8.3-Linha de ajuste, à direita, e resíduos, à esquerda, entre os dados de Valverde (1996) e os três modelos escolhidos.

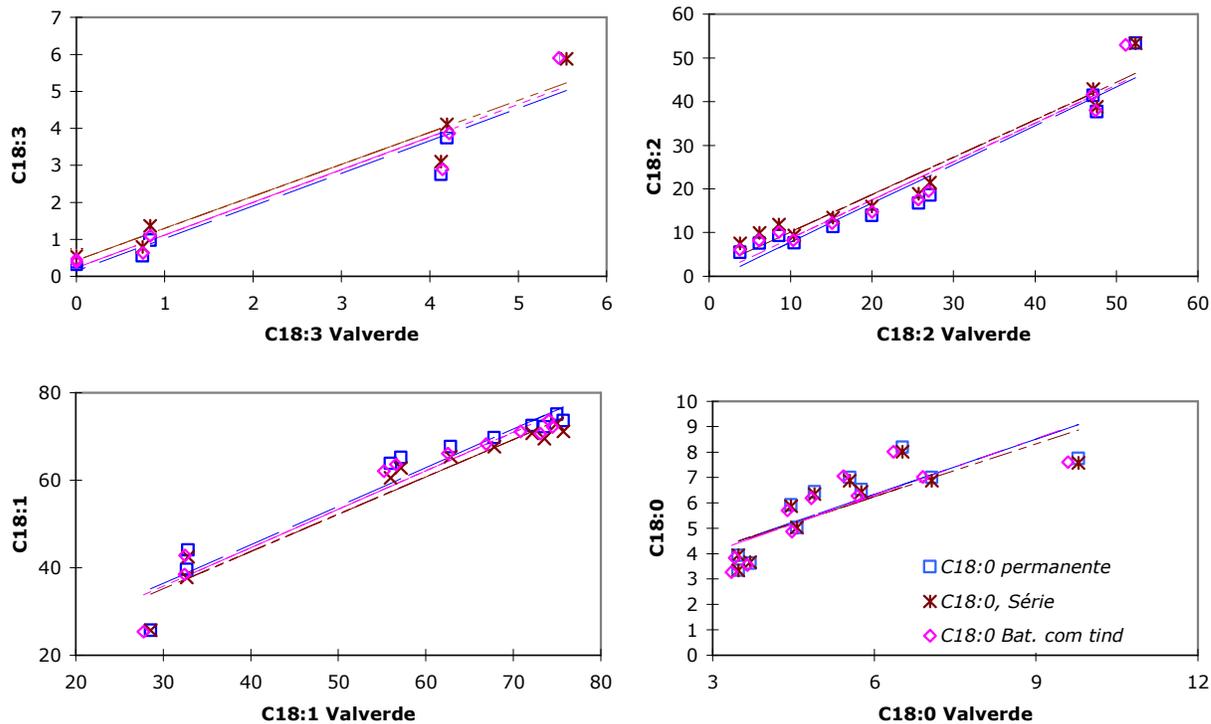


Figura 8.4-Linhas de ajuste para os quatro componentes da reação em cada um dos três modelos.

A tabela 8.3 mostra a análise de regressão entre os dados experimentais e os dos modelos, com tempo de indução, para as condições operacionais de Valverde (1996), em que a fração mássica de catalisador era superior àquelas empregadas no modelo cinético de Chen et al. (1981). Verifica-se que o modelo de reatores em série descreve melhor os dados para todas as condições, sem exceção. A faixa de variação dos coeficientes foi bastante estreita oscilando entre 0,96 e 0,98 para o R e entre 0,953 e 0,964 para o R^2 . O modelo CSTR em série com o PFR permanente foi o que apresentou maior falta de ajuste em relação aos dados experimentais para todas as condições, excetuando-se a de temperatura de 453 K e aquela que emprega todos os dados com concentrações de catalisador acima de 0,5 %; nesses casos, o reator batelada é um pouco pior.

Tabela 8.3- Análise de regressão entre os dados experimentais e os modelos, com tempo de indução, fora das condições operacionais do modelo cinético de Chen et al. (1981).

	Batelada	CSTR-PFR	Série	Batelada	CSTR-PFR	Série
	433 K; 0,5 %			433 K; 1 %		
R	0,969	0,967	0,977	0,969	0,965	0,980
R-Quadrado	0,940	0,935	0,954	0,938	0,930	0,961
Erro padrão	8,139	8,603	6,982	7,656	8,317	5,841
Observações	14	14	14	15	15	16
	403 K; 0,5 %			453 K; 0,5 %		
R	0,977	0,973	0,982	0,956	0,967	0,970
R-Quadrado	0,954	0,947	0,964	0,915	0,935	0,941
Erro padrão	4,926	5,439	4,348	9,596	9,502	7,822
Observações	16	16	16	16	12	16
	Todos acima de 0,5 %			Todas as condições		
R	0,966	0,971	0,976	0,974	0,971	0,981
R-Quadrado	0,934	0,944	0,953	0,949	0,944	0,963
Erro padrão	7,361	6,645	6,036	6,204	6,645	5,189
Observações	61	102	62	101	102	102

A figura 8.5 mostra os perfis de fração mássica em função do tempo para os três modelos, com tempo de indução, e para os dados experimentais de Valverde (1996), quando as condições operacionais ultrapassavam as estabelecidas pelo modelo cinético de Chen et al. (1981).

Como existe uma boa descrição dos dados experimentais pelos três modelos, torna-se necessário buscar um método estatístico que permita avaliar se existe realmente essa diferença ou se ela é decorrente de erros de arredondamento, dos métodos de resolução do conjunto de equações etc. Assim, uma análise de variância será aplicada com esse intuito.

A análise de variância aplicada aos dados experimentais de Valverde (1996), do reator batelada, da associação CSTR-PFR e da série de CSTR's permite que se verifique se há diferenças significativas entre as médias obtidas com os dados experimentais dos três modelos. A ANOVA verifica a hipótese de que todas as médias são significativamente iguais. A tabela 8.4 mostra esta análise para os dados com 0,1 e 0,25 % de catalisador e temperatura de 433K.

Tabela 8.4- Análise de variância para os dados de Valverde (1996) e os três modelos utilizando-se todos os componentes da reação.

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-p	F crítico
Entre grupos	0,125	3	0,042	0,000	1,000	2,663
Dentro dos grupos	105612,9	156	677,01			
Total	105613	159				

Nota: Temperatura de 433 K e 0,1 e 0,25 % de catalisador.

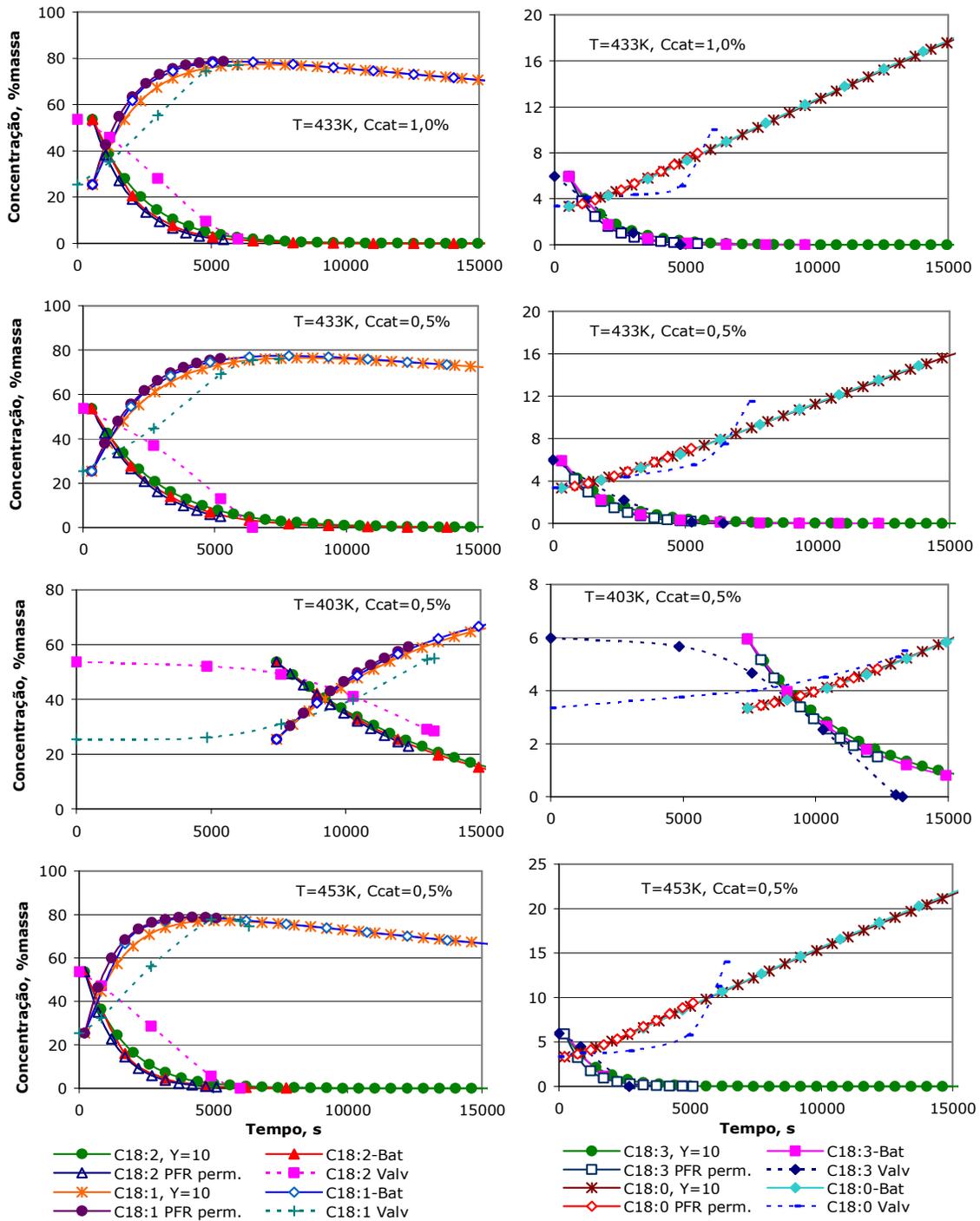


Figura 8.5-Perfis de fração mássica para os dados experimentais e para os três modelos considerando o tempo de indução e frações de catalisador superiores a 0,5 %.

Como o teste F obtido na análise é muito menor que o F tabelado ao nível de 95 % de significância, então não é possível refutar a hipótese de que todas as médias sejam iguais. O valor p mostrado nessa mesma tabela é muito maior do que o alfa utilizado, que foi de 0,05, e, portanto, confirma a conclusão de que não é possível rejeitar a hipótese de que as diferenças entre as médias sejam nulas.

Tabela 8.5- Análise de variância para os dados de Valverde (1996) e os três modelos para a diferentes condições operacionais, utilizando-se todos os componentes da reação.

	SQ	gl	MQ	F	valor-p	F crítico
T=433 K; Cat=0,5 %						
Entre grupos	1,790	3	0,597	0,001	1,00	2,78
Dentro dos grupos	51254,8	52	985,7			
Total	51256,5	55				
T=403 K; Cat=0,5 %						
Entre grupos	0,101	3	0,034	0,0001	1,00	2,76
Dentro dos grupos	29222,2	60	487,0			
Total	29222,3	63				
T=433 K; Cat=1,0 %						
Entre grupos	0,323	3	0,108	0,00	1,00	2,77
Dentro dos grupos	47626,1	56	850,5			
Total	47626,4	59				
T=453 K; Cat=0,5 %						
Entre grupos	0,059	3	0,020	0,00	1,00	2,76
Dentro dos grupos	58443,9	60	974,1			
Total	58444,0	63				

A informação acima permite concluir que todos os modelos utilizados descrevem adequadamente os dados de Valverde (1996), já que não há diferenças entre suas médias. Também é possível concluir que não há diferenças significativas entre os três modelos. Essa análise também foi realizada para cada componente da

reação e para todos simultaneamente, e a conclusão é a mesma. Estendendo essa análise para os dados experimentais obtidos por Valverde (1996) e que estão além das faixas operacionais determinadas pela cinética de Chen et al. (1981), obtêm-se as mesmas conclusões, conforme pode ser visto na tabela 8.5.

8.1 CONCLUSÕES

Tendo em vista que os três modelos não apresentaram diferenças significativas sugere-se que o modelo de reator batelada, isotérmico, seja utilizado para descrever o comportamento da hidrogenação do óleo de soja em um reator do tipo *loop*. Isso porque as equações diferenciais da conservação da massa e energia podem ser resolvidas por métodos analíticos: que são mais precisos; requerem poucos recursos computacionais; um reduzido tempo de processamento, além de não necessitarem análises de estabilidade e convergência.

9 SIMULAÇÃO DA HIDROGENAÇÃO EM REATOR TIPO LOOP

Após as discussões dos capítulos anteriores, agora é possível simular a hidrogenação de óleos vegetais em um reator *loop* e determinar suas condições ideais de operação. Para atingir esse objetivo, é possível aplicar um planejamento experimental considerando as variáveis: temperatura; pressão e fração mássica de catalisador como as variáveis independentes do processo. A potência dissipada específica não foi incluída, pois depende de aspectos geométricos do ejetor, que não estão sendo considerados neste trabalho. Tendo em vista que os modelos propostos descrevem bem a hidrogenação no reator *loop* em uma ampla faixa de condições operacionais, então é possível utilizar o reator batelada nesta simulação.

9.1 METODOLOGIA

9.1.1 Planejamento experimental

Foi utilizada a metodologia de superfície de resposta com 3 variáveis. O modelo quadrático foi escolhido e um planejamento em estrela com 5 níveis e 15 ensaios (BARROS NETO; SCARMINO; BRUNS, 1999). Apenas um ponto central, por se tratar de uma simulação. A tabela 9.1 apresenta as variáveis independentes, sua codificação e os valores correspondentes para cada nível. As faixas escolhidas para

cada variável levaram em consideração a faixa de determinação da cinética de Chen et al. (1981), utilizada neste estudo, e as faixas utilizadas por Valverde (1996), que também foram validadas neste estudo.

Para cada resposta, foi obtido um polinômio de segunda ordem com as três variáveis codificadas, do tipo apresentado na equação 9.1. Na seleção do melhor modelo para cada resposta, foi utilizada a análise de variância (BARROS NETO; SCARMINO; BRUNS, 1999), o teste de falta de ajuste (R^2) (LEVINE ; BERENSON; STEPHAN, 2000), o teste F parcial (MOORE, 2000) e a análise de resíduos (LEVINE ; BERENSON; STEPHAN, 2000). O programa Statgraphics Statistical Package foi utilizado para executar os cálculos estatísticos. Na análise dos efeitos, foi utilizado o erro residual, o teste t, que analisa a diferença entre duas médias (LEVINE; BERENSON; STEPHAN, 2000) e o valor p , que fornece a probabilidade de se obter um resultado igual ou mais extremo do que o observado (LEVINE; BERENSON; STEPHAN, 2000; MOORE, 2000).

$$\hat{R} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 \quad \text{Eq. 9.1}$$

Tabela 9.1- Variáveis independentes, codificação e níveis utilizados na metodologia de superfície de resposta.

Variável Independente	Codifi- cação	Níveis				
		$-2^{3/4}$	-1	0	1	$+2^{3/4}$
Temperatura: T, K	X_1	400	422,14	461,5	500,86	523
Pressão efetiva: P, kPa	X_2	41,37	50,882	182,71	314,54	324,05
Catalisador: Cat, % massa	X_3	0,03	0,227	0,515	0,803	1

As variáveis dependentes estudadas, ou seja, as respostas analisadas, foram:

- a) taxa da reação para atingir um índice de iodo igual a 100 (II_{100});
- b) taxa da reação para atingir um índice de iodo igual a 80 (II_{80});
- c) taxa de ácido oléico máxima (TO_{max}) foi assim chamada pois se deseja uma alta fração mássica de ácido oléico (O_{max}) no menor tempo possível ($t_{ótimo}$);
- d) seletividade linolênica (S_{Ln}); e,
- e) seletividade linoléica (S_L)

As respostas acima foram obtidas em programa computacional elaborado em linguagem C, semelhante ao utilizado na modelagem do reator batelada, mas modificado para permitir o cálculo das variáveis dependentes em estudo. A tabela 9.2 apresenta o planejamento fatorial, quadrático, em 5 níveis, com um ponto central incluindo as variáveis codificadas e não-codificadas.

9.1.2 Variáveis dependentes

9.1.2.1 Taxa da reação até um índice de iodo igual a 100 (II_{100}).

Para cada instante de tempo, o programa calcula as concentrações dos componentes da reação e o índice de iodo correspondente. Quando o valor do índice de iodo atinge 100 e ultrapassa esse valor, o programa volta, interpola o tempo e as concentrações para o valor exatamente igual a 100 e, então, chama a função $Alinear()$. Essa função executa a regressão linear entre o logaritmo natural dos índices de iodo e o tempo. A função retorna os valores da inclinação da reta (coeficiente angular), do coeficiente linear e do coeficiente de correlação entre os

dados.

Tabela 9.2– Resultados do planejamento fatorial em estrela.

Exp.	Codificadas			Não-codificadas		
	X ₁	X ₂	X ₃	Temperatura, K	Pressão, Pa	Catalisador, % massa
1	-1	-1	-1	422,14	5,09·10 ⁴	0,227
2	-1	-1	+1	422,14	5,09·10 ⁴	0,803
3	-1	+1	-1	422,14	3,15·10 ⁵	0,227
4	-1	+1	+1	422,14	3,15·10 ⁵	0,803
5	+1	-1	-1	500,86	5,09·10 ⁴	0,227
6	+1	+1	-1	500,86	3,15·10 ⁵	0,227
7	+1	-1	+1	500,86	5,09·10 ⁴	0,803
8	+1	+1	+1	500,86	3,15·10 ⁵	0,803
9	0	0	0	461,5	1,83·10 ⁵	0,515
10	-2 ^{3/4}	0	0	400	1,83·10 ⁵	0,515
11	0	0	-2 ^{3/4}	461,5	1,83·10 ⁵	0,03
12	0	-2 ^{3/4}	0	461,5	4,14·10 ⁴	0,515
13	+2 ^{3/4}	0	0	523	1,83·10 ⁵	0,515
14	0	0	+2 ^{3/4}	461,5	1,83·10 ⁵	1
15	0	+2 ^{3/4}	0	461,5	3,24·10 ⁵	0,515

9.1.2.2 Taxa da reação até um índice de iodo igual a 80 (II₈₀).

É obtida de forma semelhante ao item anterior, porém a função Alinear() é chamada quando o índice de iodo for igual a 80 ou tiver ultrapassado esse valor.

9.1.2.3 Taxa de ácido oléico máxima (TO_{max})

Essa variável relaciona a maior fração mássica de ácido oléico (O_{max}) que se pode obter para uma dada condição operacional com o tempo necessário (t_{ótimo})

para obter essa fração mássica. Essa variável foi criada, pois em algumas circunstâncias, pode ser desejável produzir o máximo de ácido oléico, mas, muitas vezes, este máximo pode implicar um tempo muito longo de reação. Dessa forma, isto é, dividindo os dois valores, consegue-se otimizar as duas variáveis simultaneamente.

O tempo de máxima produção de ácido oléico pode ser obtido, facilmente, derivando da equação 5.12 em relação ao tempo e igualando a zero.

A equação 9.2 corresponde à derivada da equação 5.12, ou seja, resolvendo essa equação, obtém-se o tempo ótimo, ou seja, o tempo de máxima produção de ácido oléico.

$$\left[-\frac{k_1^2 k_2 L n_0}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_1)} \right] e^{-k_1 t_{\text{ótimo}}} + \left[\frac{k_2^2 k_1 L n_0}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_1)} - \frac{k_2^2 L_0}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_2)} \right] e^{-k_2 t_{\text{ótimo}}} + \left[-\frac{k_1 k_2 k_3 L n_0}{(k_3 - k_1)(k_3 - k_2)} + \frac{k_2 k_3 L_0}{(k_3 - k_2)} - k_3 O_0 \right] e^{-k_3 t_{\text{ótimo}}} = 0 \quad \text{Eq. 9.2}$$

Esta é uma equação transcendental, cuja raiz pode ser determinada por meio de métodos numéricos. O método escolhido foi o Pégaso (BARROSO et al., 1987), pois não necessita do conhecimento das derivadas primeira e segunda e apresenta uma convergência próxima à do método de Newton (BARROSO et al., 1987). Substituindo esse tempo ótimo na equação 5.12, determina-se o valor da fração mássica máxima do ácido oléico.

9.1.2.4 Seletividades (S_{Ln} , S_L)

São calculadas a partir das constantes cinéticas das reações, segundo as expressões 4.4 e 4.5. A seletividade é importante quando se pretende privilegiar

uma reação química em detrimento de outra.

9.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os valores das respostas obtidas no programa são apresentados na tabela 9.3 e referem-se aos experimentos já numerados e citados na tabela 9.2. A primeira coluna da tabela 9.2 apresenta os valores correspondentes à potência específica para cada condição operacional. Verifica-se que a variação é pequena e esta se deve apenas ao efeito da temperatura na massa específica do óleo, que tem conseqüências na taxa de massa e no volume de óleo no tanque. Observa-se que o coeficiente R^2 para ajuste dos dados até um índice de iodo 100 é próximo da unidade e, portanto, indica que há uma muito boa correlação entre estes (MOORE, 2000). Para o índice de iodo 80, há várias situações em que o coeficiente R^2 é inferior a 0,95, ou seja, existem experimentos em que a variabilidade da taxa de reação até um índice de iodo 80 só é explicada em 89 a 94 % pelo modelo (LEVINE; BERENSON; STEPHAN, 2000); desta forma, outros fatores poderiam estar interferindo e causando uma falta de ajuste entre eles para aquelas condições operacionais.

O histograma dos efeitos é apresentado na figura 9.1 e seus valores estão na tabela 9.4. A análise desses efeitos mostra que todos os fatores são importantes no cálculo da taxa de reação seja até um índice de iodo igual a 100 ou igual a 80. Observa-se que apenas os fatores quadráticos da pressão (x_2Q) têm efeitos muito pequenos e que os da fração mássica de catalisador têm efeito negativo nestas taxas. Isso significa que, se qualquer uma das variáveis for aumentada, o resultado será um aumento nessas taxas de reação. Em relação à taxa de ácido oléico máxima (máxima quantidade de ácido oléico e mínimo tempo), pode-se observar que praticamente todos os fatores têm efeito positivo no seu aumento e que os efeitos quadráticos da pressão e o da fração mássica de catalisador são muito pequenos. Observa-se que a temperatura tem efeitos importantes na seletividade

linoléica, pois os fatores linear e quadrático têm efeitos positivos. O mesmo não pode ser afirmado para a pressão e para a fração mássica de catalisador, que apresentam fatores lineares e quadráticos com efeitos contrários. Quanto à seletividade linolênica, constata-se que os fatores lineares das três variáveis têm efeitos negativos, o mesmo ocorrendo com os quadráticos da temperatura e pressão. O único fator com efeito positivo é o quadrático da fração mássica de catalisador.

Tabela 9.3- Respostas para os diferentes experimentos, coeficiente R^2 para as velocidades globais da reação e potência específica.

Exp.	Po	-II ₁₀₀	R ² II ₁₀₀	-II ₈₀	R ² II ₈₀	t _{ótimo}	O _{máximo}	TO _{máxima}	S _{Ln}	S _L
	W/m ³	ks ⁻¹	-	ks ⁻¹	-	s	%	% /s	-	-
1	205,03	0,042	0,995	0,029	0,967	27637,6	76,56	2,77·10 ⁻³	1,60	35,22
2	205,03	0,074	0,993	0,050	0,957	16391,2	78,61	4,80·10 ⁻³	1,25	52,77
3	205,03	0,170	0,994	0,123	0,968	5980,2	73,38	1,23·10 ⁻²	1,52	22,34
4	205,03	0,314	0,994	0,216	0,959	3586,0	76,06	2,12·10 ⁻²	1,18	33,47
5	176,68	0,326	0,992	0,211	0,942	4116,3	80,27	1,95·10 ⁻²	1,32	77,99
6	176,68	1,006	1,000	0,633	0,896	910,0	78,29	8,60·10 ⁻²	1,25	49,46
7	176,68	0,468	0,969	0,360	0,925	2420,3	81,46	3,37·10 ⁻²	1,02	116,85
8	176,68	1,201	1,000	1,201	1,000	539,4	79,91	1,48·10 ⁻¹	0,97	74,10
9	190,89	0,434	0,982	0,287	0,921	2419,7	78,43	3,24·10 ⁻²	1,18	51,17
10	212,97	0,080	0,995	0,059	0,973	13187,7	74,23	5,63·10 ⁻³	1,40	25,15
11	190,89	0,132	0,994	0,098	0,972	7749,6	72,89	9,41·10 ⁻³	2,08	20,60
12	190,89	0,161	0,992	0,104	0,949	8286,1	80,05	9,66·10 ⁻³	1,23	74,18
13	168,64	1,146	1,000	1,146	1,000	661,6	80,59	1,22·10 ⁻¹	1,03	88,24
14	190,89	0,679	1,000	0,384	0,913	1839,2	79,31	4,31·10 ⁻²	1,03	63,28
15	190,89	0,744	1,000	0,543	0,956	1501,8	77,68	5,17·10 ⁻²	1,16	44,34

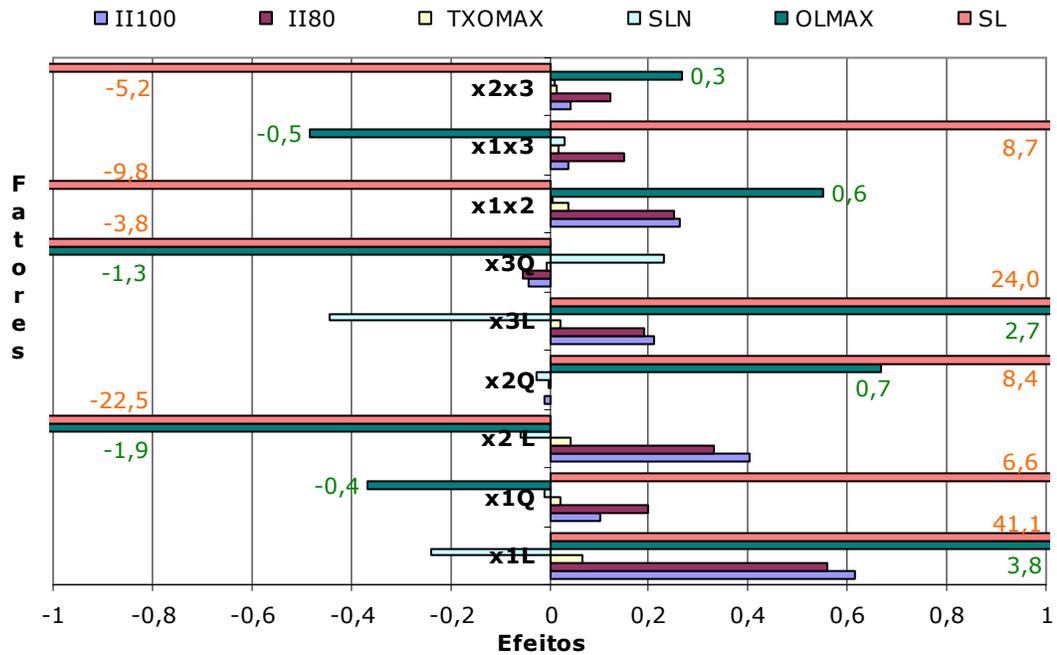


Figura 9.1- Histograma dos efeitos para os diversos fatores do modelo quadrático para todas as respostas em estudo.

Tabela 9.4- Valores para os efeitos, erro padrão, teste t e teste p para cada uma das respostas estudadas.

	Efeito	II ₁₀₀		II ₈₀					
		Erro ¹	Teste t	Teste p	Efeito	Erro ¹	Teste t	Teste p	
Médias e									
Interações									
	x ₁ L	0,443	0,0970	4,56	0,006	0,295	0,1017	2,90	0,034
	x ₁ Q	0,614	0,0528	11,64	0,000	0,559	0,0554	10,09	0,000
	x ₂ L	0,103	0,0793	1,30	0,250	0,200	0,0832	2,41	0,061
	x ₂ Q	0,404	0,0528	7,66	0,001	0,331	0,0554	5,98	0,002
	x ₃ L	-0,010	0,0793	-0,13	0,901	0,003	0,0832	0,04	0,971
	x ₃ Q	0,210	0,0528	3,98	0,011	0,192	0,0554	3,47	0,018
	x ₁ x ₂	-0,043	0,0793	-0,55	0,608	-0,055	0,0832	-0,67	0,535
	x ₁ x ₃	0,261	0,0690	3,79	0,013	0,251	0,0724	3,46	0,018
	x ₂ x ₃	0,040	0,0690	0,58	0,588	0,151	0,0724	2,08	0,092
		0,041	0,0690	0,60	0,574	0,123	0,0724	1,70	0,150

	Efeito	Erro ¹	Teste <i>t</i>	Teste <i>p</i>	Efeito	Erro ¹	Teste <i>t</i>	Teste <i>p</i>
	O_{max}				TO_{max}			
Médias e								
Interações	78,299	1,0123	77,35	0,000	0,032	0,0130	2,49	0,055
x_1L	3,809	0,5511	6,91	0,001	0,065	0,0071	9,16	0,000
x_1Q	-0,367	0,8278	-0,44	0,676	0,022	0,0106	2,10	0,089
$x_2 L$	-1,939	0,5511	-3,52	0,017	0,041	0,0071	5,76	0,002
x_2Q	0,667	0,8278	0,81	0,457	-0,001	0,0106	-0,10	0,926
x_3L	2,684	0,5511	4,87	0,005	0,021	0,0071	2,98	0,031
x_3Q	-1,291	0,8278	-1,56	0,180	-0,004	0,0106	-0,39	0,711
x_1x_2	0,551	0,7200	0,77	0,478	0,039	0,0092	4,20	0,008
x_1x_3	-0,482	0,7200	-0,67	0,533	0,016	0,0092	1,77	0,137
x_2x_3	0,265	0,7200	0,37	0,728	0,014	0,0092	1,49	0,197
	S_{LN}				S_L			
Médias e								
Interações	1,191	0,1357	8,78	0,000	50,204	5,9431	8,45	0,000
x_1L	-0,239	0,0739	-3,24	0,023	41,109	3,2352	12,71	0,000
x_1Q	-0,009	0,1110	-0,08	0,939	6,589	4,8596	1,36	0,233
$x_2 L$	-0,059	0,0739	-0,79	0,464	-22,501	3,2352	-6,96	0,001
x_2Q	-0,024	0,1110	-0,22	0,836	8,404	4,8596	1,73	0,144
x_3L	-0,444	0,0739	-6,01	0,002	24,010	3,2352	7,42	0,001
x_3Q	0,231	0,1110	2,08	0,092	-3,845	4,8596	-0,79	0,465
x_1x_2	0,007	0,0965	0,07	0,946	-9,771	4,2271	-2,31	0,069
x_1x_3	0,031	0,0965	0,32	0,759	8,706	4,2271	2,06	0,094
x_2x_3	0,009	0,0965	0,09	0,932	-5,158	4,2271	-1,22	0,277

¹ Erro na tabela acima se refere ao erro padrão.

Os efeitos com valores no teste *p* maiores do que 0,1 foram desconsiderados, pois não são significativos ao nível de confiança de 90 %. Esses mesmos efeitos apresentaram valores no teste *t* altos, o que confirma a hipótese de não serem significativos. A tabela 9.5 mostra os efeitos obtidos, o erro padrão,

os valores do teste t e o valores do teste p , para todas as respostas.

A verificação do modelo é obtida por meio dos testes F e R^2 , que são apresentados na tabela 9.5, para todas as respostas. O R^2 máximo explicável é igual a 1, pois, numa simulação, se os experimentos forem repetidos, a resposta será sempre a mesma e, portanto, não haverá erro puro. Os valores de R^2 obtidos para II_{100} , II_{80} , a taxa de oléico e S_L foram superiores a 0,97, ou seja, mais de 97 % da variação encontrada pode ser explicada pelo modelo. Para a fração máxima de ácido oléico, apenas 0,95 % pode ser explicada pelo modelo e, para a seletividade, esse valor é de 0,919 %. As figuras 9.2 e 9.3 mostram, à esquerda, os valores observados em função dos previstos, para as taxas da reação (II_{100} e II_{80}) e para a taxa máxima de obtenção do ácido oléico. Observa-se um bom ajuste entre os dados observados e o modelo, conforme já indicava o teste R^2 . À direita, das figuras, observam-se os resíduos obtidos com o modelo. Constata-se uma boa dispersão, ou a ausência de um padrão de comportamento, o que indica que há uma regressão significativa (BARROS NETO; SCARMINO; BRUNS, 1999).

Tabela 9.5- Análise de variância para o modelo quadrático e todas as respostas estudadas.

	Soma Quadrática -SQ						G.L.
	II_{100}	II_{80}	O_{max}	TO_{max}	S_{Ln}	S_L	
Regressão	2,188	1,916	96,09	0,027	1,055	10240,19	9
Resíduo	0,048	0,052	5,184	0,001	0,093	178,68	5
Falta de Ajuste	2,188	1,916	96,09	0,027	1,055	10240,19	5
Total	2,236	1,968	101,27	0,028	1,149	10418,87	14
	Média Quadrática-MQ						
Regressão	0,243	0,213	10,68	0,0030	0,1173	1137,80	
Resíduo	0,010	0,010	1,037	0,0002	0,0186	35,74	
Falta de Ajuste	0,438	0,383	19,22	0,0054	0,2111	2048,04	
R^2	0,979	0,973	0,949	0,970	0,919	0,983	
$F_{calculado}$	25,56	20,33	10,30	17,68	6,29	31,84	

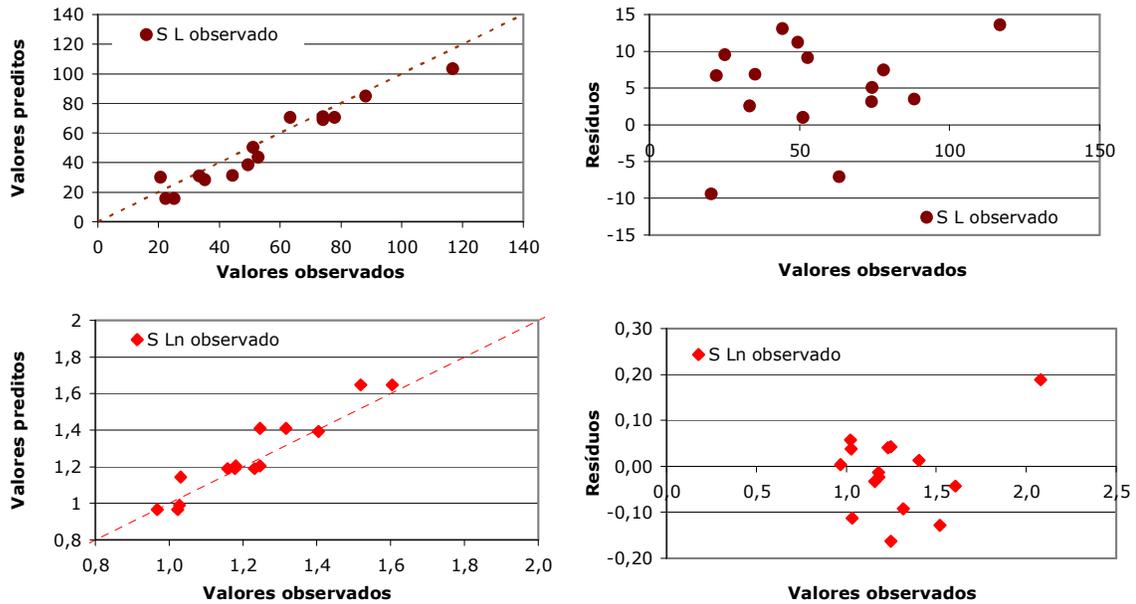


Figura 9.2- À esquerda da figura, valores preditos pelo modelo em função dos observados e, à direita, os resíduos do modelo.

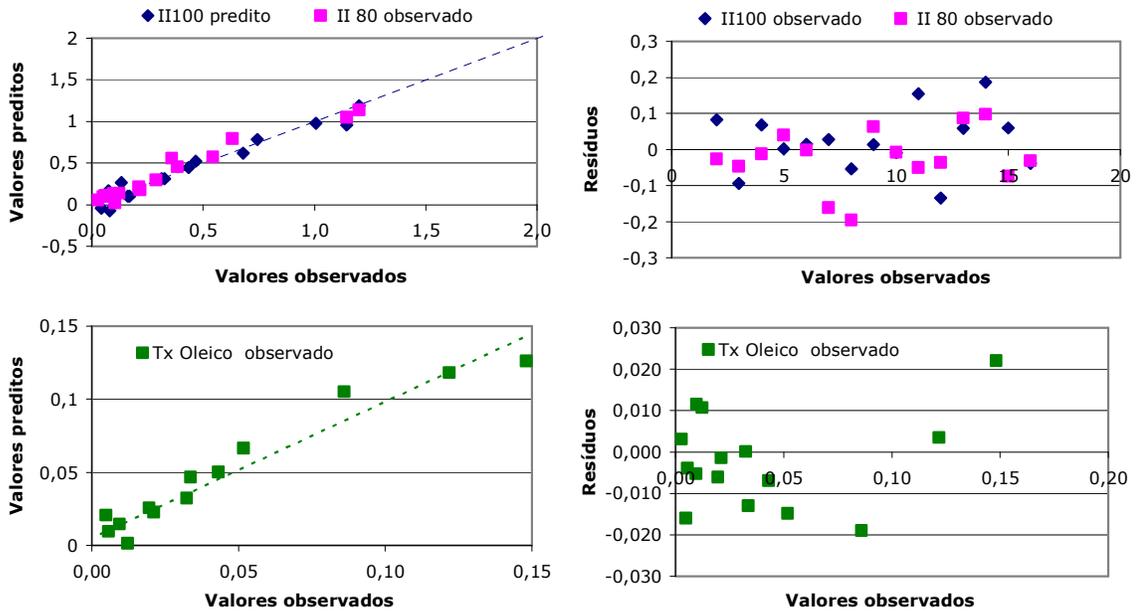


Figura 9.3-À esquerda da figura, valores preditos pelo modelo em função dos observados e, à direita os resíduos do modelo.

A partir dos coeficientes de regressão obtidos, é possível escrever as equações para o modelo codificado, para cada uma das respostas estudadas, equações 9.3 a 9.8.

$$II_{100} = 0,443 + 0,307 x_1 + 0,202 x_2 + 0,105 x_3 + 0,131 x_1 x_2 \quad \text{Eq. 9.3}$$

$$II_{80} = 0,295 + 0,279 x_1 + 0,1 x_1^2 + 0,166 x_2 + 0,096 x_3 + 0,125 x_1 x_2 + 0,075 x_1 x_3 \quad \text{Eq. 9.4}$$

$$O_{\max} = 78,299 + 1,905 x_1 - 0,183 x_1^2 - 0,969 x_2 + 1,342 x_3 \quad \text{Eq. 9.5}$$

$$TO_{\max} = 0,032 + 0,032 x_1 + 0,011 x_1^2 + 0,020 x_2 + 0,0105 x_3 + 0,0194 x_1 x_2 \quad \text{Eq. 9.6}$$

$$S_{Ln} = 1,191 - 0,12 x_1 - 0,222 x_3 + 0,116 x_3^2 \quad \text{Eq. 9.7}$$

$$S_L = 50,20 + 20,555 x_1 - 11,251 x_2 + 12,005 x_3 - 4,885 x_1 x_2 + 4,353 x_1 x_3 \quad \text{Eq. 9.8}$$

Decodificando as equações acima obtém-se:

$$II_{100} = -1,495 + 3,186 \cdot 10^{-3} T - 1,012 \cdot 10^{-5} P + 0,365 Cat + 2,544 \cdot 10^{-8} TP \quad \text{Eq. 9.9}$$

$$II_{80} = 13,973 - 6,028 \cdot 10^{-2} T + 6,452 \cdot 10^{-5} T^2 - 9,8599 \cdot 10^{-6} P - 2,7199 Cat + 2,4088 \cdot 10^{-8} P T + 6,6142 \cdot 10^{-3} T Cat \quad \text{Eq. 9.10}$$

$$O_{\max} = 29,748 + 0,158 T - 1,181 \cdot 10^{-4} T^2 - 7,352 \cdot 10^{-6} P + 4,6592 Cat \quad \text{Eq. 9.11}$$

$$TO_{\max} = 1,438 - 6,422 \cdot 10^{-3} T + 7,097 \cdot 10^{-6} T^2 - 1,574 \cdot 10^{-6} P + 3,739 \cdot 10^{-9} TP + 0,0365 Cat \quad \text{Eq. 9.12}$$

$$S_{Ln} = 3,366 - 3,048 \cdot 10^{-3} T - 2,211 Cat + 1,3984 Cat^2 \quad \text{Eq. 9.13}$$

$$S_L = -184,806 + 0,496 T + 3,492 \cdot 10^{-4} P - 135,523 Cat - 9,4135 \cdot 10^{-7} PT + 0,3839 T Cat \quad \text{Eq. 9.14}$$

Analisando a figura 9.4, pode-se constatar que, em pressões, temperatura e concentrações de catalisador altas, será alcançada a maior, velocidade global da reação até atingir um índice de iodo igual a 80 (II_{80}). Pode-se observar, ainda, que, para valores de temperatura acima do nível zero, um pequeno aumento nesta acarreta um aumento na velocidade da reação mais expressivo se a pressão e a fração mássica de catalisador forem baixas. Em temperaturas baixas, a velocidade da reação é baixa, mesmo que a pressão ou o catalisador estejam em níveis mais altos. O aumento da pressão e do catalisador provocam um aumento na velocidade da reação; entretanto, o aumento da pressão afeta positivamente a velocidade da reação, especialmente em baixas concentrações de catalisador. Para altas concentrações de catalisador, o efeito da pressão é pequeno. Wisniak e Albright (1961) já haviam mostrado que a velocidade da reação era afetada linearmente pela temperatura na faixa de 100 a 130 °C e que era proporcional ao aumento da quantidade de catalisador, exceto para quantidades inferiores a 0,04 %Ni e era proporcional a $P^{0,6}$.

Os resultados obtidos para a seletividade linolênica (S_{Ln}) mostram que há pouca variação no seu valor com as mudanças nas condições de processo. Isso concorda com Allen (1987), que afirma que a seletividade linolênica dos catalisadores de níquel não é afetada pelas condições operacionais usuais, mostrando com isso que há uma semelhança nos mecanismos de hidrogenação dos grupos diinsaturados e triinsaturados. Valverde (1996) salienta que a importância desse parâmetro está em hidrogenar preferencialmente o ácido linolênico sem atingir significativamente o ácido linoléico, o que significa, para o óleo de soja, a minimização na reversão do sabor. Analisando a figura 9.5 (acima), é possível verificar que a seletividade linolênica é beneficiada pela baixa fração de catalisador e pela baixa temperatura. A pressão é a variável que menos afeta a seletividade linolênica, mas também contribui para o aumento desta, se mantida em níveis mais baixos.

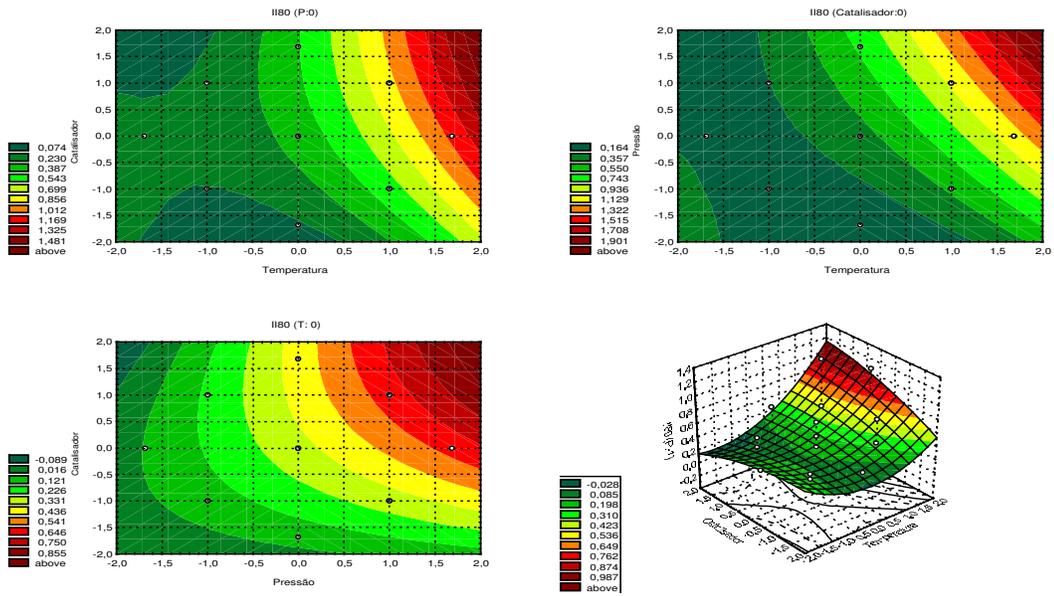


Figura 9.4-Efeito das variáveis temperatura, pressão e fração mássica de catalisador na velocidade global da reação até atingir um índice de iodo igual a 80.

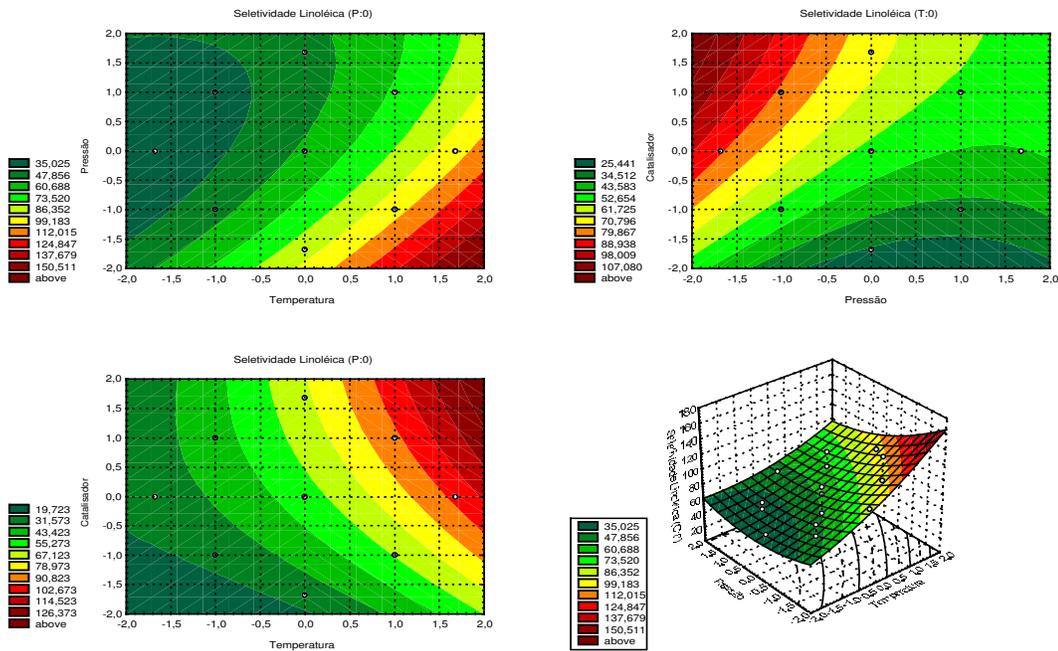


Figura 9.5-Efeito das variáveis temperatura, pressão e fração de catalisador na S_{Ln}.

A seletividade linoléica em bases químicas é a hidrogenação preferencial dos ácidos graxos com grupos poliinsaturados em relação aos ácidos graxos com grupos monoinsaturados (COENEN, 1976; ALLEN, 1978). Verifica-se, pela figura 9.6, que o aumento da pressão sempre reduz a seletividade linoléica, conforme já evidenciado por Albright (1963), Patterson (1983) e outros. Com a temperatura e o catalisador, o efeito é inverso, ou seja, sempre que houver um aumento na variável, haverá um aumento significativo na seletividade linoléica. Esse fato era conhecido e citado para condições operacionais em que a resistência de transferência de massa controla o processo (ALBRIGHT, 1963). Verifica-se que o aumento da temperatura será mais expressivo se a fração mássica de catalisador for baixa (ALLEN et al., 1982). É possível afirmar que a seletividade linoléica será beneficiada com o aumento das temperaturas e da fração mássica de catalisador e com a redução da pressão. Koetsier (1999) afirma que, à medida que a temperatura aumenta, a limitação difusional do hidrogênio dentro das partículas de catalisador começará a afetar a seletividade.

A máxima produção de ácido oléico com o menor tempo de reação poderá ser obtida em altas concentrações de catalisador, altas temperaturas e altas pressões, conforme mostra a figura 9.7. Verifica-se que, em temperatura baixas, valores menores do que o nível zero, o efeito do aumento de catalisador ou da pressão praticamente não interfere nessa taxa de produção de oléico. Para uma dada temperatura, observa-se que o aumento da pressão aumenta mais significativamente a produção de ácido oléico em baixas concentrações de catalisador do que em altas.

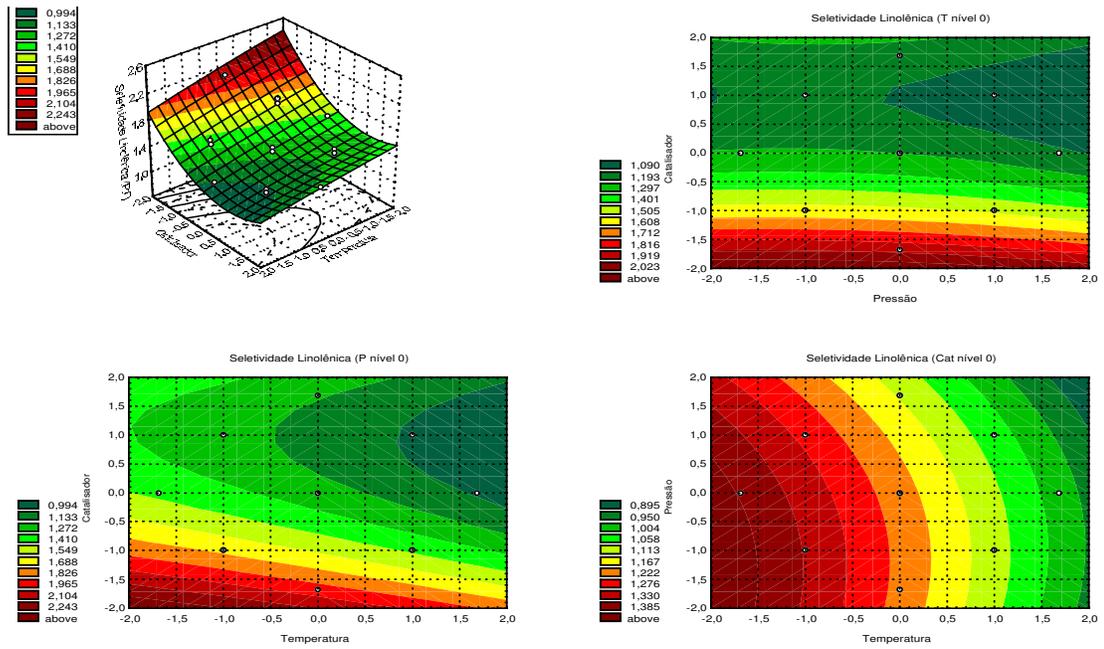


Figura 9.6-Efeito das variáveis temperatura, pressão e fração de catalisador na S_L .

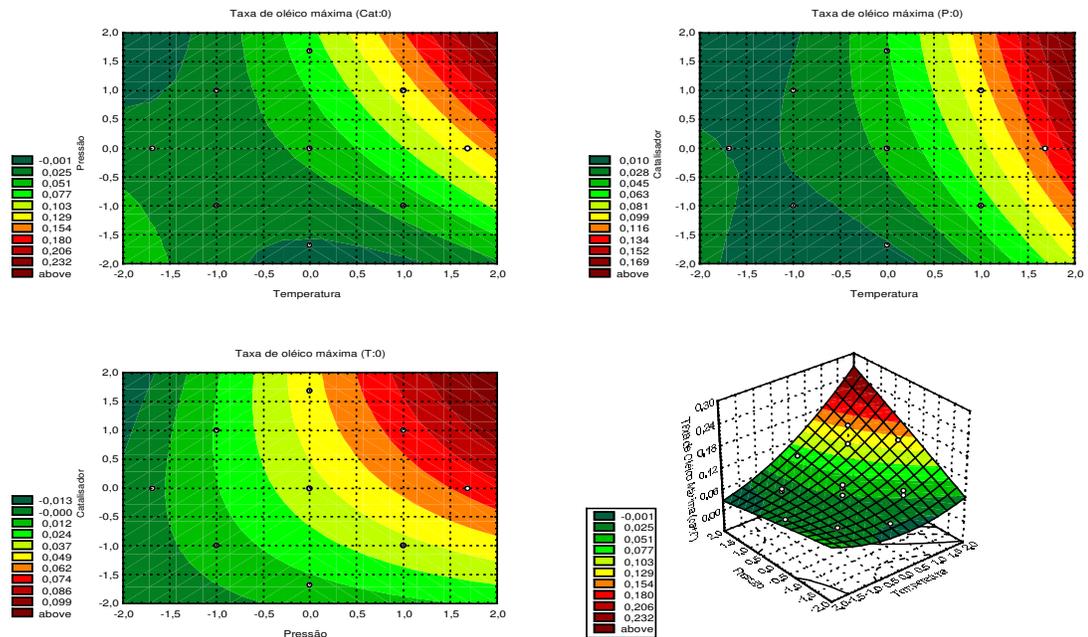


Figura 9.7-Efeito das variáveis temperatura, pressão e fração mássica de catalisador na taxa de máxima produção de ácido oléico.

CONCLUSÕES FINAIS E SUGESTÕES

A partir dos dados experimentais e da utilização dos três modelos, foi possível verificar a importância da ativação do catalisador previamente à hidrogenação, pois um tempo significativo da reação é consumido para reativá-lo. Esse tempo, chamado tempo de indução, interferiu em todos os modelos propostos, que, por sua vez, melhoraram significativamente quando a correção destes pelo tempo de indução foi efetuada.

A cinética proposta por Chen et al. (1981) subestima a seletividade linolênica, enquanto pela AOCS (1998) os valores oscilam ao redor de 2. Quanto à seletividade linoléica, a cinética proposta por Chen et al. (1981) superestima estes valores.

O coeficiente volumétrico de transferência de massa para o líquido, obtido com os dados experimentais de Valverde (1996), foi coerente com o dos reatores de hidrogenação em escala piloto ou industriais, mas foi inferior aos sugeridos por alguns autores para reatores *loop*. O coeficiente volumétrico de transferência de massa para o sólido aumentou com o aumento da fração mássica de catalisador, conforme esperado. Entretanto, esse coeficiente quase não variou com a temperatura nessas faixas utilizadas. Por meio desses coeficientes volumétricos de transferência de massa, pode-se concluir que a resistência à transferência de

massa para o sólido é muito pequena quando comparada à resistência para o líquido e, portanto, poderia ser desprezada, como sugerem vários autores.

A partir do critério Weisz-Prater, pode-se concluir que a resistência à difusão do hidrogênio dentro dos poros do catalisador é desprezível e que não devem ocorrer gradientes significativos de concentração do hidrogênio nesses poros.

No cálculo das constantes cinéticas, a potência dissipada por unidade de volume deve ser calculada utilizando-se as propriedades do óleo que escoam pelo bocal do ejetor, a vazão do óleo e o volume da mistura reacional, ou seja, o volume de óleo no reator.

A partir da análise de regressão (R , R^2 , curva de ajuste e gráfico de resíduos), foi possível concluir que o modelo de reator batelada é capaz de descrever os dados experimentais.

A melhor forma de escrever as equações diferenciais utilizadas nesses modelos consiste em calcular a derivada do tempo na posição avançada e a derivada da posição, quando houver, no tempo avançado. No reator tubular, é adequado utilizar a velocidade da reação média em cada um de seus elementos e, no reator de mistura, utiliza-se a velocidade da reação na saída (igual à do interior) e no tempo mais avançado. Dessa forma, obtém-se convergência e estabilidade com intervalos de tempo grandes e poucas divisões no reator tubular. Assim, reduziu-se o número de iterações e o tempo de processamento sem prejudicar a convergência e estabilidade do sistema de equações.

No que se refere à associação CSTR-PFR, concluiu-se que não há diferenças quanto à utilização do PFR operando em regime permanente ou transiente.

Constatou-se também que não há variação significativa na fração mássica dos componentes da reação ao longo do reator tubular. Por meio dos coeficientes de correlação, coeficiente de determinação, curva de ajuste e gráfico de resíduos, foi possível concluir que o modelo é adequado à descrição dos dados experimentais da hidrogenação, se o tempo de indução for incluído.

Quanto ao modelo que associa reatores de mistura em série, constatou-se que este não apresenta variação na fração mássica dos componentes da reação, ao longo da série de reatores de pequenos tanques, para um dado instante de tempo. Constatou-se também que associar um ou mais reatores de mistura em série com o tanque do hidrogenador não altera significativamente as concentrações dos componentes, para um dado instante de tempo. A partir da análise estatística já citada, foi possível concluir que esse modelo também é adequado à descrição dos dados experimentais, se o tempo de indução for incluído.

Comparando os três modelos entre si, verifica-se que a associação de um CSTR-PFR operando em regime permanente é a que apresenta pior ajuste com os dados experimentais, quando se utiliza ou não o tempo de indução. O modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais é o da associação de dez reatores em série. Entretanto, constata-se que a variação entre os três é muito pequena, quando o tempo de indução é considerado, e a análise de variância pôde mostrar que não há diferença significativa entre os três modelos.

A análise de regressão, para condições operacionais superiores àquelas empregadas no modelo cinético de Chen et al. (1981), mostra que os três modelos, com tempo de indução, descrevem adequadamente os dados experimentais de Valverde (1996). Os coeficientes estatísticos são levemente inferiores aos obtidos na faixa ideal. A análise de variância também comprovou que não há diferença significativa entre os três modelos para essa situação.

No que se refere às propriedades massa específica e calor específico do óleo, concluiu-se que estas não apresentam variação significativa com a composição do óleo, mas variam de forma expressiva com a temperatura. Dessa forma, sugere-se que essas propriedades sejam consideradas constantes e iguais à média entre o início e o final da reação, uma vez que o reator opera com temperatura constante.

A partir do conhecimento adquirido pode-se sugerir os seguintes estudos:

- ∇ Avaliar as condições hidrodinâmica do reator loop, especialmente: coeficiente de retenção do gás no tanque e tubo do trocador; tamanho das bolhas; pressões medidas na câmara de sucção do ejetor, etc.
- ∇ Avaliar os coeficientes de transferência de massa, desse reator, utilizando outros métodos experimentais.
- ∇ Realizar a hidrogenação do óleo de soja utilizando vazões de recirculação maiores, avaliando os coeficientes de transferência de massa e as alterações nos tempos de hidrogenação, seletividades, etc.
- ∇ Utilizar outros métodos matemáticos na resolução do sistema de equações obtido.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBRIGHT, L. F. Application of partial hydrogenation theory to the design of commercial reactors for hydrogenating triglyceride oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v. 50, p. 255-259, july 1973.

ALBRIGHT, L. F. Mechanism of hydrogenation of triglycerides. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v. 40, p. 16-29, may 1963.

ALBRIGHT, L. F. Partial hydrogenation of triglycerides: relationship between chemical reactions, physical transfer steps and adsorption steps. In: HASTERT, R. **Hydrogenation: Proceegings of an AOCS Colloquium**. Illinois: American Oil Chemist's Society, 1987. Cap.2, p.11- 40.

ALBRIGHT, L. F.; WISNIAK, J. Selectivity and isomerization during partial hydrogenation of cottonseed oil and methyl oleate: effect of operating variables. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v. 39, p. 14-19, jan. 1962.

ALLEN, R. R. Principles and catalysts for hydrogenation of fats and oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v. 55, n. 11, p. 792-795, nov. 1978.

ALLEN, R. R. Theory of Hydrogenation and isomerization. In: HASTERT, R. **Hydrogenation: Proceegings of an AOCS Colloquium**. Illinois: American Oil Chemist's Society, 1987. Cap.1, p. 1-10.

ALLEN, R. R.; FORMO, M. W.; KRISHNAMURTHY, R. G.; McDERMOTT, G. N.; NORRIS, F. A.; SONNTAG, N. O. V. **BAILEY'S Industrial oil and fat**. 4.ed. New York: John-Wiley & Sons, 1982. 2v.

ANDERSSON, K.; HELL, M.; LÖWENDAHL, L.; SCHÖÖN, N. H. Diffusivities of hydrogen and glyceryl trioleate in cottoonseed oil at elevated temperature. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v. 51, n. 4, p. 171-173, apr. 1974.

ANTONIASI, R. **Hidrogenação seletiva de óleo de soja: desempenho de catalisadores de níquel influência das condições de processo**. Campinas, 1991. 142p. Tese (Mestre em Tecnologia de Alimentos)-Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1991.

AOCS – OFFICIAL METHODS AND RECOMMENDED PRACTICES OF THE AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. Official methods and recommended practices of the AOCS, 4.ed. Champaign:s.e., 1995. 2v.

AOCS – OFFICIAL METHODS AND RECOMMENDED PRACTICES OF THE AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. Official methods and recommended practices of the AOCS, 5.ed. Champaign:s.e., 1998. 2v.

ARAUJO, M. E.;MEIRELES, M. A. A. Improving phase equilibrium calculation with the peng-Robinsn EOS for fats an oils related copounds/supercritical CO₂ systems. **Fluid Phase Equilibria**, n. 169, p. 49-64, 2000.

ARÉVALO PINEDO, A. **Projeto e desempenho de um reator de recirculação para hidrogenação**. 1995. 82 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos)-Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1995.

BAILEY, A. E. Some additional notes on the kinetics and theory of fatty oil hydrogenation. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v. 26, n. 11, p. 644-648, nov. 1949.

BAILEY, A. E. Some additional notes on the kinetics and theory of fatty oil hydrogenation. **The Journal of the American Oil Chemists' Society**, s.l., p. 644-648, nov. 1949.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e otimização de experimentos**. 2.ed. Campinas: Editora da Unicamp, 1995. 299p.

BARROSO, L. C.; BARROSO, M. M. A.;CAMPOS FILHO, F. F.;CARVALHO, M. L. B.; MAIA, M. L. **Cálculo Numérico** – com aplicações. 2.ed. São Paulo: Habra Ltda, 1987. 367p.

BEENACKERS, A. A. C. M.; van SWAAIJ, W. P. M. Mass Transfer in gas-liquid slurry reactors. **Chemical Engineering Science**, Great Britain, v. 48, n.18, p. 3109-3139, 1993.

BERN, L. A computational method of estimating parameters in rate equations of fat hydrogenation. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v. 54, n. 6, p. 245-248, june 1977.

BERN, L.; HELL, M.; SCHOON, N. H. Kinetics of hydrogenation of rapeseed oil .1. Influence of transport steps in kinetic study. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v. 52, n. 6. p. 182-187, 1975.

BERN, L.; LIDEFELT, J. O.; SCHOON, N. H. Mass transfer and scale-up in fat hydrogenation. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v. 53, n. 7, p. 463-518, july 1976

BIRD, R. B.; STEWARD, W. E.; LIGHTFOOD, E. N. **Transport Phenomena**. New York: John Wiley & Sons, 1960. 780p.

BUEHLER, G.; Hydrogenation of fatty acids. In: JONHSON, R. W.; FRITZ, E. **Fatty acids in industry**. New York: Marcel Dekker, 1989. Cap. 5, p. 113-138.

BUTTERFIELD, R. O.; DUTTON, H. J. Digital computer program for calculating selectivities of hydrogenation catalysts. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v. 44, n. 10, p. 549-550, 1967.

CHAKRAVARTY, T.; BHATIA, S.; SARAF, D. N. A Simulation Study of Industrial Vegetable oil Hydrogenation Reactors. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v. 59, n. 4, p. 157-161, apr. 1982.

CHEN, A. H.; MCINTIRE, D. D.; ALLEN, R. R. Modelling of reaction rate constants and selectivities in soybean oil hydrogenation. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v. 58, n. 8, p. 816-818, aug. 1981.

CHEN, A. H.; MCINTIRE, D. D.; GIBSON, P.; COVEY, W. L. Investigation and modeling of mass transfer in soybean oil hydrogenators. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v. 60, n. 7, p. 1326-1330, July 1983.

COENEN, J. W. E. Hydrogenation of edible oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v. 53, p. 382-396, june 1976.

CONCORDIA, J. J. Batch catalytic gas/liquid reactors: types and performance characteristics. **Chemical Engineering Progress**, s.l., p. 50-54, mar. 1990.

CRAMERS, P. H. M. R.; BEENACKERS, A. A. C. M.; van DIERENDONCK, L. L. Hydrodynamics and mass transfer characteristics of a loop-venturi reactor with a downflow liquid jet ejector. **Chemical Engineering Science**, s.l., v. 47, n. 13/14, p. 3557-3564, 1992.

CUNHA, M. C. C. **Métodos numéricos**. 2. ed. Campinas: Editora da Unicamp, 2000. 265p.

DIRIX, C. A. M. C.; van der WIELE, K. Mass transfer in jet reactor. **Chemical Engineering Science**, s.l., v. 45, n. 8, p. 2333-2340, 1990.

DUTTA, N. N.; RAGHAVAN, K. V. Mass transfer and hydrodynamic characteristics of *loop* reactors with downflow liquid jet ejector. **The Chemical Engineering Journal**, s.l., v. 36, p. 111-121, 1987.

EDVARDSSON, J.; IRANDOUST, S. Reactors for hydrogenation of edible oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v. 71, n. 3, p. 235-241, mar. 1994.

ELDIB, I. A.; ALBRIGHT, L. F. Operating variables in hydrogenating cottonseed oil. **Chemical Process**, s.l., v. 49, n. 5, p. 825-831, may 1957.

FILLION, B.; MORSI, B. I.; HEIER, K. R.; MACHADO, R. M. Kinetics, gas-liquid mass transfer, and modeling of the soybean oil hydrogenation process. **Industrial Chemistry Engineering Research**, s.l., v. 41, p. 697-709, 2002.

FOGLER, H. S. **Elements of chemical reaction engineering**. 3.ed. Upper Saddle River: Prentice-Hall, 1999. 967p. (Prentice Hall International Series in the Physical and Chemical Engineering Sciences).

FROMENT, G. F.; BISHOFF, K. B. **Chemical Reactor analysis and design**. 2.ed. New York: John Wiley & Sons, 1990. 664p. (Wiley Series in Chemical Engineering).

GRAU, R. J.; CASSANO, A. E.; BALTANÁS, M. A. Catalysts and network modeling in vegetable oil hydrogenation processes. **Catalysis Review**.—Science Engineering, s.l., V. 30, n. 1, p. 1-8, 1988.

GREENWOOD, T. S. *Loop reactor for catalytic hydrogenation*. **Chemistry and Industry**, s.l., v. 3, p. 94-98, feb. 1986.

GROTHUES, B. G. M. Hydrogenation of palm and lauric oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v. 62, n. 2, p. 390-399, feb. 1985.

GUT, G.; KOSINKA, J.; PRABUCKI, A.; SCHUERCH A. Kinetics of the liquid-phase hydrogenation and isomerisation of sunflower seed oil with nickel catalysts. **Chemical Engineering Science**, Great Britain, v. 34, p. 1051-1056, 1979.

HALVORSEN, J. D.; MAMMEM, W. C.; CLEMENTS, L. D. Density estimation for fatty acids and vegetable oils based on their fatty acids composition. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v. 70, n. 9, p. 875-880, sept. 1993.

HASHIMOTO, K.; MUROYAMA, K.; NAGATA, S. Kinetics of the hydrogenation of fatty oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v. 48, p. 6, p. 291-295, june 1971.

HASTERT, R. C. Hydrogenation. In: WAN, P. J. **Introduction to fats and oils technology**. Illinois: American Oil Chemists' Society, 1991. Cap.8, p.113-136.

HOFFMANN, G. Fat-modification processes. In: **The chemistry and technology of edible oils and fats and their high fat products**. London: Academic Press Limited, 1989. Cap. 8, p. 201-245.

HUI, YIU H. (ed.). **Bailey's industrial oil and fat products**. 5.ed. New York: Wiley Interscience, 1996. 5 v.

JOBACK, K. G.; REID, R. C. Estimation of pure-component properties from group-contributions. **Chemical Engineering Communication**, USA, v. 57, p. 233-243, 1987.

JOHNSON, K. C. Hydrogenation. Practical aspects of converter design, heat recovery and catalyst separation. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v. 66, p. 11, p. 1547-1553, nov. 1989.

JONKER, G. H. **Hydrogenation of oils and fats**. 1999. 138 p. Thesis (Doctor) Faculty of Science, University of Groningen, Groningen, 1999. Disponível em: <<http://www.ub.rug.nl/eldoc/dis/science/g.h.jonker>> Acesso em: 22 abr. 2003.

KHEIRI, M. S. A. **Hydrogenation**. Separata de: Porim Technology, Malasya n. 10, 52 p., july 1984. Palm oil Research Institute.

KOETSIER, W. T. Hydrogenation of edible oils: Technology and applications. In: GUNSTONE, F. D.; PADLEY, F. B. **Lipids Technologies and applications**. New York: Marcel Dekker, 1997. Cap. 10, p. 265-303.

LEHTONEN, J.; KAPLIN, J.; SALMI, T. J.; KAPLIN, J.; HAARIO, H.; VUORI, A.; TIRRONEN, E. Modelling and scale-up of a *loop* reactor for hydrogenation process. **Chemical Engineering Science**, s.l., v. 54, p. 2793-2798, 1999.

LEUTERITZ, G. M.; REIMANN, P.; VERGÉRES, P. *Loop* Reactors: better gas/liquid contact. **Hydrocarbon processing**, s.l., p. 99-100, june 1976.

LEUTERITZ, G. M. Loop reactor gives fast, cool, liquid-phase hydrogenation reactions. **Process Engineering**, s.l., p. 62-63, dec. 1973.

LEVENSPIEL, O. **Engenharia das reações químicas**. São Paulo: Edgard Blucher, 1974. 2v.

LEVINE, D. M.; BERENSON, M. L.; STEPHAN, D. **Estatística: Teoria e Aplicações usando Microsoft Excel em português**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2000. 811p.

MALONE, R. J. *Loop* reactor technology improves catalytic hydrogenations. **Chemical Engineering Progress**, s.l., v.76, n. 6, p. 53-59, june 1980.

MATTIL, K. F. Hydrogenation. In: SWERN, D. (ed). **Bailey's industrial oil and fat products**. 3.ed. New York: John Wiley & Sons, 1982.

MORAD, N. A.; KMAL, A. A. M.; PANAU, F.; YEW, T. W. Liquid specific heat capacity estimation for fatty acids, triacylglycerols, and vegetable oils based on their fatty acid composition. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v. 77, n. 9, p. 1001-1005, sept. 2000.

MOHARIR, A. S.; BHATIA, S.; SARAF, D. N. An Improved Model for industrial Vegetable oil Hydrogenation. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v. 60, n. 4, p. 785-788, april 1983a.

MOHARIR, A. S.; BHATIA, S.; SARAF, D. N. Optimization of Industrial Vegetable Oil Hydrogenators. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v. 60, n. 8, p. 1543-1547, aug. 1983b.

MOORE, D. **A estatística básica e sua prática**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2000. 481p.

O'BRIEN, R. D. **Fats and oils: formulation and Processing for applications**. USA: Technomic Publishing Company, 1998. 667 p.

PATTERSON, H. B. W. **Hydrogenation of fats and oils**. London: Applied Science Publishers, 1983. 310 p.

PERRY, R. H.; CHILTON, C. H. **Manual de Engenharia Química**. 5.ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1980.

PINTO, J. C.; LAGE, P. L. C. **Métodos Numéricos em Problemas de Engenharia Química**. Rio de Janeiro: COPPE, 1997. 194p.

PURI, P. S. Hydrogenation of oils and fats. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v. 57, n. 11, p. 850A-853A, nov. 1980.

RADHAKRISHNAN, V. R.; MITRA, A. K. Pressure drop, holdup and interfacial area in vertical two-phase flow of multi-jet ejector induced dispersions. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, s.l., v. 62, n. 2, p. 170-178, apr. 1984.

RAY, J. D.; CARR, B. T. Empirical modeling of soybean oil hydrogenation. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v. 62, n. 8, p. 1218-1222, aug. 1985.

REID, R.C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. **The properties of gases & liquids**. 4.ed. New York: McGraw-Hill, 1987. 742 p.

RIHANI, D. N.; DORAISWAMY, L. K. Estimation of heat capacity of organic compounds from group contributions. **Industrial and Engineering Chemistry**, s.l., v. 4, n. 1, p. 17-21, feb. 1965.

ROGERS, D. W.; HOYTE, O. P. A; HO, R. K. C. Heats of hydrogenation of large molecules. Part 2- Six unsaturated and polyunsaturated fatty acids. **Journal of Chemical Society - Faraday Transaction I**, s.l., v. 74, part. 1, p. 46-52, 1978.

SALMI, T.; LEHTONEN, J.; KAPLIN, J.; VUORI, A.; TIRRONEN, E.; HAARIO, H. A homogeneous-heterogeneously catalysed reaction system in a *loop* reactor. **Catalysis Today**, s.l., v. 48, p. 139-145, 1999.

SÄNGER, P.; DECKWER, W. D. Liquid-solid mass transfer in aerated suspension. The **Chemical Engineering Journal**, Netherlands, v. 22, p. 179-186, June 1981.

SANTACESARIA, E.; PARRELLA, M.; Di SERIO, S.N.M.; BORRELLI, G. Role of mass transfer and kinetics in the hydrogenation of rapeseed oil on a supported palladium catalyst. **Applied Catalysis A: General**. Louvain-la-Neuve, v. 116, n. 1-2, p. 269-294, sept. 1994.

SANTANA, P. L. **Modelagem matemática para reator trifásico: modelos determinísticos, neuronais e híbridos**. 1999. 201 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química)-Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.

STENBERG, O.; SCHOON, N. H. Aspects of the graphical determination of the volumetric mass-transfer coefficient in liquid-phase hydrogenation in a slurry reactor. **Chemical Engineering Science**. Great Britain, v. 40, n. 12, p. 2311-2319, 1985.

SUSU, A. A.; OGUNYE, A. F. Nickel-catalysed hydrogenation of soybean oil: I. Kinetics, equilibrium and mass transfer determinations. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Champaign, v. 58, n. 6, p. 657-661, June 1981.

TEIXEIRA, M. B. F. **Hidrodinâmica e transferência de massa em ejetores líquido-gás com fluxo descendente**. 1999. 146 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos)-Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.

UROSEVIC, D. Improvement of the Buss *Loop* Reactor in the oil and fat Industry. In: WORLD CONFERENCE EMERGING TECHNOLOGY OF FATS OIL INDUSTRY, 1986, **Proceedings**. 1986, p.128-132.

VALVERDE, A. G. C. **Construção e avaliação do desempenho de um reator tipo "loop" na hidrogenação de óleo de soja**. 1996. 138 p. Tese (Mestrado em Engenharia de Alimentos)-Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1996.

VELDSINK, J. W.; BOUMA, M. J.; SCHOON, N. H.; BEENACKERS, A. A. C. M. Heterogeneous Hydrogenation of Vegetable oOils: A Literature Review. **Catalysis Review. –Science Engineering**, s.l., V. 39, n.3, p. 253-318, mar. 1997.

WISNIAK, J.; ALBRIGHT, L. F. Hydrogenating cottonseed oil at relatively high pressure. **Engineering Approaches**, s.l., v. 53, n. 5, p. 375-380, may 1961.

APÊNDICE A-Listagens das Funções em C

1 Listagem da função MaMol()

Esta função transforma a composição em %massa de uma mistura em composição molar.

```
void MaMol(void)
{
/* Entrada de dados com a composição da alimentação em % massa e calcula a
composição em %molar. */
double Somol=0, i;
for( i=0; i<=24; i++) {
    Dados[i].Cmol=Dados[i].Alimassa/Dados[i].MW;
    Somol+=Dados[i].Cmol;          /* gmol solução / 100 g solução*/
}
for(i=0;i<=24;i++) Dados[i].Cmol=Dados[i].Cmol*100/Somol;
fprintf(fp,"\nCOMPOSIÇÃO DO ÓLEO\n\n");
for(i=0;i<=24;i++){    Dados[i].Alimol=Dados[i].Cmol;
    if (Dados[i].Alimol != 0) fprintf(fp,"Porcentagem do %s em massa é \t%f \t e em
mol é \t%f\n", Dados[i].Formula, Dados[i].Alimassa, Dados[i].Alimol);
}
return;
}
```

2 Listagem da função MolMa()

Esta função transforma a composição molar de uma mistura em composição massica.

```
void MolMa(void)
{
int i;
Somassa=0;
for( i=0; i<=24; i++) {
    Dados[i].Cmassa=Dados[i].Cmol*Dados[i].MW;    Somassa += Dados[i].Cmassa ;
```

```

    }
for(i=0;i<=24;i++)  Dados[i].Cmassa = Dados[i].Cmassa * 100 / Somassa ;
return;
}

```

3 Listagem da função Param(double TT)

Esta função calcula os parâmetros necessários para a determinação das propriedades molares da mistura de ácidos graxos que compõe a alimentação e as propriedades do óleo.

```

void Param(double TT)
{
double Cpomix=0, Cpmix=0, FcCp, FAcmix=0,TCritmix=0, MWmix=0, Tred, FcRo,
KTred, Rackmix=0, K1mix=0, SV;
int ii;
for(ii=0;ii<=24;ii++){
Dados[ii].Cpo=Dados[ii].CpA+Dados[ii].CpB*TT+Dados[ii].CpC*TT*TT+Dados[ii].CpD*
TT*TT*TT;
Cpomix+=(Dados[ii].Cmol*Dados[ii].Cpo)/100;
FAcmix+=(Dados[ii].Cmol*Dados[ii].FAc)/100;
MWmix+=(Dados[ii].Cmol*Dados[ii].MW/100);
TCritmix+=(Dados[ii].Cmol*Dados[ii].TCrit/100);
K1mix+=(Dados[ii].Cmol*Dados[ii].TCrit)/(Dados[ii].PCrit*100);
Rackmix+=(Dados[ii].Cmol*Dados[ii].Rackett/100);
}
MWoleo=3*MWmix+38.0488;
Tred=TT / TCritmix;
/* Cálculo do Calor específico do óleo. */
Cpmix= R * (1.45+(0.45/(1-Tred))+0.25*FAcmix*(17.11+25.2* pow((1-
Tred),0.33333)*(1/Tred)+(1.742/(1-Tred))))+Cpomix;
Cpmix=Cpmix / MWmix ; /*Cp mistura em kJ/kg K */
if(MWoleo<850) FcCp=-0.3328+0.0001*(850-MWoleo);
else FcCp=-0.2836-0.0005*(MWoleo-850);
Cpoleo=Cpmix+FcCp; /*Cp oleo em kJ/kg K */

/* Cálculo da massa específica do óleo - Rooleo. */

```

```
if(MWoleo<875) FcRo=0.0236+0.000098*(875.0-MWoleo);
else FcRo=0.0236+0.000082*(MWoleo-875.0);
KTred=1+ pow((1.-Tred),0.285714);
Rooleo= (MWmix*0.001/(R*K1mix*pow(Rackmix,KTred)))+FcRo;
SV=(3*56.1*1000)/((MWmix*3+92.09)-(3*18));
MolMa();
IV=0.9976*Dados[9].Cmassa+0.8986*Dados[13].Cmassa+1.81*Dados[14].Cmassa+2.
735*Dados[15].Cmassa+0.8175*Dados[17].Cmassa+0.7497*Dados[22].Cmassa;
fprintf(fp,"\n\nPROPRIEDADES DOS ÁCIDOS GRAXOS E DA MISTURA DE ÁCIDOS
GRAXOS\n\n");
fprintf(fp,"\nCp ideal da mistura de ac. graxos= \t%f \t kJ/(kgmol K)\nFator acentrico da
mistura= \t%f \nMassa Molar da mistura= \t%f \tkg/kgmol ",Cpomix,Facmix,MWmix);
fprintf(fp,"\nTemp. Critica da mistura= \t%f \t K\nRackett da mistura= \t%f
\n",TCritmix,Rackmix);
fprintf(fp,"\nPROPRIEDADES DO ÓLEO\n\n");
fprintf(fp,"Massa Molar oleo: \t%f \tkg/kgmol\nCp da mix ac graxos: \t%f \tkJ/(kg K)
\nCp do oleo: \t%f \tkJ/(kg K) \nMassa especifica do oleo: \t%f \tkg/m3\n",MWoleo,
Cpmix, Cpoleo, Rooleo);
return;
}
```

APÊNDICE B-Estrutura AC_DADOS

Tabela 1-Dados parciais contidos na estrutura AC_DADOS¹.

Nome Comum	Fórmula Reduzida	Fórmula	CH ₂	CH	Massa Molar	Temp. Crítica	Pressão Crítica	Volume Crítico	Fator Acêntrico	Parâm. Rackett	Parâmetros para Cp gás ideal				Temp. Ebulição
											a	b	c	d	
Ác. Capróico	C-6:0	CH ₃ -4(CH ₂)-COOH	4	0	116,16	669,89	3439942,90	0,3955	0,5842	0,2506	2,034	0,6246	-3,75E-4	8,820E-8	478,38
Ác. Caprílico	C-8:0	CH ₃ -6(CH ₂)-COOH	6	0	144,21	702,35	2778851,50	0,5075	0,6188	0,2488	0,216	0,8146	-4,84E-4	1,120E-7	512,01
Ác. Cáprico	C-10:0	CH ₃ -8(CH ₂)-COOH	8	0	172,27	730,84	2291517,19	0,6195	0,7172	0,2441	-1,602	1,0046	-5,93E-4	1,358E-7	541,92
Ác. Caproléico	C-10:1	CH ₃ -6(CH ₂)-2(CH)-COOH	6	2	170,25	732,03	2410004,99	0,5995	0,6702	0,2468	-15,784	1,0246	-6,77E-4	1,832E-7	541,92
Ác. Láurico	C-12:0	CH ₃ -10(CH ₂)-COOH	10	0	200,32	756,21	1921982,50	0,7315	0,8424	0,2391	-3,420	1,1946	-7,02E-4	1,596E-7	571,40
Ác. Lauroléico	C-12:1	CH ₃ -8(CH ₂)-2(CH)-COOH	8	2	198,31	757,28	2012703,78	0,7115	0,7945	0,2417	-17,602	1,2146	-7,85E-4	2,070E-7	571,40
Ác. Mirístico	C-14:0	CH ₃ -12(CH ₂)-COOH	12	0	228,38	779,07	1635128,04	0,8435	0,9759	0,2326	-5,238	1,3846	-8,10E-4	1,834E-7	599,00
Ác. Miristoléico	C-14:1	CH ₃ -10(CH ₂)-2(CH)-COOH	10	2	226,36	780,05	1706123,33	0,8235	0,9296	0,2352	-19,420	1,4046	-8,94E-4	2,308E-7	589,67
Ác. Palmítico	C-16:0	CH ₃ -14(CH ₂)-COOH	14	0	256,43	799,89	1408009,46	0,9555	1,1089	0,2267	-7,056	1,5746	-9,19E-4	2,072E-7	622,30
Ác. Palmitoléico	C-16:1	CH ₃ -12(CH ₂)-2(CH)-COOH	12	2	254,41	800,78	1464607,25	0,9355	1,0652	0,2290	-21,238	1,5946	-10,03E-4	2,546E-7	606,99
Ác. Hexadecadienóico	C-16:2	CH ₃ -10(CH ₂)-4(CH)-COOH	10	4	252,40	801,67	1524687,51	0,9155	1,0198	0,2315	-35,420	1,6146	-10,87E-4	3,020E-7	605,49
Ác. Hexadecatrienóico	C-16:3	CH ₃ -8(CH ₂)-6(CH)-COOH	8	6	250,38	802,55	1588541,91	0,8955	0,9727	0,2341	-49,602	1,6346	-11,71E-4	3,494E-7	603,98
Ác. Esteárico	C-18:0	CH ₃ -16(CH ₂)-COOH	16	0	284,48	819,00	1225122,51	1,0675	1,2368	0,2205	-8,874	1,7646	-10,28 E-4	2,310E-7	648,10
Ácido Oléico	C-18:1	CH ₃ -14(CH ₂)-2(CH)-COOH	14	2	282,47	819,82	1270966,98	1,0475	1,1960	0,2230	-23,056	1,7846	-11,12E-4	2,784E-7	625,46
Ác. Linoléico	C-18:2	CH ₃ -12(CH ₂)-4(CH)-COOH	12	4	280,45	820,64	1319433,71	1,0275	1,1538	0,2255	-37,238	1,8046	-11,96E-4	3,258E-7	624,10
Ác. Linolênico	C-18:3	CH ₃ -10(CH ₂)-6(CH)-COOH	10	6	278,44	821,45	1370726,57	1,0075	1,1100	0,2284	-51,420	1,8246	-12,79E-4	3,732E-7	622,72
Ác. Araquídico	C-20:0	CH ₃ -18(CH ₂)-COOH	18	0	312,54	836,65	1075685,10	1,1795	1,3576	0,2149	-10,692	1,9546	-11,37E-4	2,548E-7	643,66
Ác. Gadoléico	C-20:1	CH ₃ -16(CH ₂)-2(CH)-COOH	16	2	310,52	837,41	1113336,67	1,1595	1,3199	0,2172	-24,874	1,9746	-12,21E-4	3,022E-7	642,41

continuação da Tabela 1¹.

Nome Comum	Fórmula Reduzida	Fórmula	CH ₂	CH	Massa Molar	Temp. Crítica	Pressão Crítica	Volume Crítico	Fator Acêntrico	Parâm. Rackett	Parâmetros para Cp gás ideal				Temp. Ebulição
											a	b	c	d	
Ác. Eicosadienóico	C-20:2	CH ₃ -14(CH ₂)-4(CH)-COOH	14	4	308,51	838,17	1153000,25	1,1395	1,2809	0,2196	-39,056	1,9946	-13,04E-4	3,496E-7	641,15
Ác. Eicosatrienóico	C-20:3	CH ₃ -12(CH ₂)-6(CH)-COOH	12	6	306,49	838,93	1194821,79	1,1195	1,2404	0,2220	-53,238	2,0146	-13,88E-4	3,970E-7	639,89
Ác. Araquidônico	C-20:4	CH ₃ -10(CH ₂)-8(CH)-COOH	10	8	304,47	839,68	1238960,71	1,0995	1,1985	0,2245	-67,420	2,0346	-14,72E-4	4,444E-7	639,89
Ác. Be-hênico	C-22:0	CH ₃ -20(CH ₂)-COOH	20	0	340,59	853,06	952010,94	1,2915	1,4706	0,2095	-12,510	2,1446	-12,46E-4	2,786E-7	659,22
Ác. Erúico	C-22:1	CH ₃ -18(CH ₂)-2(CH)-COOH	18	2	338,58	853,77	983311,14	1,2715	1,4359	0,2116	-26,692	2,1646	-13,29E-4	3,260E-7	658,06
Ác. Docosadienóico	C-22:2	CH ₃ -16(CH ₂)-4(CH)-COOH	16	4	336,56	854,47	1016180,75	1,2515	1,3999	0,2103	-40,874	2,1846	-14,13E-4	3,734E-7	658,06
Ác. Lignocérico	C-24:0	CH ₃ -22(CH ₂)-COOH	22	0	368,65	868,38	848501,07	1,4035	1,5758	0,2040	-14,328	2,3346	-13,54E-4	3,024E-7	658,06

¹ Os métodos utilizados são descritos no capítulo 3.

