#### **UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**

## FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

## ÁREA DE CONCENTRAÇÃO SISTEMAS DE PROCESSOS QUÍMICOS E INFORMÁTICA

# PROCESSO CONTÍNUO DE HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA DE SACARÍDEOS EM REATOR DE LEITO GOTEJANTE

Autora: Laísse Carvalho de Albuquerque Maranhão Orientador: Prof. Dr. João Alexandre Ferreira da Rocha Pereira Co-Orientador: Prof. Dr. César Augusto Moraes de Abreu.

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Campinas – São Paulo Dezembro/2001

UNICAMP

UNICAMP BIBLIOTECA CENTRAL SEÇÃO CIRCULANTE

UNIDADE <u>B</u><u>P</u> N<sup>®</sup> CHAMADA T/UNIGAMP <u>M 3 25 p</u> V\_\_\_\_ TOMBO BC 48507 PROC. 16.837102 с<u>П</u>Я PRECO 729.11,00 DATA Vª CPD

CM00166485-7

18 ID 237930

### FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

M325p	Maranhão, Laísse Carvalho de Albuquerque Processo continuo de hidrogenação catalítica de sacarídeos em reator de leito gotejante / Laísse Carvalho de Albuquerque MaranhãoCampinas, SP: [s.n.], 2001.
	Orientadores: João Alexandre Ferreira da Rocha Pereira; César Augusto Moraes de Abreu. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.
	1. Hidrogenação. 2. Carboidratos. 3. Sorbitol. 4. Catalisadores. 5. Níquel. 6. Reatores químicos. I. Pereira, João Alexandre Ferreira da Rocha. II. Abreu, César Augusto Moraes de. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Tese de Doutorado defendida por Laísse Carvalho de Albuquerque Maranhão e aprovada em 17 de dezembro de 2001 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Prof. Dr. João Alexandre Ferreira da Rocha Pereira cs Prof. Dr. Gustavo Paim Valença Prof. Dra. Elizabete Jordão lia. uua Prof. Dra. Vera Lúcia Garcia Rehder Prof. Dra. Mary Ann Foglio

Este exemplar corresponde à versão final da Tese de Doutorado em Engenharia Química.

L .....

Dedicado a todos aqueles que amo.

-

#### AGRADECIMENTOS

Não quero só agradecer às pessoas de quem gosto pela ajuda que recebi, quero agradecer a Deus pela presença delas na minha vida, de uma forma ou de outra, pelo privilégio de tê-las conhecido.

Por isso agradeço a Deus, dentre outras coisas, por ter estudado engenharia química na UFPE e hoje ser parte do seu quadro funcional, o que me deu a oportunidade de fazer o doutorado na UNICAMP, e de ter o Prof. João Pereira como orientador. Agradeço também pela orientação do Prof. César Abreu, presente durante toda minha formação profissional, desde a graduação. E também a todos do Laboratório de Processos Catalíticos, professores, principalmente, ao Prof. Nélson Medeiros, funcionários, especialmente aos que tiveram participação direta ou indireta no meu trabalho Manoel, Carlos, Gilvan e Dora, e colegas de mestrado e doutorado, particularmente ao Prof. Fernando Gazelli pela grande ajuda ao meu trabalho.

Ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, especialmente aos Laboratórios de Análises Minerais, Solos e Água (LAMSA) e de Microbiologia Industrial que nos cederam equipamentos importantes e realizaram análises para nosso trabalho. Ainda aos Laboratórios de Tecnologia Mineral do Departamento de Engenharia de Minas e de Difratometria de Raio-X do Departamento de Física pelas análises realizadas.

À empresa CARBOMAFRA S. A., do Paraná, que nos cedeu o carvão ativado.

À minha família pela compreensão e apoio, principalmente aos meus filhos.

Enfim, posso me sentir uma vitoriosa por ter ao meu redor pessoas amigas, generosas e competentes, que Deus as recompense e as proteja sempre.

O trabalho científico não pode ser considerado do ponto de vista de sua utilização imediata. É preciso fazê-lo pelo que ele é em si, pela ciência. Depois, ficará aberta para sempre a possibilidade de que uma descoberta científica se transforme em benefício para a humanidade.

**Albert Einstein** 

#### **RESUMO**

Visando-se a produção de polióis em pequena e média escalas por processos catalíticos contínuos e objetivando-se a valorização de matérias-primas abundantes em sacarídeos, procedeu-se à otimização operacional e quantificação cinética dos processos de hidrogenação da glicose e sacarose em presença de catalisador de níquel (14,75%p.p.) suportado em carvão ativado. Processamentos de reações de hidrogenação de glicose, frutose e sacarose em temperaturas de 373K, 393K e 413K, sob pressão de 24atm em reator de leito de lama, ressaltaram seletividades em sorbitol e manitol. As transformações foram representadas por modelos do tipo Langmuir-Hinshelwood propostos com base em mecanismos catalíticos heterogêneos de formação de polióis. Através da avaliação dinâmica experimental, segundo a técnica de distribuição de tempos de residência (DTR), foram quantificados parâmetros hidrodinâmicos em sistemas trifásicos operando em regime de leito gotejante. A análise do processo foi efetuada através da aplicação de um modelo pistão heterogêneo com dispersão axial em regime transiente, a qual via função de transferência possibilitou a estimação dos parâmetros hidrodinâmicos da fase líquida, fornecendo ordens de grandeza de  $f_e=[0,34 \text{ a } 0,56]$  para o fator de molhabilidade;  $h_L=[0,16]$ a 0,25] para a retenção líquida e  $D_{ax}=[3,77 \times 10^{-4} \text{m}^2/\text{s} \text{ a } 2,42 \times 10^{-4} \text{m}^2/\text{s}]$  para a dispersão axial. Hidrogenações de glicose e sacarose em reator trifásico contínuo de leito gotejante (d<sub>R</sub>=42mm, Z=800,0mm) em presença do catalisador Ni(14,75%p.p.)/C granulado (d<sub>n</sub>=4,57mm) operadas em temperaturas de 373K a 413K e 10atm de hidrogênio, com vazão da fase líquida de 5L/h a 15L/h e vazão da fase gasosa de 100L/h e 300L/h, garantiram um regime estacionário de conversão de sacarídeos, atingido após 1 hora de reação. O processamento das reações da glicose e da sacarose no reator de leito gotejante assegurou transposição do processo trifásico descontínuo para o processo contínuo, fornecendo perfis experimentais que confrontados com as previsões do modelo proposto demonstraram boa concordância, significando possibilidade de desenvolvimento em escalas superiores na direção da aplicação industrial.

#### PALAVRAS-CHAVE

Reatores químicos Sorbitol Hidrogenação Catalisador

Carboidratos Níquel

#### ABSTRACT

To produce polyols in small and medium scales by continuous catalytic processes and to valorize saccharide abundant raw materials, operational optimization and quantification of the kinetics of the hydrogenation processes of glucose and saccharose in the presence of nickel (14,75%wt.) supported on active carbon were performed. Hydrogenation reactions of glucose, fructose and saccharose at temperatures of 373K, 393K and 413K under a pressure of 24atm performed in a slurry bed reactor showed strong seletivities for sorbitol and manitol. Based on the heterogeneous catalytic mechanism of the polyols production a Langmuir-Hinshelwood model was proposed. From experimental dynamic evaluations based on residence time distribution (RTD) hydrodynamic parameters of the three-phase systems operating in trickle flow pattern were obtained. The analysis of the process was made using an heterogeneous piston model with axial dispersion in transient regime. It was possible via a transfer function to predict the hydrodynamic parameters of the liquid phase as: wetting efficiency,  $f_e=[0,34 \text{ to } 0,56]$ ; liquid holdup,  $h_{\rm L} = [0,16 \text{ to } 0,25]$  and axial dispersion,  $D_{\rm ax} = [3,77 \times 10^4 \text{m}^2/\text{s} \text{ to } 2,42 \times 10^4 \text{m}^2/\text{s}]$ . The hydrogenation of glucose and saccharose in the continuous three-phase trickle-bed reactor (d<sub>R</sub>=42mm,Z=800,0mm) in the presence of Ni(14,75%wt.)/C granulated catalyst  $(d_p=4,57mm)$  was performed at temperatures in the range of 373K to 413K and under a pressure of 10atm of hydrogen and a flow rate in the range of 5L/h to 15L/h for the liquid phase and 100L/h to 300L/h for the gas phase, steady state conditions of saccharide conversions were reached after one hour of reaction. The processing of the glucose and saccharose reactions in the trickle-bed reactor allowed the reaction transposition from the discontinuous process to the continuous one providing experimental profiles which compared with the proposed models showed a good agreement, indicating the possibility of the development of scale-up to the industrial applications.

#### **KEYWORDS**

Chemical reactors Sorbitol Hydrogenation Catalyst Carbohydrates Nickel

## <u>SUMÁRIO</u>

	pag.
LISTA DE FIGURAS	xiii
LISTA DE TABELAS	xx
NOMENCLATURA	xxiii
INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO I – PROCESSOS REATIVOS DE CARBOIDRATOS EM	
SISTEMAS TRIFÁSICOS	5
$I = A P I C A C \tilde{A} O E P P O CESSAMENTO DE CAPROID P ATOS E SEUS$	
DERIVADOS	7
DEN VADOS.	,
I 1.1 - Sistemas catalíticos para hidrogenação de sacarídeos	10
I.1.2 - Avaliação cinético-operacional de processos de hidrogenação de	
sacarídeos	13
I.1.3 – Adsorção em catalisadores com suportes porosos	20
I.2 – IMPORTÂNCIA DO ESTUDO DA HIDRODINÂMICA DO REATOR	
DE LEITO GOTEJANTE	21
1.2.1 – Tipos de escoamento presentes em reatores de leito gotejante	22
$L_2 = Efectos da pressão de operação sobre o comportamento$	
hidrodinâmico do reator de leito gotejante	25
I 2 3 - Perda de carga em reator de leito gotejante	26
1.2.5 <u>retau de curga em reator de tene gotejante</u> .	20
1.2.4 – <u>ratores que influenciain à recenção negula em reator de rento</u>	30
I 2.5 Distribuição das faços fluidas o molhamento narcial em restor de	50
1.2.3 – Distribuição das fases fitudas e momamento parciai em reator de	26
<u>leno gotejante</u>	30 40
1.2.0 – Dispersao axiai em reator de leito gotejante	42
1.2.7 - Modelos tenomenologicos para reatores de leito gotejante	44
I.3 – TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM REATORES TRIFÁSICOS	50

I.3.1 - Área interfacial e transferência de massa em reações heterogêneas
com a presença das três fases
I.3.2 – Transferência de massa em reator trifásico de mistura com agitação
mecânica5
I.3.2.1 – Coeficiente de transferência de massa gás-líquido em
reatores de mistura com agitação mecânica
I.3.2.2 - Coeficiente de transferência de massa líquido-sólido em
reatores de mistura com agitação mecânica
I.3.3 - Transferência de massa e efeitos relacionados à área interfacial em
reator de leito gotejante
I.3.3.1 - Coeficiente de transferência de massa gás-líquido em
reator de leito gotejante
I.3.3.2 - Coeficiente de transferência de massa líquido-sólido em
reator de leito gotejante
I.3.4 – <u>Difusão molecular e efetiva</u>
CAPÍTULO II – <b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E MATERIAIS</b>
II.1 – APLICAÇÃO DA METODOLOGIA DINÂMICA NO REATOR CONTÍNUO DE LEITO FIXO
II.2 – PREPARAÇÃO DE CATALISADORES
II.3 – AVALIAÇÃO DAS ATIVIDADES DOS CATALISADORES PREPARADOS E DA CINÉTICA OPERACIONAL DO PROCESSO DE HIDROGENAÇÃO
II.4 – PROCESSO DE HIDROGENAÇÃO EM REATOR DE LEITO GOTEJANTE
II.5 – TÉCNICAS ANALÍTICAS
CAPÍTULO III – <b>Avaliação dinâmica do reator de leito</b>
<u>GOTEJANTE</u>

<u>x</u>

$\sim$	
III. 1 – IDENTIFICAÇÃO DO REGIME DE ESCOAMENTO	
OPERACIONAL	81
III. 2. – METODOLOGIA DINÂMICA DE DISTRIBUIÇÃO DE TEMPOS	
DE RESIDÊNCIA	82
II.2.1 – Modelo aplicado ao regime de escoamento da fase líquida	84
II.2.2 – Aquisição e tratamento de dados	87
II.2.3 – Metodologia de estimação dos parâmetros representativos das	
etapas físicas do processo	88
$\frac{112}{100} = \frac{112}{100} = $	89
11.2.4 <u>resultados experimentais e estimação dos parametros</u>	07
CAPÍTULO IV – <b>AVALIAÇÃO CINÉTICA DAS REAÇÕES DE SACARÍDEOS</b>	97
1V.I - CARACTERISTICAS DO CATALISADOR DE NIQUEL	00
SUPORTADO EM CARVÃO ATIVADO	98
IV.2 – HIDROGENAÇÃO DA GLICOSE EM REATOR DE LEITO DE	
LAMA	100
IV.2.1 – Conversão da glicose sobre influência da temperatura	100
IV.2.2 – Critérios de regime de funcionamento do catalisador	102
IV.2.3 – <u>Cinética de hidrogenação da glicose</u>	103
IV 2 3 1 – Mecanismo heterogêneo de hidrogenação catalítica de	
	104
	104
IV.3 – HIDROGENAÇÃO DA SACAROSE EM REATOR DE LEITO DE	
LAMA	108
IV.3.1 – Conversão da sacarose sob influência da temperatura	108
IV.3.2 – Modelagem cinética da reação de hidrogenação da sacarose	111
IV 3 2 1 – Mecanismo beterogêneo de bidrólise catalítica da	
	111
SALAIUST	111
1V.3.2 - HIDROGENAÇÃO DA FRUIOSE EM REATOR DE LEITO DE	117
LAMA	116

V.3.1 – Cinética de hidrogenação da frutose	118
CAPÍTULO V – <u>PROCESSO CONTÍNUO DE HIDROGENAÇÃO</u> CATALÍTICA DE SACARÍDEOS	122
V.I – HIDKOGENAÇAO DA GLICOSE EM REATOR TRIFASICO DE	100
LEITO FIXO	122
V.1.1 - Resultados experimentais do processo contínuo de hidrogenação	
<u>da glicose</u>	122
V.1.2 - Modelagem do processo de hidrogenação da glicose em reator de	
leito gotejante	127
V.1.3 - Comparação dos resultados obtidos com as previsões dos modelos	
propostos	131
V 1 – HIDRÓLISE/HIDROGENAÇÃO DA SACAROSE EM PROCESSO	
	135
CONTINUO	155
CAPÍTULO VI – <u>CONCLUSÕES E SUGESTÕES</u>	141
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	147
ANEXO I - CURVAS DE RESPOSTA DA DISTRIBUIÇÃO DE TEMPO DE	
RESIDÊNCIA	162
ANEXO II - CROMATOGRAMAS DAS ANÁLISES DAS REACÕES DE	
HIDROGENAÇÃO DE GLICOSE, ERLITOSE E SACAROSE	164
ANEXO III - TABELAS DOS RESULTADOS DAS ANÁLISES DOS	101
EVDEDIMENTOS	166
EAPENIMENTOS.	100
APÊNDICES	172
I - "Distribuição dos tempos de residência na fase líquida em reator de leito	
gotejante" – ENEMP –2000	173
II - "Hidrogenação catalítica trifásica de sacarídeos em reator de leito gotejante" -	
CHEMPOR – 2001	177

xii

## LISTA DE FIGURAS

	pag.
Figura I.1 – Estrutura química de carboidratos: glicose, frutose e sacarose	8
Figura I.2 – Reação de hidrogenação catalítica da glicose produzindo sorbitol	10
Figura I.3 – Estrutura do carvão ativado vista por microscopia de transmissão (a) carvão de casca de coco, (b) carvão de madeira (Filipinas)	12
Figura I.4 – Conversão da glicose em tempos de residência curtos, com catalisador de rutênio (1,6%) sobre carvão ativado.(GALLEZOT <i>et al.</i> , 1998)	18
Figura I.5 – Conversão da glicose em função do tempo de residência, comparação de quatro experimentos; 8,25g de 1,6% Ru/C <sub>tc</sub> ( $\bullet$ ); 15,25g de 1,8% Ru/C ( $o$ ); 10,7g de 1,8% Ru/C ( $\bullet$ ); 16.1g de 1,7% Ru/C ( $\blacktriangle$ ) (GALLEZOT <i>et al.</i> , 1998)	19
Figura I.6 - Diagrama de Charpentier para regime de escoamento em reator de leito gotejante. CHARPENTIER e FAVIER (1975)	24
Figura I.7 – Regiões-limite entre os regimes gotejante e pulsante no reator de leito fixo trifásico (DANKWORTH e SUNDARESAN, 1990)	25
Figura I.8 – Influência da pressão sobre as propriedades físico-químicas do gás hidrogênio. A-difusividade molecular (cm <sup>2</sup> /s) $x10^2$ ; B-densidade (kg/m <sup>3</sup> ); C-viscosidade dinâmica (Pa.s $x10^6$ ); D-constante de Henry (AL-DAHHAN <i>et al.</i> , 1997)	26
Figura I.9 – Variação da retenção líquida total com as velocidades de líquido e gás (0) $u_G=0,028$ m/s, (*) $u_G=0,056$ m/s, (+) $u_G=0,140$ m/s, (×) $u_G=0,230$ m/s, ( $\otimes$ ) $u_G=0,380$ m/s, (•) $u_G=0,550$ m/s, (ILIUTA <i>et al.</i> , 1997)	32
Figura I.10 – Representação do fenômeno de molhamento parcial do leito em reator de leito gotejante.	36
Figura I.11 – Fotografia demonstrando a distribuição do escoamento da fase líquida em um reator com leito de partículas de vidro e água contendo um corante preto e nitrogênio. (a) leito seco e (b) leito pré-molhado, alimentação em um ponto (JIANG <i>et al.</i> , 1999)	38

Figura I.12 – Dispersão axial variando com as velocidades das fases líquida e gasosa	
( <b>a</b> ) $u_L=0,002$ m/s; ( <b>b</b> ) $u_L=0,004$ m/s; ( <b>b</b> ) $u_L=0,006$ m/s; ( <b>x</b> ) $u_L=0,008$ m/s;	
$(+)u_L=0,010 \text{ m/s}; (o) u_L=0,012 \text{ m/s ILIUTA et al. (1997)}$	44
Figura I.13 – Comparação entre modelos com molhamento completo (), com	
molhamento parcial () e considerando as zonas estagnadas de líquido ().	
RAJASHEKHARAM et al. (1998)	48
Figura I.14 – Perfil da concentração do traçador na zona líquida dinâmica, previsão do	
modelo comparado com os pontos experimentais obtidos (ILIUTA et al., 1999)	49
Figura I.15 – Etapas da transferência de massa em sistemas trifásicos	51
Figura I.16 – Diagrama para cálculo de k <sub>LS</sub> segundo SMITH (1981)	57
Figura I.17 - Representação de perfis de escoamento e molhamento parcial em uma	
operação em reator de leito gotejante (ATTOU et al., 1999)	59
Figura II.1 – Esquema do reator de leito fixo utilizado para aplicação da metodologia	
dinâmica. Distribuidor das fases no detalhe. Operação sob regime gotejante	69
Figura II.2 – Reator trifásico de leito de lama utilizado para avaliação dos	
catalisadores de níquel e desenvolvimento da cinética do processo de hidrogenação	74
Figura II.3 - Reator de leito gotejante utilizado para os processos de hidrogenação	
catalítica da glicose e da sacarose	76
Figura III.1 - Reatores de leito fixo em operação contracorrente (a), concorrente	
ascendente (b) e concorrente descendente (c), leito gotejante	81
Figura III.2 - Identificação do regime de escoamento do sistema trifásico em	
operação neste trabalho. Diagrama de Charpentier (CHARPENTIER e FAVIER,	
1975)	82

Figura III.3 – Resultado da aplicação da metodologia dinâmica de distribuição de tempos de residência para uma vazão da fase líquida de 5L/h e 100L/h da fase gasosa

utilizando gluconato de sódio como traçador, resultado experimental comparado com

teórico	91
Figura III.4 – Coeficiente de transferência de massa líquido-sólido variando com a velocidade superficial do líquido nas vazões de 100L/h e 300L/h do gás em reator de leito gotejante segundo correlação de ILIUTA <i>et al.</i> (1997)	92
Figura III.5 – Coeficiente de transferência de massa líquido-sólido variando com a velocidade superficial do líquido para dois traçadores gluconato de sódio e cloreto de potássio em reator de leito gotejante segundo correlação de ILIUTA <i>et al.</i> (1997)	92
Figura III.6 – Retenção líquida na operação do reator de leito gotejante em função da velocidade superficial do líquido, variando com a vazão do gás, comparado com resultados teóricos obtidos pela correlação de MIDOUX <i>et al.</i> (1976)	93
Figura III.7 – Fator de molhabilidade na operação do reator de leito gotejante em função da velocidade superficial do líquido variando com a vazão do gás e comparado com o resultado teórico obtido pela correlação de BURGHARDT <i>et al.</i> (1995)	94
Figura III.8 – Dispersão axial no reator de leito gotejante em função da velocidade superficial do líquido, variando com a vazão do gás comparada com resultados teóricos obtidos pela correlação de ILIUTA <i>et al.</i> (1997)	95
Figura IV.1 – Difratograma de raio-X do suporte catalítico carvão ativado	99
Figura IV.2 – Difratograma de raio-X do catalisador de níquel suportado em carvão ativado	99
Figura IV.3 – Conversão da glicose em função do tempo para temperaturas de 373K, 393K e 413K.	100
Figura IV.4 – Produção de sorbitol em função do tempo em reação de hidrogenação da glicose em reator de leito de lama nas temperaturas de 373K, 393K e 413K	101
Figura IV.5 – Representação do mecanismo proposto para a hidrogenação catalítica de monossacarídeos.	104

Figura IV.6 – Consumo da glicose experimental e teórico nas temperaturas de 373K, 393K e 413K	106
Figura IV.7 – Produção de sorbitol experimental e teórica nas temperaturas de 373K, 393K e 413K	106
Figura IV.8 – Energia de ativação da hidrogenação da glicose segundo a Equação de Arrhenius, e entalpias de adsorção segundo a Equação de Vant'Hoff	108
Figura IV.9 – Conversão da sacarose em função do tempo para temperaturas de 393K e 413K	109
Figura IV.10 – Produção e conversão da glicose e frutose, e produção de sorbitol e manitol em função do tempo para temperaturas de 393K	110
Figura IV.11 – Produção e conversão da glicose e frutose, e produção de sorbitol e manitol em função do tempo para temperaturas de 413K	110
Figura IV.12 – Representação do mecanismo proposto para a hidrólise/hidrogenação catalítica da sacarose	112
Figura IV.13 – Consumo de sacarose experimental e teórico na temperatura de 413K	114
Figura IV.14 – Produção de monossacarídeos experimental e teórica na temperatura de 413K	115
Figura IV.15 – Produção de polióis experimental e teórica na temperatura de 413K	115
Figura IV.16 – Hidrogenação da frutose em função do tempo de reação nas temperaturas de 393K e 413K	117
Figura IV.17 – Produção de manitol e sorbitol a partir da hidrogenação da frutose em função do tempo de reação nas temperaturas de 393K e 413K	118
Figura IV.18 – Comparação da curva teórica obtida pela otimização da reação de hidrogenação da frutose com os dados experimentais de conversão	119
Figura IV.19 – Comparação da curva teórica obtida pela otimização da reação de hidrogenação da frutose com os dados experimentais de produção de polióis	120

-

Figura V.1 – Variação da concentração da glicose ao longo do tempo de reação com variação das condições operacionais (T, $Q_G e Q_L$ ). $Q_L = 5L/h$ [(A) 373K,100l/h; (B) 373K,300L/h; (C) 393K,100L/h; (D) 393K,300L/h; (E) 413K, 100L/h; (F) 413K, 300L/h] e $Q_L = 15L/h$ (G) 413K, 300L/h	123
Figura V.2 – Produção de sorbitol durante o processo contínuo de hidrogenação da glicose com variação das condições de operação (T, $Q_G \in Q_L$ ) ao longo do tempo. [(A) 373K,100l/h; (B) 373K,300L/h; (C) 393K,100L/h; (D) 393K,300L/h; (E) 413K, 100L/h; (F) 413K, 300L/h] e $Q_L$ = 15L/h (G) 413K, 300L/h	123
Figura V.3 – Influência da temperatura e da vazão da fase gasosa na produção de sorbitol no processo contínuo na vazão de 5L/h da fase líquida	124
Figura V.4 – Influência da vazão da fase líquida na produção de sorbitol em processo contínuo a 413K e 300L/h de vazão da fase gasosa	125
Figura V.5 – Perfil de concentração da glicose ao longo do leito nas temperaturas de 373K, 393K e 413K, em 5L/h de vazão da fase líquida e 300L/h de vazão da fase	
gasosa	126
Figura V.6 – Perfil da concentração do sorbitol ao longo do leito nas temperaturas de 373K, 393K e 413K, nas vazões de 5L/h e 300L/h das fases líquida e gasosa,	
respectivamente	126
Figura V.7 – Comparação dos resultados experimentais em relação aos comportamentos previstos pelos modelos de $1^{a}$ ordem e não linear para a hidrogenação catalítica da glicose em reator de leito gotejante ao longo da direção axial operando com T = 373K, $Q_L = 5L/h e Q_G = 300L/h$	132
Figura V.8 – Comparação dos resultados experimentais em relação aos comportamentos previstos pelos modelos de 1 <sup>ª</sup> ordem e não linear para a hidrogenação catalítica da glicose em reator de leito gotejante ao longo da direção	
axial operando com T = 393K, $Q_L = 5L/h e Q_G = 300L/h$	133
Figura V.9 – Comparação dos resultados experimentais em relação aos comportamentos previstos pelos modelos de 1ª ordem e não linear para a	

.....

hidrogenação catalítica da glicose em reator de leito gotejante ao longo da direção axial operando com T = 413K, $Q_L = 5L/h e Q_G = 300L/h$	133
Figura V.10 – Perfil de concentração da sacarose, dos monossacarídeos e dos polióis ao longo do leito na temperatura de 413K, em 5L/h de vazão da fase líquida e 300L/h de vazão da fase gasosa	135
Figura V.11 – Comparação dos resultados experimentais do consumo da sacarose em relação ao comportamento previsto pelo modelo pseudo-heterogêneo para a hidrólise/hidrogenação catalítica em reator de leito gotejante ao longo da direção axial operando com $Q_L$ = 5L/h, $Q_G$ =100L/h, T= 413K	138
Figura V.12 – Comparação dos resultados experimentais da evolução da concentração dos monossacarídeos em relação ao comportamento previsto pelo modelo para a hidrólise/hidrogenação catalítica em reator de leito gotejante ao longo da direção axial operando com $Q_L$ = 5L/h, $Q_G$ =100L/h, T= 413K	139
Figura V.13 – Comparação dos resultados experimentais da evolução da concentração de polióis em relação ao comportamento previsto pelo modelo para a hidrólise/hidrogenação catalítica em reator de leito gotejante ao longo da direção axial operando com $Q_L$ = 5L/h, $Q_G$ =100L/h, T= 413K	139
Figura V.14 – Seletividades em monossacarídeos e polióis na hidrogenação catalítica da sacarose em reator de leito de lama em função do tempo de operação. Cat. Ni/C; T = 413K; P = 24atm	140
Figura V.15 – Seletividades em monossacarídeos e polióis na hidrogenação catalítica da sacarose em reator de leito gotejante em função do comprimento do leito. Cat. Ni/C; $T = 413K$ ; $P = 10atm$ ; $Q_L = 5L/h$ ; $Q_G = 100L/h$	140
Figura AI.1 – Curvas obtidas na saída do leito fixo com o traçador gluconato de sódio, com 100L/h de vazão da fase gasosa, variando a vazão da fase líquida de 5L/h a 15L/h	162

-----

Figura AI.2 - Curvas obtidas na saída do leito fixo com o traçador gluconato de	
sódio, com 5L/h de vazão da fase líquida, variando a vazão da fase gasosa de 100L/h	
para 300L/h	163
Figura AI.3 – Curvas obtidas na saída do leito fixo com 100L/h de vazão da fase gasosa, vazão da fase líquida de 5L/h, variando o traçador, gluconato de sódio e	
cloreto de potássio	163
Figura AII.1 – Cromatograma típico de análise em cromatografia líquida (CLAE/HPLC) do meio de reação da hidrogenação da glicose. Catalisador = $Ni(14.75\%)/C$ : $R = 24$ atm: T= 393K: Columa = Shodex	164
	101
Figura AII.2 – Cromatograma típico de análise em cromatografia líquida	
(CLAE/HPLC) do meio de reação da hidrogenação da frutose. Catalisador = Ni(14,75%)/C; P = 24atm; T= 413K; Coluna = Aminex	165
Figura AII.3 – Cromatograma típico de análise em cromatografia líquida	
(CLAE/HPLC) do meio de reação da hidrogenação da sacarose. Catalisador =	
Ni(14,75%)/C; P = 24atm; T= 413K; Coluna = Aminex	165

## LISTA DE TABELAS

-

tortuosidade para hidrogenação de glicose a sorbitol com um catalisador de níquel-sílica (reator de cesto giratório). (TUREK <i>et al.</i> , 1983)	15
Tabela I.2 – Influência da massa do catalisador na reação de hidrogenação da glicose a 403K, 8MPa, 500ml/h de vazão da fase líquida e 20l/h de vazão da fase gasosa.	17
(DECHAMP et al., 1995)	10
Tabela II.1 – Propriedades das fases líquida aquosa e gasosa nitrogênio	70
Tabela II.2 - Características da fase sólida composta por carvão ativo granulado	71
Tabela II.3 - Condições operacionais do reator de leito fixo trifásico aplicadas para	
obtenção da distribuição de tempos de residência (DTR). Operação sob regime de	
leito gotejante	7
Tabela II.4 – Especificações dos materiais e equipamentos utilizados quando da aplicação da técnica de DTR	7.
Tabela II.5 – Especificações dos materiais necessários para a preparação dos catalisadores	73
Tabela II.6 – Especificação dos materiais e equipamentos da operação em reator trifásico de leito de lama descontínuo	7:
Tabela II.7 – Propriedades das fases líquida e gasosa compostas de solução de glicose ou sacarose e hidrogênio	7
Tabela II.8 – Condições operacionais do processo de hidrogenação em reator de leito gotejante	7
Tabela II.9 – Instrumentação utilizada para análise das amostras durante a reação de hidrogenação de sacarídeos.	7

pag.

Tabela III.1 – Perda de carga em reator de leito gotejante em função da velocidade superficial das fases líquida e gasosa		
Tabela III.2 – Parâmetros obtidos por otimização das curvas de distribuição tempos de residência para $u_G = 2,13 \times 10^{-2} \text{ m/s}$		
Tabela III.3 – Parâmetros obtidos por otimização das curvas de distribuição e tempos de residência para $u_G = 14,613 \times 10^{-2}$ m/s gluconato de sódio	de 96	
Tabela IV.1 – Características do regime de funcionamento da reação de hidrogenaçã	 	
Tabela IV.2 – Constantes de velocidade de reação e de adsorção nas temperaturas o 373K, 393K e 413K	de 107	
Tabela IV.3 – Constantes de velocidade de reação e de adsorção para a hidrogenaç da sacarose nas temperaturas de 413K	ão 116	
Tabela IV.4 – Constantes cinéticas e constantes de equilíbrio de adsorção para hidrogenação da frutose a 393K e 413K	a 120	
Tabela V.1 – Parâmetros adimensionais (Sh, Pe e $f_e$ ) relacionados à transferência	 de	
massa, à dispersão axial e ao molhamento parcial adotados para o sistema utilizado.	131	
Tabela V.2 – Resultados das avaliações dos parâmetros cinéticos utilizados quantificação do modelo para o reator contínuo ( $Q_G$ = 100L/h)	na 131	
Tabela AIII.1 – Resultados experimentais do consumo da glicose nas reações hidrogenação em reator de leito de lama nas temperaturas de 373K, 393K e 413K	de 166	
Tabela AIII.2 – Resultados experimentais da produção de sorbitol nas reações hidrogenação da glicose em reator de leito de lama nas temperaturas de 373K, 393k	de Ce	
413K	166	
Tabela AIII.3 – Resultados experimentais da reação de hidrogenação da glicose e reator de leito de lama na temperatura de 393K e 8g de massa de catalisador	em 167	

Tabela AIII.4 – Resultados experimentais do consumo da frutose nas reações de hidrogenação em reator de leito de lama nas temperaturas de 393K e 413K	167
Tabela AIII.5 – Resultados experimentais do produção de polióis (sorbitol e manitol) nas reações de hidrogenação da frutose em reator de leito de lama nas temperaturas de 373K, 393K e 413K	168
Tabela AIII.6 – Resultados experimentais nas reações de hidrólise/hidrogenação da sacarose em reator de leito de lama na temperatura de 393K	168
Tabela AIII.7 – Resultados experimentais nas reações de hidrólise/hidrogenação da sacarose em reator de leito de lama na temperatura de 413K	169
Tabela AIII.8 – Perfis experimentais nas reações de hidrogenação da glicose em reator de leito gotejante nas temperaturas de 373K, 393K e 413K, com $Q_G = 100L/h$	169
Tabela AIII.9 – Perfis experimentais nas reações de hidrogenação da glicose em reator de leito gotejante nas temperaturas de 373K, 393K e 413K, com $Q_G = 300L/h$	1 <b>7</b> 0
Tabela AIII.10 – Perfis experimentais nas reações de hidrogenação da sacarose em reator de leito gotejante na temperatura de 413K, com $Q_G = 100L/h$	170
Tabela A.11 - Valores dos módulos de Thiele e fatores de efetividade ao longo do	
leito na hidrogenação contínua da glicose nas temperaturas de 373K, 393K e 413K e	
$Q_G = 300L/h$	171

.

## **NOMENCLATURA**

### LATINAS

$a_i$	área interfacial específica $(m^2/m^3)$
$a_m$	área da superfície da partícula molhada $(m^2/m^3)$
$a_p$	área superficial da partícula (m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> )
С	concentração (mol/m <sup>3</sup> )
$d_p$	diâmetro da partícula (m)
$d_R$	diâmetro do reator (m)
D	diâmetro do agitador
$D_L$	difusão molecular (m <sup>2</sup> /s)
$D_{ef}$	difusividade efetiva (m <sup>2</sup> /s)
$e_L$	energia dissipada em escoamento bifásico [kg/(m.s <sup>3</sup> )]
fe	fator de molhabilidade
f <sub>ex</sub>	fator de resistência externa
$f_i$	fator de molhabilidade interno
g	aceleração gravitacional (m/s <sup>2</sup> )
G	velocidade mássica da fase gasosa (kg/m <sup>2</sup> .s)
$h_L$	retenção líquida
k	constante de velocidade de reação (s <sup>-1</sup> )
k'	constante de velocidade de reação aparente (s <sup>-1</sup> )
Κ	constante de equilíbrio de adsorção (m <sup>3</sup> /mol)
k <sub>GL</sub>	coeficiente de transferência de massa gás-líquido (m/s)
k <sub>S</sub>	coeficiente de transferência de massa líquido-sólido (m/s)
L	velocidade mássica da fase líquida (kg/m <sup>2</sup> .s)
$M_{cat}$	massa de catalisador (kg)
n	velocidade do agitador (rps)
$n_S$	velocidade crítica do agitador (rps)
Р	pressão (Pa)
$\Delta P_G$	perda de carga na fase gasosa (Pa)

$\Delta P_L$	perda de carga na fase líquida (Pa)	
r	taxa de reação (mol/kg.s)	
R	raio da partícula (m)	
Sp	$_p$ superficie do catalisador (m <sup>2</sup> )	
t	tempo (s)	
t <sub>R</sub>	tempo de residência (s)	
Т	temperatura (K)	
<b>u</b> G	velocidade superficial do gás (m/s)	
$u_L$	velocidade superficial do líquido (m/s)	
$V_p$	volume da partícula (m <sup>3</sup> )	
$V_R$	volume do reator (m <sup>3</sup> )	
Х	conversão	
Ζ	comprimento do leito	

## SÍMBOLOS GREGOS

3	porosidade do leito
€ <sub>in</sub>	porosidade interna do leito
¢	módulo de Thiele
η	fator de efetividade do catalisador
$\mu_{ m G}$	viscosidade do gás (Ns/m <sup>2</sup> )
$\mu_{\rm L}$	viscosidade do líquido (Ns/m <sup>2</sup> )
$\mu_k$	momento de ordem k (s)
$\rho_{\rm G}$	densidade do gás (kg/m <sup>3</sup> )
$ ho_L$	densidade do líquido (kg/m <sup>3</sup> )
$ ho_{LT}$	densidade do leito (kg/m <sup>3</sup> )
$\sigma^2$	variância do segundo momento central (s <sup>2</sup> )
$\sigma_L$	tensão superficial do líquido (N/m <sup>2</sup> )

### GRUPOS ADIMENSIONAIS

$$\begin{array}{ll} Bi_{m} & \text{número de Biot para transferência de massa} = k_{s} \frac{\left( V_{p} / S_{p} \right)}{D_{in}} \\ Ga_{L} & \text{numero de Galileu para a fase líquida} = \frac{d_{p}^{3} g \rho_{L}^{2}}{\mu_{L}^{2}} \\ Pe_{L} & \text{número de Peclet para a fase líquida} = \frac{u_{L} Z}{D_{ax}} \\ Re_{L} & \text{número de Reynolds para a fase líquida} = \frac{d_{p} u_{L} \rho_{L}}{\mu_{L}} \\ Sc_{L} & \text{número de Schmidt para a fase líquida} = \frac{\mu_{L}}{\rho_{L} D_{L}} \\ Sh & \text{número de Sherwood} = \frac{k_{s} d_{p}}{D_{L}} \\ We & \text{número de Weber} = \frac{d_{p} u_{L}^{2} \rho_{L}}{\sigma_{L}} \end{array}$$

## SUBSCRITOS

G	gás
Gli	glicose

- L líquido
- Man manitol
- Mo monossacarídeos
- Po polióis
- S sólido
- Sac sacarose
- Sor sorbitol



#### **INTRODUÇÃO**

O processamento de matérias-primas com elevados conteúdos de carboidratos, tendo em vista a obtenção de produtos de maior valor agregado, tem sido objeto de várias pesquisas de interesse industrial. Os polióis, produtos obtidos da hidrogenação catalítica de carboidratos solúveis, são exemplos significantes de compostos derivados de carboidratos que encontram extensa aplicação na indústria química, alimentícia e farmacêutica. O sorbitol, poliol preparado a partir da hidrogenação da glicose, tem maior parte da sua produção industrial, gerada em operações em batelada, utilizando níquel puro, ou níquel-Raney como catalisador. Tais procedimentos geram custos adicionais para separação de produto e catalisador. Com o objetivo de minimizar estes custos, têm sido empreendidos investimentos no desenvolvimento de processos contínuos em reatores de leito fixo, com catalisadores mais estáveis.

Reatores trifásicos com escoamento gás-líquido em contato com leitos fixos podem servir a operações contínuas de hidrogenações catalíticas de carboidratos. De interesse particular na indústria, o reator trifásico de leito fixo é extensivamente usado em regime de escoamento das fases fluidas do tipo gotejante. Nestas condições são praticadas baixas velocidades superficiais de gás e líquido. Este reator, destacada a vantagem da operação contínua, usufrui ainda da eliminação da filtração do catalisador disperso e pode conduzir a altas conversões de reagentes líquidos, resultado de um escoamento com características pulsantes desta fase. Os reatores de leito gotejante operam, relativamente aos escoamentos das fases fluidas, em modos contracorrente e concorrente. A vantagem da coluna concorrentemente operada é não ser limitada pela inundação e ter perda de carga menor. As operações concorrentes são as mais utilizadas na indústria, devido à flexibilização do uso deste reator em relação às condições operacionais de vazão, temperatura e pressão.

Para ser implementado o processo de hidrogenação catalítica de carboidratos em sistemas trifásicos contínuos fez-se necessário, no presente desenvolvimento, dividir o trabalho em etapas. Estas visavam, inicialmente, o conhecimento do processo reativo através de seus parâmetros cinéticos e de adsorção, e suas características operacionais, para

em seguida estabelecer as propriedades do reator de leito fixo, seu projeto e montagem do sistema a ser operado. A descrição detalhada dos materiais e equipamentos utilizados nas diversas etapas do presente trabalho, envolvendo a análise dinâmica, a operação do reator de leito fixo, a preparação do catalisador, a avaliação cinética das reações em reator de leito de lama e o processamento contínuo no reator de leito gotejante, estão incluídas no capítulo Procedimento Experimental e Materiais.

Na direção do desenvolvimento da hidrogenação contínua de sacarídeos para produção de polióis, empreendeu-se um estudo experimental sobre o comportamento hidrodinâmico do reator catalítico de leito gotejante instalado, aplicando-se a técnica de distribuição dos tempos de residência (DTR) na fase líquida (ILIUTA *et al.*, 1999). Os resultados experimentais forneceram os tempos de residência médios, os quais através de uma análise dinâmica do sistema, foram comparados aos momentos de ordem um da função de transferência do sistema, tornando possível a quantificação dos parâmetros do processo trifásico, identificados como a retenção líquida e o fator de molhabilidade. Correlações da literatura (BURGHARDT *et al.*,1995; MIDOUX *et al.*,1976; ILIUTA *et al.*, 1999) complementaram a estimação dos parâmetros dependentes das variações da fase líquida.

Para a descrição completa do processo hidrogenante em reator de leito gotejante, no qual as fases líquida e gasosa têm escoamentos descendentes e concorrentes, buscou-se prever valores dos parâmetros cinéticos de reação química, fazendo-se uso da avaliação cinética experimental. A necessidade da quantificação dos citados parâmetros cinéticos das reações de hidrogenação catalítica de sacarídeos conduziu ao processamento dos sacarídeos glicose, frutose e sacarose em reator de leito de lama operando em batelada em temperaturas entre 373K e 413K e pressões de 24atm por 3horas. Amostras da fase líquida, tomadas em intervalos regulares de tempo, foram analisadas por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE/HPLC) e os resultados experimentais, avaliados em termos de concentrações, foram ajustados a modelos heterogêneos propostos, quantificando-se as constantes cinéticas e de equilíbrio de adsorção.

Devido à complexidade dos processos presentes na operação do reator de leito gotejante, fez-se necessário um levantamento detalhado de processos similares

(RAMACHANDRAN e SMITH, 1979; BURGHARDT *et al.*, 1995; ILIUTA *et al.*, 1999), tendo sido possível desenvolver um modelo fenomenológico capaz de representar os comportamentos global e local da fase líquida do sistema.

Na direção da transposição de processos trifásicos descontínuos, tradicionalmente operados em reatores de leito de lama, para processos contínuos em reator trifásico de leito fixo, foram desenvolvidas operações em regime gotejante, tendo em vista a obtenção de mais elevados rendimentos e produções de polióis. O uso de uma elevada carga fixa de catalisador, decorrente de determinadas estabilidade e atividade de um sistema baseado em níquel, podendo-se tratar volumes consideráveis de soluções reagentes, conduziu o presente trabalho a realizações de transformações contínuas de mono e dissacarídeos solúveis em polióis por hidrogenação sob moderadas pressão e temperatura.

Os modelos de previsão de comportamento dos reatores de leito gotejante têm sido objeto de investigações (RAMACHANDRAN e SMITH, 1979; BURGHARDT e BARTELMUS, 1996; AL-DAHHAN *et al.*, 1997), que sugerem a aplicação de um modelo característico de processos bifásicos de leito fixo do tipo pistão heterogêneo com dispersão axial para a descrição do comportamento de um componente da fase líquida. Modificações são introduzidas pela consideração de efeitos relativos ao molhamento parcial e à retenção líquida. No presente desenvolvimento um modelo pseudo-heterogêneo estabelece previsões de conversão dos sacarídeos e produção de polióis em reator de leito gotejante sob regime estacionário, as quais são comparadas aos resultados experimentais das operações executadas. Para tais fins a equação do modelo recorreu aos valores dos parâmetros cinéticos, de transferência de massa e hidrodinâmicos previamente determinados.

Caracterizando o objetivo geral de produção de especialidades químicas de elevados valores agregados, através de processos contínuos catalíticos, efetiva-se no desenvolvimento constante da presente tese a transposição do processo catalítico trifásico descontínuo de hidrogenação de mono e dissacarídeos para o correspondente processo contínuo. Demonstrando-se experimentalmente via hidrogenação da glicose e da sacarose com catalisador de níquel em reatores de leito de lama e de leito gotejante, quantifica-se os componentes reais praticados, descrevendo-se os processos segundo modelos, capazes de fornecerem simulações para projetos e extrapolações às escalas industriais.

# **CAPÍTULO I**

# PROCESSOS REATIVOS DE CARBOIDRATOS EM SISTEMAS TRIFÁSICOS

#### I. PROCESSOS REATIVOS DE CARBOIDRATOS EM SISTEMAS TRIFÁSICOS

Funcionalizações e degradações químicas de compostos orgânicos de origens naturais têm proporcionado produções de derivados de diversificado interesse industrial. Processos de transformação de carboidratos com base em reações de hidrólise, oxidação, hidrogenação, hidrogenólise, esterificação, eterificação, dentre outros (BOBLETER *et al.*, 1986, ABBADI e BEKKUM, 1995, BRAHME *et al.*, 1964, CLARK, 1958, THÉVENET *et al.*, 1999, QUENEAU *et al.*, 1999), conduzem a ácidos, aldeídos, cetonas, polióis, ésteres, éteres, produtos intermediários e/ou finais para aplicações variadas. Considerável parcela das reações referidas são viabilizadas com a presença de catalisadores, via sistemas homogêneos (BRAHME *et al.*, 1964, CLARK, 1958, THÉVENET *et al.*, 1999) e heterogêneos (ABBADI e BEKKUM, 1995, QUENEAU *et al.*, 1995).

Tradicionalmente operadas em processos descontínuos, as produções de derivados de sacarídeos, detêm-se em pequenas e médias escalas, realizadas em reatores em batelada (LIMA, 1996). De particular interesse no processamento de carboidratos, as hidrogenações catalíticas de mono ou dissacarídeos são efetuadas em reatores trifásicos de leito de lama, em operações descontínuas (BRAHME e DORAISWAMY, 1976). Perspectivas de elevação de produções seletivas de certos derivados oriundos da hidrogenação de carboidratos solúveis conduzem a orientações no sentido de transpor estes processos, tradicionalmente operados em batelada, para operações em regimes contínuos. Possibilidades de utilização de catalisadores sólidos estáveis em reatores verticais cilíndricos de leito fixo e operando com escoamentos bifásicos gás-líquido concorrentes descendentes (reatores de leito gotejante), significam potenciais sistemas para a hidrogenação industrial de compostos orgânicos solúveis.

O desenvolvimento experimental e a análise fenomenológica do processo contínuo de hidrogenação catalítica de carboidratos abordado no presente trabalho recorreu, inicialmente, aos resultados de trabalhos previamente obtidos nesta área (TUREK e LANGE, 1983, ABREU, 1985, DÉCHAMP *et al.*, 1994, GALLEZOT *et al.*, 1998), bem como ao conhecimento operacional prévio de reatores de leito gotejante associado à descrição do sistema através dos seus parâmetros representativos.

## I.1 - APLICAÇÃO E PROCESSAMENTO DE CARBOIDRATOS E SEUS DERIVADOS

Processos de valorização de sacarídeos naturais solubilizados em fase líquida, que recorrem, para as transformações destes carboidratos, às participações de catalisadores homogêneos e heterogêneos, têm destacado desenvolvimentos recentes através das reações de esterificação (DESCOTES, 1993, THÉVENET *et al.*, 1999) e eterificação (QUENEAU *et al.*, 1999) em meio homogêneo aquoso e hidrogenação (GALLEZOT *et al.*, 1998) e oxidação (TAHRAOUI, 1990; ABBADI e BEKKUM, 1995) com catalisadores sólidos.

Biomassas vegetais de origens natural ou agrícola têm em suas estruturas, bases lignocelulósicas e/ou amiláceas com macrocomposições em celulose, ligninas, hemiceluloses e amidos. Nestas macromoléculas os sacarídeos estão presentes em suas formas poliméricas constituindo as formações celulósicas e amiláceas, compostas principalmente pelas unidades monoméricas glicose e xilose. Em graus de polimerização menores, nas formas de oligossacarídeos, a celulose pode reduzir-se até a celobiose e o amido pode formar a maltose. Estes oligossacarídeos, assim como as pentosanas das hemiceluloses, podem ser hidrolisados em meios ácido ou enzimático, transformando-se em unidades de menores graus de polimerização (di e monossacarídeos). A disponibilização destes sacarídeos da biomassa vegetal, para processamentos posteriores, ocorre com suas solubilizações, através de reações hidrolíticas, que fornecem mono e dissacarídeos solúveis em meio aquoso. Nestas condições, ações catalíticas homogêneas ou heterogêneas permitem a produção de derivados de maior valor agregado do ponto de vista industrial.

Carboidratos, compostos orgânicos de fórmula  $C_nH_{2n}O_n$ , são formados, na natureza, via reações de fotossíntese que ocorrem nas plantas, pela ação catalítica da clorofila. Estruturalmente, os carboidratos podem ser vistos como aldeídos poli-hidroxilados, ou ainda, compostos que pela hidrólise, podem se transformar nestas substâncias. São classificados em monossacarídeos, dissacarídeos, oligossacarídeos e polissacarídeos, de acordo com o número de unidades de açúcar em suas moléculas. As hexoses, pentoses e tetroses constituem os monossacarídeos, são os açúcares simples, os subsequentes são formados por moléculas que possuem duas ou mais unidades destas. A glicose, a frutose e a galactose são os monossacarídeos mais comuns na natureza, estão em frutas, no mel e no leite. O açúcar mais presente na natureza é a sacarose que é um dissacarídeo composto por uma unidade de glicose e uma de frutose. São também de grande importância os polissacarídeos amido e celulose, com intensas aplicações industriais. Na indústria alimentícia, os sacarídeos são essenciais na composição e na função de agentes emulsificantes, espessantes e estalilizantes, enquanto no setor farmacêutico, uma de suas aplicações está na produção de antibióticos, como a estreptomicina, na qual os carboidratos são precursores.

A glicose é o monossacarídeo mais abundante na natureza. A glicose (+) é um aldeído penta-hidroxilado, com seis átomos de carbono, de cadeia não ramificada, isto é, uma aldo-hexose. A glicose apresenta 16 estereo-isômeros ou oito pares de enantiômeros. Destes apenas a glicose (+), a manose(+) e a galactose (+) existem em maior escala na natureza. A glicose(-) é o enantiômero do composto existente na natureza. Os outros 14 são diastereômeros da glicose(+) e apresentam comportamento químico semelhante a ela. Na Figura I.1 são apresentadas as estruturas químicas de alguns destes açúcares.



Figura I.1 – Estrutura química de carboidratos: glicose, frutose e sacarose.

A partir de reações químicas, podem ser obtidos produtos derivados de importância igual ou diversas vezes maior do que os açúcares mais comuns. Da oxidação da glicose podem ser obtidos os ácidos glicônico (ABBADI e BEKKUM, 1995) e glicárico, dependendo do direcionamento da reação, e em alguns casos o ácido glucurônico, de cadeia cíclica. O ácido tartárico e o ácido glicólico são produzidos a partir da oxidação da frutose. A formação de triácidos carboxílicos a partir da oxidação de dissacarídeos foi comprovada por SCHIWECK *et al.* (1988) com a oxidação da sacarose sendo processada em presença de catalisador de platina suportado em carvão ativado. Nestes processos podem também ser obtidos mono ou diácidos, dependendo das condições operacionais aplicadas.

Produtos obtidos da hidrogenação de sacarídeos, os polióis, chamados álcoois de açúcar, são de grande importância na indústria alimentícia, de cosméticos e farmacêutica, sendo sorbitol, manitol e xilitol os de maior aplicação. Sorbitol e manitol contêm teor calórico semelhante ao da sacarose (4 calorias por grama) e seu uso é permitido a diabéticos, substituindo a sacarose em produtos dietéticos. O xilitol, proveniente da xilose, tem como característica seu efeito não-cariogênico (formador de cáries), sendo assim utilizado na manufatura de gomas de mascar e produtos dietéticos. O sorbitol, produto da hidrogenação da glicose, pode ocorrer na natureza, sendo extraído de muitas frutas, principalmente da família das Rosaceae, e é produzido industrialmente em grande escala. Dentre os polióis, o sorbitol é aquele que encontra maior gama de aplicações em diversas áreas, devido à variedade de processos químicos e físicos que o utilizam. Além de sua utilização como adoçante, já citada, é também adotado como emulsificante, estabilizante, umectante e como camada de revestimento de proteção. Na indústria farmacêutica, sua mais importante contribuição é como substrato na fermentação pelo Bacillus suboxydant para produção da vitamina C, compõe ainda pastas dentais como agente espessante. Adicionalmente podem ser citados seus usos nas indústrias têxteis, de cosméticos, de fumo e curtumes. Em escala industrial, sua produção é proveniente da reação catalítica de hidrogenação da glicose derivada do amido de milho, em presença de um catalisador do tipo níquel-Raney. A produção de sorbitol via reação de hidrogenação da glicose está esquematizada na Figura I.2.



Figura I.2 – Reação de hidrogenação catalítica da glicose produzindo sorbitol.

#### I.1.1 - Sistemas catalíticos para hidrogenação de sacarídeos

Catalisadores de níquel são, tradicionalmente, os mais utilizados industrialmente para estes processos, devido ao seu baixo custo, apesar de apresentarem desvantagens como instabilidade, e pouca atividade. Mais recentemente, a liga níquel-Raney também foi testada como catalisador na hidrogenação de cetonas (CHANG *et al.*, 2000). Muitos autores têm pesquisado novos catalisadores de níquel e rutênio para hidrogenação de compostos orgânicos. Níquel suportado em sílica (TUREK *et al.*, 1983), níquel suportado em carvão ativado (DÉCHAMP *et al.*, 1995) e rutênio suportado em carvão ativado (GALLEZOT, 1998 e VAN GORP *et al.*, 1999) são exemplos destas aplicações associadas às transformações de sacarídeos. O uso de promotores em catalisadores de níquel também tem sido objeto de estudos, tendo LI *et al.*(2001) avaliado a possibilidade de adicionar promotores como tungstênio e cromo aos catalisadores de níquel suportados ou não, para lhes conceder maior estabilidade. Catalisadores de ligas amorfas como Ni-B e Co-B também foram testados pelos autores para hidrogenação de glicose a sorbitol. Este último apresentou uma boa atividade catalítica para a reação de hidrogenação da glicose, a qual se
acentuou com a adição dos promotores, desde que as concentrações destes não excedessem 4% em peso, o que provocaria uma cobertura total dos sítios ativos pelo metal adicionado. O catalisador Ni-B apresentou uma atividade catalítica maior que a tradicional liga de Ni-Raney, sendo o promotor cobalto aquele com a maior capacidade de adsorver os átomos de hidrogênio dissociados durante os processos hidrogenantes. Em alguns casos (PAWELEC *et al.*, 2001) o níquel atua como promotor em catalisadores de tungstênio suportados em carvão com atividade para as reações de hidrodessulfurização e de hidrogenação.

De importância fundamental para o desempenho do catalisador, o suporte promove a dispersão do metal da fase ativa, podendo participar do processo, dispondo suas propriedades superficiais e de composição. Mais usados frequentemente os óxidos alumina e sílica têm proporcionado a formulação de catalisadores metálicos ativos. Concorrendo com estes usos a utilização de carvões ativados como suporte catalítico e como catalisador tem sido sugerida em trabalhos recentes (SILVA, 1999). Bons resultados em diversos processos de hidrogenação de compostos orgânicos têm sido obtidos, e suas aplicações em processos industriais como a síntese de amônia, a purificação catalítica do ácido tereftálico, a síntese do tetrahidrofurano, a epoxidação de olefinas e a produção de HCFCs. Os carvões apresentam elevadas capacidades de adsorção e têm estrutura microporosa formulada segundo seus precursores. As vantagens mais importantes, que recomendam seu uso como suporte, indicam como determinantes suas propriedades texturais (área específica e distribuição porosa) e propriedades químicas de superfície (tipos de grupos funcionais e natureza da interação metal/suporte). O carvão ativado apresenta ainda facilidade de modificação de acordo com a necessidade de sua aplicação, tanto na sua estrutura porosa, como na natureza química da sua superfície, onde se situam sítios ativos adsortivos e/ou reativos, relacionadas à sua atividade e à capacidade de dispersão do metal. A sua estabilidade apresentada tanto em meio ácido como básico é favorável à sua utilização em diversos tipos de reação. A Figura I.3 apresenta estruturas de carvão ativado de origens diversas vista por microscopia eletrônica.

GORP et al. (1999) avaliaram a viabilidade da utilização de catalisador de metais nobres como cobalto, platina, paládio, ródio e rutênio suportados em carvão, em substituição ao níquel puro na reação de hidrogenação de carboidratos. Os experimentos demonstraram atividade do níquel para a hidrogenação da glicose. O carvão foi selecionado como suporte devido à sua estabilidade como tal, mantendo suas características em meios ácido ou básico, diferentemente dos suportes tradicionais alumina e sílica, que em meios de pH muito alto ou muito baixo, são afetados. Foram testados pelos autores vários catalisadores de rutênio sobre carvão, utilizando-se dois tipos de suportes, de madeira ou turfa, dois precursores de rutênio diferentes, mais de uma forma de preparação do catalisador, que levaram a diferentes distribuições do metal sobre o suporte. Os resultados experimentais foram comparados com aqueles obtidos para a reação com níquel. O material processado era composto de glicose (99,6%) e maltose (0,4%), resultando em produção de sorbitol. Outra mistura composta de maltose (70%), glicose (4%), maltotriose (18%) e outros oligossacarídeos (8%), foi processada e conduziu à produção, principalmente, de maltitol e maltotriol. Foram realizadas reações nas temperaturas de 373K e 393K e a pressões de 40bar e 60bar. Além dos efeitos já esperados devido aos aumentos da temperatura e da pressão sobre o rendimento da reação, foi também observada a influência do precursor de rutênio, do tipo de suporte utilizado e da distribuição do metal na superfície do suporte, relativo ao processo de hidrogenação.

# I.1.2 - Avaliação cinético-operacional de processos de hidrogenação de sacarídeos

Sistemas catalíticos trifásicos são aplicados nos processamentos de sacarídeos solúveis, destacando-se as operações em batelada em reatores catalíticos de leito de lama (TUREK *et al.*, 1983). Mais recentemente algumas iniciativas (DÉCHAMP *et al.*, 1995; GALLEZOT *et al.*, 1998) têm procurado realizar estas operações em sistemas contínuos de leito fixo. Em ambos os modos operacionais a participação dos catalisadores em presença das fases líquida aquosa e gasosa hidrogenante implica em ocorrências de fenômenos

hidrodinâmicos, de transferência de massa e interativos fluido-sólido de adsorção e reação química.

Efeitos cinéticos inerentes às evoluções das transformações hidrogenantes estão relacionados às variáveis operacionais (temperatura, pressão, velocidades de agitação e escoamento), as quais influenciam diretamente as etapas físicas e químicas do processo.

Medidas de cinética de reação e difusão intraparticular foram feitas em quatro tipos de reatores trifásicos, em escala de laboratório, por TUREK *et al.* (1983), para a hidrogenação de glicose a sorbitol em presença de catalisadores de níquel suportado em sílica. Reatores dos tipos tanque agitado com catalisador em suspensão, cesto giratório, pistão com reciclagem e leito gotejante foram utilizados, com diferentes tamanhos de partículas catalíticas, com a finalidade de demonstrar a aplicabilidade de um modelo cinético para a reação, considerando as difusividades efetivas dos reagentes. Da operação realizada em reator de tanque agitado, foram quantificados os parâmetros cinéticos adotando-se um modelo cinético heterogêneo do tipo Langmuir-Hinshelwood expresso pela equação da velocidade (Equação I.1), que considera a adsorção dos reagentes em sítios ativos de distintos tipos. Observaram que a atividade catalítica diminuía fortemente no estágio inicial e após um tempo de reação de cerca de 20 horas se estabilizava. Mantiveram o meio neutro pela adição de uma solução tampão (Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> e ácido cítrico), eliminando a influência do pH da solução do reagente.

$$r = \frac{kK_{H_2}K_{Gli}C_{H_2}C_{Gli}}{(1 + K_{H_2}C_{H_2})(1 + K_{Gli}C_{Gli})}$$
(I.1)

Da avaliação cinética resultaram as quantificações dos seguintes parâmetros, em função da temperatura: a constante de velocidade da reação (k=1,62exp(-38500/RT)mol/g.s), a constante de equilíbrio de adsorção do hidrogênio (K<sub>H2</sub>=2,8exp(+11798/RT)l/mol) e a constante de equilíbrio de adsorção da glicose (K<sub>Gli</sub>=1,7exp(+3850/RT)l/mol). Para se avaliar os efeitos da difusão intraparticular, os quais só chegaram a ser eliminados no caso de partículas muito pequenas (d<sub>p</sub><100µm), foram processadas reações de hidrogenação de glicose em reatores do tipo cesto giratório e pistão com reciclagem com tamanhos diferentes de grãos. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela I.1, e foram comparados, em termos de fator de efetividade, àqueles obtidos no reator de mistura, considerados sem resistência à difusão intraparticular.

Tabela I.1 – Valores experimentais e calculados de difusividades efetivas e fatores de tortuosidade para hidrogenação de glicose a sorbitol com um catalisador de níquel-sílica (reator de cesto giratório). (TUREK *et al.*, 1983)

T (K)	$d_{p}(mm)$	r(mol/kg.h)	$\eta_{exp}$	Φ	ω=K <sub>H2</sub> C <sub>H2</sub>	$D_{ef}$ (cm <sup>2</sup> /s)	$\tau = D_L \epsilon / D_{ef}$
393	5,0	0,80	0,15	27	0,69	6,2x10 <sup>-5</sup>	2,4
413	5,0	0,84	0,12	31	0,48	6,8x10 <sup>-5</sup>	2,9
393	2,8	1,82	0,34	11,5	0,69	5,8x10 <sup>-5</sup>	2,6
413	2,8	2,09	0,30	12	0,48	7,6x10 <sup>-5</sup>	2,6

Para os experimentos realizados no reator pistão com reciclo, nas temperaturas de 393K e 413K, foram encontrados difusividades efetivas para a glicose da ordem de  $5,6x10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s e  $7,6x10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s, e fatores de tortuosidade de 2,7 e 2,8, respectivamente. Os resultados foram de mesma ordem de grandeza, podendo-se concluir que o método utilizado é adequado nas condições praticadas. Os dados experimentais obtidos relativos à reação de hidrogenação no reator de leito gotejante foram computados com a ajuda de um modelo heterogêneo, através do emprego dos parâmetros cinéticos obtidos. Foi possível mostrar que a cinética de reação e as difusividades efetivas determinadas experimentalmente são aplicáveis em outras condições operacionais. Foram assumidos molhamento completo do leito e condição hidrodinâmica uniforme da fase líquida. Concluíram os autores, comparando os resultados computados com os medidos, que houve uma boa concordância e que a cinética de reação poderia ser facilmente convertida para outras condições operacionais e geométricas.

DÉCHAMP et al. (1995) utilizando níquel suportado em sílica-alumina como catalisador, procedeu a reação de hidrogenação da glicose em reator contínuo trifásico, operando em regime gotejante sob alta pressão. O catalisador comercial foi adquirido da Harshaw (Ni-3266E 1/16 pol), sendo formado de partículas extrudadas de forma cilíndrica. 6,3mm de comprimento e 1,6mm de diâmetro, resistente ao atrito (48N), de área superficial baixa (140m<sup>2</sup>/g), volume poroso total de 0,48cm<sup>3</sup>/g e densidade aparente de 0,80g/cm<sup>3</sup>. Objetivou-se realizar uma avaliação cinética em reator contínuo, o que não é comum neste tipo de estudo, que quase sempre é feito em reator de mistura perfeita, operando-se em batelada. O reator de escala micro-piloto de 330mm de comprimento e 15.8mm de diâmetro interno, com volume de 60cm<sup>3</sup> (VINCI LCT 570) foi operado sob pressões de 4MPa, 8MPa e 12MPa, temperaturas de 303K e 403K. A vazão da fase líquida (solução de glicose de 2,61moles/l) variou de 30ml/h a 800ml/h, alimentada por uma bomba de alta pressão, enquanto a fase gasosa proveniente de um cilindro pressurizado foi controlada por um medidor de vazão mássica na faixa de 101/h a 1001/h. O aquecimento foi feito por um forno tipo abraçadeira. Na Tabela I.2 são mostrados os resultados obtidos da variação da massa de catalisador e do tamanho da partícula sobre a conversão da glicose nas condições selecionadas.

Tabela I.2 – Influência da massa do catalisador na reação de hidrogenação da glicose a 403K, 8MPa, 500ml/h de vazão da fase líquida e 20l/h de vazão da fase gasosa. (DÉCHAMP et al., 1995)

	Ni - 3266E extrudado		Ni – 3266E moído	
Massa de catalisador (g)	5	15	5	15
Massa de níquel $(g_{Ni})$	2,5	7,5	2,5	7,5
Conversão da glicose (%)	5,5	11	10,5	19
Taxa de reação (mmol/h)	72	143	136	248

No procedimento foram mantidas a vazão de líquido alta e baixo tempo de residência, para que a conversão não excedesse os 20%, podendo-se obter uma velocidade de reação inicial mais precisa. A massa de catalisador foi aumentada três vezes, no entanto a formação da glicose só foi aumentada duas vezes, o que leva à dedução de que a difusão externa limita parcialmente a reação. Comparando-se os resultados das operações com catalisadores extrudado e moído, para uma mesma carga, observa-se que a operação com a segunda granulometria aumenta com muito mais intensidade a taxa de hidrogenação da glicose, concluindo-se que isto deve-se ao fato de que ocorre limitação pela difusão interna. Avaliando-se o processo reativo em duas temperaturas, com granulometria reduzida, foi obtido uma energia de ativação de 67kJ/mol, que comparada à energia de ativação de difusão em líquidos, da ordem de 12kJ/mol a 21kJ/mol, permite concluir que a taxa de reação é controlada pela cinética na superfície do catalisador. A Equação I.2 foi sugerida para representar a lei de velocidade da reação, recorrendo-se a um modelo do tipo Langmuir-Hinshelwood:

$$r_{Gli} = k \frac{K_{Gli} C_{Gli} K_{H_2} P_{H_2}}{(1 + K_{Gli} C_{Gli} + K_{H_2} P_{H_2})^2}$$
(I.2)

O termo relativo à participação do produto sorbitol foi desprezado por terem os autores concluído ser bastante fraca a adsorção do sorbitol em relação à adsorção dos reagentes. Foram adicionados diferentes quantidades de sorbitol, que não causaram efeitos visíveis na conversão da glicose. Os resultados obtidos, nestas condições foram de k=497mmol/hg<sub>Ni</sub>, K<sub>Gli</sub>=0,8654L/mol e K<sub>H2</sub>=0,0723MPa<sup>-1</sup>. Confrontando-se os resultados experimentais, em três concentrações iniciais diferentes, com a lei de velocidade proposta, foi possível se observar um ajuste razoável para valores até 50% de conversão do reagente, sendo que acima disto ocorreram desvios entre experiência e modelo que podem ser devido à influência da difusão externa.

GALLEZOT et al. (1998) processaram a reação de hidrogenação de glicose em reator trifásico de leito fixo operando em regime gotejante para obtenção de sorbitol,

utilizando como leito catalítico diferentes catalisadores de rutênio suportados em carvão ativado. Os catalisadores foram preparados de duas formas, por troca catiônica e por adsorção aniônica. O reator de escala micro-piloto de 330mm de comprimento e 15,8mm de diâmetro interno, com volume de 60cm<sup>3</sup> foi preenchido com massa de 8,25g de catalisador de rutênio (1,6%), em forma de cilindros, com 0,8mm de diâmetro. A operação do reator utilizou inicialmente, o catalisador preparado por troca catiônica, vazão de hidrogênio de 20mL/h e uma solução de 2,6 moles/L de glicose com uma vazão de 36mL/h, pressão de 8MPa e temperatura de 373K. A vazão do hidrogênio teve que ser alterada para 100mL/h após um certo tempo de operação devido à ocorrência da desativação do catalisador quando em baixas concentrações de hidrogênio. A conversão da glicose atingiu 98,6% com 99,2% de seletividade em sorbitol nestas condições. O tempo de residência definido pelos autores como sendo a razão entre a massa de rutênio presente no leito catalítico e a vazão da fase líquida, funcionou como variável operacional, variando-se para isso, a vazão da fase líquida. Os resultados obtidos estão demonstrados na Figura I.4, que apresenta a conversão da glicose em função do tempo de residência.



Figura I.4 – Conversão da glicose em tempos de residência curtos, com catalisador de rutênio (1,6%) sobre carvão ativado.(GALLEZOT *et al.*, 1998)

Com o objetivo de se avaliar os efeitos da preparação do catalisador, a reação de hidrogenação da glicose foi repetida nas mesmas condições operacionais, com os catalisadores preparados por adsorção aniônica (15,25g 1,8%Ru/C e 16,1g 1,7%Ru/C). Os resultados experimentais obtidos não apresentaram diferença significativa para os dois sistemas como pode ser verificado na Figura I.5.



Figura I.5 – Conversão da glicose em função do tempo de residência, comparação de quatro experimentos; 8,25g de 1,6% Ru/C<sub>tc</sub> ( $\bullet$ ); 15,25g de 1,8% Ru/C ( $\circ$ ); 10,7g de 1,8% Ru/C ( $\bullet$ ); 16.1g de 1,7% Ru/C ( $\blacktriangle$ ) (GALLEZOT *et al.*, 1998).

Os catalisadores avaliados apresentaram também boa seletividade para o sorbitol, superiores em mais de 99,5% em relação ao manitol ao atingirem 98% de conversão em tempos de residência menores que  $50 \times 10^{-4} g_{Ru} h/mL$ . Quando o tempo de contato aumenta muito, a seletividade em sorbitol cai, devido à epimerização do sorbitol com formação de manitol. A estabilidade do catalisador é também uma vantagem apresentada e adicionalmente dois outros fatores contribuem nesta direção: não ocorrência de lixiviação como acontece com o níquel, e seu suporte, carvão ativado, não ser afetado pelo pH do meio de reação. Quanto à sua atividade catalítica, foi quantificada em torno de 1100mmol/h gRu, cerca de 50 vezes aquela obtida com catalisador de níquel sobre sílica-alumina em trabalho anterior (DÉCHAMP *et al.*, 1995). É possível enfatizar que a operação em reator contínuo deve ter tempo de residência tal que favoreça a conversão do sorbitol, mas não proporcione a formação do manitol.

#### I.1.3 – Adsorção em catalisadores com suportes porosos

Os processos catalíticos de hidrogenação de carboidratos envolvem vários fenômenos de transporte de massa e adsorção. A dissolução do gás hidrogênio na fase líquida e seu transporte até a fase sólida constituem etapas importantes na modelagem da cinética da reação. A adsorção dos açúcares nos sítios ativos dos catalisadores porosos e os mecanismos de quebra das ligações químicas e interações entre os radicais presentes devem ser estudados.

Os carvões ativados têm uma boa afinidade com os açúcares e compostos com múltiplos grupamentos –OH e são adequadamente regeneráveis e também de baixo custo. O mecanismo de adsorção de glicóis, açúcares e compostos com múltiplos grupos –OH sobre carvão ativado são caracterizados por interações de dispersão atrativa entre soluto e superfície, não-idealidade da fase solução e secundariamente, interações competitivas dos grupos –OH dos solutos ou dos grupos de oxigênio de superfície com a água. Medidas demostraram que peso molecular alto levam a interações mais fortes com superfície e a presença de grupamentos –OH no soluto levam a interações mais fortes com superfície e a presença de grupamentos –OH no soluto levam a interações mais fracas. No estudo realizado por CHIN e KING (1999) a respeito da adsorção de açúcares sobre carvão quimicamente ativado, proveniente de madeira, foi observado que as isotermas de adsorção de glicose, sacarose e sorbitol apresentam uma tendência a estabilização em altas concentrações. Compostos com mais alto coeficiente de atividade de diluição infinita, isto é, desvios positivos mais fortes da solução ideal, tem uma maior afinidade com o carbono.

# I.2 – IMPORTÂNCIA DO ESTUDO DA HIDRODINÂMICA DO REATOR DE LEITO GOTEJANTE

A elaboração de modelos matemáticos, que sejam mais representativos e que possam ser preditivos relativamente aos processos que ocorrem em reatores de leito gotejante, requer estudo detalhado dos fenômenos hidrodinâmicos presentes nestes escoamentos bifásicos em leito poroso. Leva-se em conta que estes fenômenos têm influência direta ou indireta sobre o desempenho do reator. O reator trifásico de leito fixo operando com as fases fluidas de modo descendente concorrente funciona com baixas velocidades de escoamento, tanto da fase líquida como da fase gasosa, em relação a outros reatores contínuos. A fase gasosa preenche a maior parte dos espaços vazios da coluna vertical, enquanto o líquido escoa laminarmente entre as partículas do leito. Este modo de operação provoca o aparecimento do fenômeno de molhamento parcial, isto é, a cada instante as partículas de catalisador são parcialmente molhadas, ficando algumas áreas em determinados espaços de tempo, ou durante todo o processo sem serem contatadas pelo hidrodinâmicos líquido. Os parâmetros representativos dos fenômenos estão interrelacionados neste processo. O molhamento parcial, a retenção líquida, os efeitos de transferência de massa, a perda de carga e a dispersão axial são dependentes diretos da vazão da fase líquida. As propriedades das fases fluidas, sua constituição (componente puro ou solução), a solubilidade do gás, seu peso molecular, e ainda o tipo de solução a ser processada, orgânica ou não, com propriedades espumantes ou não, assim como as características do leito catalítico, seu potencial de adsorção e sua afinidade com líquidos (hidrofilia), constituem conjunto de propriedades e fatores que interferem no desempenho do reator.

Reatores industriais, sob operação em regime gotejante, podem alcançar 3m de diâmetro e até 8m de altura. Apesar da grande importância destes reatores, muito pouco é compreendido a respeito dos mecanismos de escoamento gás-líquido e na prática os seus projetos se baseiam em conclusões com bases empíricas.

Operação, controle e projetos de sistemas de leito gotejante em processos reativos, requerem o conhecimento das etapas de interação fluido-sólido, dos efeitos hidrodinâmicos e do transporte de massa interfases. A correta avaliação dos mecanismos que governam a fenomenologia envolvida nestas etapas conduz a uma melhor eficiência do processo, considerando um bom desempenho global do catalisador utilizado.

#### I.2.1 – <u>Tipos de escoamento presentes em reatores de leito gotejante</u>

As variações das vazões de líquido e de gás além de determinadas faixas podem causar mudanças nos regimes de escoamento durante a operação em reator de leito fixo trifásico. Estes sistemas operam numa faixa de velocidade superficial de líquido entre 0,01cm/s e 0,30cm/s em reatores de plantas-piloto e entre 0,10cm/s e 2,00cm/s em reatores comerciais. Quanto à velocidade superficial do gás encontram-se os valores de 2cm/s a 45cm/s para plantas-piloto e 15cm/s a 300cm/s para reatores comerciais. SATO *et al.* (1973) foram alguns dos primeiros pesquisadores a observarem estas mudanças, tendo estabelecido uma classificação, segundo as faixas de vazão, em três tipos de regimes, utilizando um reator trifásico de leito fixo com recheio inerte de pérolas de vidro e ar e água como fases fluidas. A classificação está identificada através dos tipos de regime seguintes:

- regime gotejante, no qual em vazões baixas, o líquido percola o leito fixo em escoamento laminar, em contato com o gás, havendo poucas interações entre as fases, podendo também ser chamado de regime de baixa interação ou gás-contínuo;

- regime pulsante, ocorrendo em altas vazões de gás e/ou líquido, regime identificado como de alta interação entre as fases líquida e gasosa;

- regime de bolhas dispersas, no qual ocorrem altas vazões de líquido e baixas vazões de gás; o líquido é a fase contínua e o gás é a fase dispersa, também se classifica como de alta interação e é também conhecido como regime líquido-contínuo.

O regime gotejante caracteriza-se pela fraca atividade interfacial, sendo a corrente líquida praticamente orientada pela força gravitacional. Com o aumento da velocidade superficial de uma ou de ambas as fases, ocorre a mudança no regime e segundo MIDOUX et al. (1976), em função dessas velocidades, seria possível incluir mais dois regimes. Baixas vazões de gás e suficientemente altas vazões de líquido, levam ao regime de bolhas, sendo a fase líquida contínua e o gás, em pequenas bolhas, disperso nela. Se a vazão da fase gasosa for aumentada, as bolhas começam a aumentar, sofrendo coalescência, deformando-se, atingindo o regime de bolhas dispersas. E além do regime pulsante, já identificado anteriormente, ainda pode haver mais um regime, identificado como regime neblina, que ocorre quando a vazão da fase líquida é baixa e a do gás alta, o suficiente para voltar a ser a fase contínua, e o líquido está disperso em forma de gotículas. Uma classificação mais geral é sugerida por SPECCHIA e BALDI (1977), a qual divide os regimes em dois grandes grupos situados em de baixa e de alta interações. No primeiro grupo só o regime gotejante se enquadra, enquanto todos os outros compõem o segundo. O diagrama de Charpentier (CHARPENTIER e FAVIER, 1975) relaciona as velocidades mássicas das fases fluidas e leva em consideração suas propriedades físico-químicas, na definição dos limites entre as três regiões, onde ocorrem os diferentes tipos de escoamento (Figura I.6). As coordenadas propostas no diagrama estabelecem relações de  $(L/G)\lambda\psi$ *versus*  $G/\lambda$ , sendo  $\lambda \in \psi$  parâmetros definidos pelas Equações I.3 e I.4.

$$\lambda = \left(\frac{\rho_G}{\rho_{ar}} \frac{\rho_L}{\rho_{H_2O}}\right)^{\frac{1}{2}}$$
(I.3)

$$\Psi = \frac{\sigma_{H_2O}}{\sigma_L} \left[ \frac{\mu_L}{\mu_{H_2O}} \left( \frac{\rho_{H_2O}}{\rho_L} \right)^2 \right]^{\frac{1}{3}}$$
(I.4)



Figura I.6 - Diagrama de Charpentier para regime de escoamento em reator de leito gotejante. CHARPENTIER e FAVIER (1975)

As operações e projetos de reatores trifásicos de leito fixo têm como importância fundamental a identificação precisa do regime de escoamento da operação do processo avaliado. Tem-se em conta que a transição de regime interfere consideravelmente sobre o comportamento hidrodinâmico do reator provocando alterações no desempenho do sistema. Para identificar as faixas de transição de regime hidrodinâmico, a maioria dos trabalhos atuais relatam que o fazem através de técnicas visuais (TOYE *et al.*, 1994; REINECKE e MEWES, 1997).

O controle destes regimes está diretamente relacionado com a distribuição de líquido no reator, com o molhamento parcial e consequentemente com a transferência de massa interfases. A escolha do regime depende da natureza da reação envolvida e das condições de processo. No regime de baixa interação, ocorre molhamento parcial do leito catalítico, enquanto nos regimes pulsante e de bolhas dispersas, de alta interação, há um molhamento quase total do recheio catalítico.

Outra descrição de limites de transição entre os regimes gotejante e pulsante foi apresentada por DANKWORTH e SUNDARESAN (1990), que relacionaram as velocidades mássicas das fases fluidas na fronteira entre os dois referidos regimes (Figura I.7).



Figura I.7 – Regiões-limite entre os regimes gotejante e pulsante no reator de leito fixo trifásico (DANKWORTH e SUNDARESAN, 1990).

# I.2.2 - Efeitos da pressão de operação sobre o comportamento hidrodinâmico do reator de leito gotejante

A pressão de operação no reator de leito gotejante pode ter influência sobre as propriedades físico-químicas dos fluidos e consequentemente afetar a dinâmica das fases líquida e gasosa, assim como o transporte de massa entre estas fases. Dentre as diversas propriedades influenciadas, destacam-se a densidade, a difusividade molecular, a solubilidade gás-líquido, como as que sofrem variações significantes diante de uma mudança relevante na pressão de trabalho. Nestes casos, obviamente, a fase gasosa é mais sensível que a fase líquida. WAMMES *et al.*(1990) estudaram o efeito da pressão sobre a

hidrodinâmica do reator e constataram que sob pressões mais altas, a faixa de operação do regime gotejante se torna mais extensa.

Prevendo-se aplicações aos processos trifásicos de hidrogenação em reator de leito gotejante, representa-se a influência da pressão sobre as propriedades físico-químicas do gás hidrogênio a uma temperatura de 410K, segundo AL-DAHHAN *et al.*(1997) (Figura I.8). Observa-se que o aumento da pressão, eleva a densidade do hidrogênio, reduz a sua difusividade molecular, assim como reduz sua solubilidade na água. Influência significativa sobre a sua viscosidade dinâmica não é identificada.



Figura I.8 – Influência da pressão sobre as propriedades físico-químicas do gás hidrogênio. A – difusividade molecular (cm<sup>2</sup>/s) x 10<sup>2</sup>; B – densidade (kg/m<sup>3</sup>); C – viscosidade dinâmica (Pa.s x 10<sup>6</sup>); D – constante de Henry (AL-DAHHAN *et al.*, 1997).

## 1.2.3 - Perda de carga em reator de leito gotejante

As perdas de carga relativas às fases gasosa e líquida em reatores de leito fixo têm sido avaliadas com base em balanços de quantidade de movimento, de energia ou via

correlações. O consumo de energia no reator de leito fixo está diretamente relacionado com a perda de carga. Pode-se avaliar as perdas de carga a partir de correlações que levam em consideração porosidade do leito, fator de atrito, números de Reynolds para cada fase e o regime hidrodinâmico. Há equações que abrangem toda a faixa de vazões de operação, enquanto outras definem uma correlação para cada regime distinto. CHARPENTIER *et al.* (1971) mostraram que, exceto em vazões muito baixas de líquido, as correlações baseadas em balanços de energia não diferem significativamente daquelas baseadas em balanços de quantidade de movimento. A maior parte das correlações encontradas na literatura referem-se a experimentos em condições atmosféricas e leitos inertes.

A equação de Ergun (ERGUN, 1958) é largamente utilizada, referindo-se às perdas de carga nas fases líquida e gasosa independentes (Equação I.5), em escoamento monofásico.

$$\frac{\Delta P}{Z} = \frac{150(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \frac{u\mu}{d_p^2} + \frac{1.75(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3} \frac{u^2\rho}{d_p}$$
(I.5)

A perda de carga aumenta com a diminuição do tamanho da partícula do leito. Para uma dada razão diâmetro do reator $(D_R)$ / diâmetro da partícula  $(d_p)$ , a perda de carga aumenta com a vazão da fase líquida e também com o comprimento do leito. Na operação em regime pulsante, por exemplo, o pulso de gás não é completamente isento de líquido, assim também como o pulso de líquido contém minúsculas gotas de gás.

Na operação com escoamento concorrente de duas fases, em baixas vazões de alimentação do gás, a perda de carga assume, aproximadamente, o mesmo valor que para uma única fase, podendo-se utilizar a equação de Ergun ou uma de suas modificações (BRAUER, 1957). No entanto, quando essa vazão aumenta, as relações citadas não podem mais ser utilizadas. Mantendo-se constante a vazão de líquido, ocorre uma modificação na textura do líquido, devido ao atrito maior com o gás, o que leva a um aumento na perda de carga e também da retenção líquida na transição para o regime pulsante.

FUNK *et al.* (1990) operaram um mesmo sistema mantendo as mesmas condições e variando somente a altura do leito e por conseqüência a massa do catalisador, e mantendo a pressão de entrada constante igual a 1,6 atm. Consideraram que o distribuidor gás-líquido utilizado era perfeitamente uniforme e relacionaram as perdas de carga devidas ao escoamento bifásico pela correlação de SATO *et al.* (1973):

$$\left(\frac{\Delta P_{\rm G}}{\Delta P_{\rm L}}\right)^{0.5} = 1,30 + 1.85 \left(\frac{\Delta P_{\rm L}}{\Delta P_{\rm G}}\right)^{-0.425} \tag{I.6}$$

sendo que  $\Delta P_L$  e  $\Delta P_G$  são respectivamente as perdas de carga em sistemas monofásicos para as fases líquida e gasosa e são estimadas individualmente pela correlação de TALLNADGE (1970):

$$150 + 4.2 \left[ \frac{\rho_L d_p u_L}{\mu_L (l-\varepsilon)} \right]^{5/6} = \frac{\Delta P}{Z} \frac{d_p^2 \varepsilon^3}{\mu_L u_L (l-\varepsilon)^2}$$
(I.7)

Na direção das aplicações reativas em sistemas trifásicos, observa-se que a perda de carga tem influência direta sobre a taxa global de reação. Quando a pressão diminui, a quantidade de reagente gasoso dissolvida no líquido também diminui, e então a taxa de reação é reduzida. Um aumento na vazão de líquido, aumenta a perda de carga por atrito, logo, reduz a taxa de reação. Um aumento na altura do leito faz com que esta influência se torne mais evidente. A pressão constante que é assumida ao longo do reator, é na verdade uma aproximação, naturalmente, a pressão cai ao longo do reator. Desprezando a influência da força gravitacional, a pressão cai, principalmente, devido ao atrito e o fato do reagente gasoso ser consumido durante o processo não representa uma parcela muito significativa do fenômeno. Numa reação de hidrogenação, HERSKOWITZ *et al.* (1979) concluíram que pelo menos 1% do hidrogênio foi consumido no sistema reacional não representando alteração na pressão ao longo do reator.

29

Aumentos da densidade do gás conduzem a acréscimos nas interações gás-líquido e por consequência provocam ocorrência de maiores perdas de carga ao longo do leito catalítico. Assim, considerando os efeitos da pressão nos parâmetros operacionais e de projeto do reator de leito gotejante, AL-DAHHAN et al. (1997) estabeleceram conclusões relativas à transição de regime de escoamento, à perda de carga, à retenção líquida, ao fator de molhabilidade, à área interfacial gás-líquido e à transferência de massa. Concluíram que se a velocidade do gás está abaixo de 2cm/s, os efeitos da pressão são mínimos, assim um reator pressurizado se comporta como se estivesse a 1 atm. Para as condições de operação nas quais o gás tem inércia suficiente ( $\rho_{G}u_{G}^{2} \ge 1\% \rho_{L}u_{L}^{2}$ ), a perda de carga em operações de alta pressão é igual à perda de carga sob pressão atmosférica. Contudo sob altas pressões e altas vazões de gás, a perda de carga aumenta consideravelmente, fazendo com que a retenção líquida sofra forte redução, enquanto o molhamento do catalisador se eleva, proporcionando maiores áreas interfaciais gás-líquido. Nestas situações, o ponto de transição do regime gotejante para o regime pulsante se movimenta na direção de vazões maiores de líquido, isto é, a faixa hidrodinâmica de operação do regime gotejante se amplia. Quando se opera com velocidades de líquido de modo a ter-se bolhas dispersas, é necessário velocidades de gás maiores, para se atingir o regime pulsante, tendo-se pressões elevadas, superiores àquelas praticadas sob pressão atmosférica. Para uma determinada densidade do gás a perda de carga ocasionada pelo escoamento bifásico aumenta com a vazão mássica do gás e do líquido e se eleva quando a viscosidade do líquido é acrescida.

LATIFI et al. (1997) utilizaram técnicas visuais associadas às medidas de flutuações das perdas de carga para separar as faixas de regime distintas.

## I.2.4. - Fatores que influenciam a retenção líquida em reator de leito gotejante

Em reatores trifásicos de leito fixo, a retenção líquida, representativa do fenômeno de acumulação da fase líquida nas proximidades e no interior do sólido catalítico, merece destaque entre os parâmetros hidrodinâmicos. Relaciona-se com o regime hidrodinâmico do reator e por conseqüência, com o transporte global de massa em direção à superfície do catalisador, interferindo na eficiência do reator. Sofre influência das vazões das fases fluidas e está diretamente ligada à perda de carga no leito. Adicionalmente, observa-se que propriedades físico-químicas das fases fluidas, natureza, forma e dimensões do leito podem ter efeitos significativos sobre a retenção líquida.

Pode-se repartir a retenção líquida total em duas parcelas: a retenção dinâmica e retenção estática. Aquela que se refere à quantidade relativa de líquido retido nos poros do catalisador, devido ao fenômeno da capilaridade (retenção capilar), é denominada de retenção estática. A retenção dinâmica está associada ao líquido retido nos espaços interparticulares e é função direta das vazões das fases líquida e gasosa, bem como das características do catalisador (MORSI *et al.*, 1978). Para estimação da retenção líquida, a correlação proposta por MIDOUX *et al.* (1976), leva em consideração os efeitos da perda de carga (Equação I.8), através do parâmetro de Lochart-Martinelli ( $\chi$ ):

$$\frac{h_L}{\varepsilon} = \frac{0.66 \,\chi^{0.81}}{1 + 0.66 \,\chi^{0.81}} \tag{I.8}$$

na qual,

$$\chi = \left(\frac{\Delta P_L}{\Delta P_G}\right)^{0.5} \tag{I.9}$$

sendo  $\Delta P_L e \Delta P_G$  as perdas de carga das fases líquida e gasosa, calculadas individualmente a partir da equação de Ergun (ERGUN, 1958).

A retenção líquida total, no escoamento bifásico, aumenta diretamente com o aumento da velocidade do líquido e pode diminuir com o aumento da velocidade do gás. Este efeito é frequentemente de baixa intensidade, tornando-se mais evidente nas altas velocidades de líquido, sob regimes de alta interação. Para operação sob regimes de baixa interação, pode ocorrer uma multiplicidade de valores para uma mesma velocidade de líquido (ILIUTA et al., 1997). A fração dinâmica do líquido (de 0,52 a 0,70 para regime gotejante), cresce com o aumento da velocidade do líquido no reator sob operações descendentes para a fase líquida, mas é independente dela na operação ascendente concorrente. ILIUTA et al. (1997) observaram que a distribuição do líquido, considerada sua partição em filetes, é influenciada pelos regimes de operação do reator. Se a vazão do líquido, é lentamente diminuída, o número de ramificações dos filetes será maior. A comparação entre os valores encontrados mostra que a retenção líquida total é sempre maior na operação em modo ascendente que na operação em modo descendente funcionando em concorrente ou contracorrente, e se equivalem para a operação em modo descendente funcionando em contracorrente. No desenvolvimento experimental executado pelos pesquisadores, a retenção líquida dinâmica foi medida pela técnica de drenagem aplicada por 15min, após o fechamento simultâneo de válvulas situadas antes e depois do leito, seguida de interrupção da alimentação. De outra maneira, através da técnica dinâmica de distribuição de tempos de residência, foi determinada a retenção líquida total e comparada com correlações da literatura. Os autores observaram que a correlação que melhor se ajustou aos seus dados foi a proposta por RAO et al. (1983) (Equação I.10).

$$h_{L} = 0.45\varepsilon (a'_{S})^{\frac{1}{3}} (Re_{L}/Re_{G})^{0.2}$$
(I.10)

A partir dos resultados obtidos no presente trabalho foi possível expressar a influência das vazões das fases fluidas sobre a retenção, o que está demonstrado na Figura I.9 para o regime gotejante.



Figura I.9 – Variação da retenção líquida total com as velocidades de líquido e gás (o)  $u_G=0,028$ m/s, (\*)  $u_G=0,056$ m/s, (+) $u_G=0,140$ m/s, (×)  $u_G=0,230$ m/s, ( $\otimes$ )  $u_G=0,380$ m/s, (•)  $u_G=0,550$ m/s, (ILIUTA *et al.*, 1997).

BURGHARDT *et al.* (1995) mediram a retenção líquida dinâmica em dois sistemas, água-ar e n-hexano-nitrogênio, utilizando o mesmo reator medindo 0,895m de altura e com diâmetro de 0,040m, à temperatura e pressão ambientes (10°C-15°C e 1 atm). A retenção líquida dinâmica foi determinada pelo método tensiométrico, que permite tomar medidas durante o escoamento contínuo das fases. Com o objetivo de estudar os efeitos do distribuidor sobre a retenção líquida foram utilizados quatro distribuidores do tipo agulha, com diferentes números de orifícios. Observaram que a densidade de distribuição do líquido tem efeito importante sobre a retenção líquida dinâmica e que as propriedades físicas das fases têm efeito principalmente sobre a retenção líquida estática. Foi possível observar também o efeito das velocidades mássicas das fases líquida e gasosa sobre a retenção líquida.

$$h_{L} = I.125 \left(\frac{a_{S}d_{p}}{\varepsilon^{2}}\right)^{0.30} \left(Ga_{L}^{*}\right)^{-0.50} \left(Re_{G} + 2.28\right)^{-0.10} tgh \left[48.9 \left(Ga_{L}^{*}\right)^{-1.16} Re_{L}^{0.41}\right]$$
(I.11)

na qual,

$$Ga^{*} = \frac{d_{p}}{\left[\mu_{L}^{2} / (g\rho_{L}^{2})^{\frac{1}{3}}\right]}$$
(I.12)

Em reações altamente exotérmicas, é essencial que se consiga avaliar bem a retenção líquida para que se possa evitar o aparecimento de pontos quentes no reator. A retenção líquida afeta diretamente o molhamento parcial do catalisador, e por consequência a seletividade da reação, segundo sua localização, ocorrendo na zona molhada ou não. WAMMES e WESTERTEP (1990a) investigaram tanto a retenção líquida estática ou capilar como a não-capilar ou dinâmica, pela técnica de drenagem do leito. Os pesquisadores relataram que a retenção líquida diminui quando a pressão se eleva para dadas velocidades superficiais de líquido e gás. Tal redução é interpretada como sendo devida a uma mudança dinâmica de condições submetidas apenas à força da gravidade para um estado controlado por tensão gás-líquido (ou perda de carga).

A correlação de SPECCHIA e BALDI (1977) para regime de baixa interação descreve corretamente seus dados de retenção líquida para duas fases (Equação I.13).

$$h_{LD} = 3.86 \varepsilon \, Re^{0.545} \, Ga'^{-0.42} \left( a_s \, d_p / \varepsilon \right)^{0.65} \tag{I.13}$$

na qual,

$$Ga' = \frac{d_p^3 \rho_L^3 g}{\mu_L^2} \left( I + \frac{\Delta P}{\rho_L gZ} \right)$$
(I.14)

TUREK *et al.* (1979) em seus estudos para baixos números de Reynolds das fases líquida e gasosa em reator de leito gotejante, propôs a seguinte correlação (Equação I.15):

$$h_{LD} = 2,13Ga^{-0,24} Re_{L0,36} X_G$$
(I.15)

tendo-se,

$$X_G = I - 0.32 \, Re_G^{0.25}$$
 para  $Re_G < I$  e  $X_G = 0.68$  para  $Re_G \ge 1$  (I.16)

LARACHI et al. (1990) e WILD et al. (1991) usaram a técnica de impulso de traçador para investigar as retenções líquidas totais. Encontraram que a mesma é insensível à pressão em velocidades superficiais de gás menores que 1cm/s-2cm/s. AL-DAHHAN e DUDUKOVIC (1994) mediram as retenções líquidas usando a técnica de interrupção da vazão e drenagem do leito, em regime gotejante, e concluíram que a evolução da retenção líquida é função da densidade do gás.

AL-DAHHAN *et al.* (1997) em seus estudos sobre hidrodinâmica de reatores de leito gotejante sob altas pressões, avaliaram o comportamento da perda de carga e da retenção líquida em diferentes vazões das fases líquida e gasosa, constatando que o principal efeito é sobre a densidade do gás. Puderam assim simular operações sob altas pressões, usando gases com pesos moleculares maiores sob pressões mais baixas. O mesmo comportamento para baixas pressões foi constatado com relação ao aumento da vazão mássica de líquido, fazendo a retenção líquida aumentar (0,17 a 0,21). Constatou-se ainda que o aumento da vazão mássica do gás provoca uma diminuição na retenção líquida, esta variando de 0,17 a 0,095. Quanto ao aumento da pressão, sua influência sobre a retenção líquida não produz efeito em baixas velocidades superficiais de gás ( $u_G < 1 \text{ cm/s} - 2 \text{ cm/s}$ ), permanecendo praticamente a mesma que aquela obtida sob condições atmosféricas. Em uma dada velocidade de gás, quando a densidade do gás se eleva, a retenção líquida diminui devido ao aumento da perda de carga (0,21 a 0,13). A correlação proposta por

AL-DAHHAN e DUDUKOVIC (1994) (Equação I.17) relaciona a retenção líquida com perda de carga, densidade e viscosidade, além da vazão da fase líquida.

$$\frac{\Delta P}{\rho_L gZ} + l = \left(\frac{\varepsilon}{h_L}\right)^3 \left[\frac{E_I \overline{Re}_L}{(l-\varepsilon)Ga_L} + \frac{E_2 \overline{Re}_L^2}{(l-\varepsilon)^2 Ga_L}\right]$$
(I.17)

na qual,

$$Ga = \frac{d_p^3 \rho_L^2 g \varepsilon^3}{\mu^2 (l - \varepsilon)^3} \tag{I.18}$$

em que  $E_1$  e  $E_2$  são as constante de Ergun.

Experimentalmente PIRONTI *et al.* (1999) determinaram a retenção líquida dinâmica em função das velocidades superficiais das fases líquida e gasosa em reator de leito gotejante. Os autores observaram igualmente, o aumento da medida com o aumento do número de Reynolds do líquido e um decréscimo quase desprezível da retenção com o aumento do número de Reynolds para o gás, o que está quantificado pela Equação I.19.

$$h_{LD} = 0.048 \, Re_L^{0.403} \, Re_G^{-0.077} \tag{I.19}$$

tendo-se,

 $11 \le Re_L \le 90.4 \qquad ; \qquad \qquad 9 \le Re_G \le 110$ 

# I.2.5. <u>Distribuição das fases fluidas e molhamento parcial em reatores de leito</u> gotejante

A distribuição uniforme do escoamento da fase líquida em um reator de leito gotejante constitui-se um dos maiores desafios no projeto e operação deste tipo de reator. Já é estabelecida a ocorrência do molhamento parcial do leito catalítico, principalmente se o reator está operando em regime gotejante, no qual as vazões das fases fluidas são muito baixas. Este modo de operação pode levar ao aparecimento de regiões escassamente irrigadas e por consequência a uma não utilização completa do catalisador, podendo reduzir o desempenho e a produtividade do reator, particularmente em reações limitadas pela interação com o reagente da fase líquida. A Figura I.10 fornece uma representação da ocorrência de molhamento parcial do leito fixo catalítico pela fase líquida no regime gotejante.



Figura I.10 – Representação do fenômeno de molhamento parcial do leito em reator de leito gotejante.

Quando a ação do componente do gás é o fator limitante, o contato direto da fase gasosa com o sólido catalítico, pode até aumentar a efetividade, resultando em um maior rendimento da reação. Associado a este fenômeno define-se um parâmetro hidrodinâmico que quantifica o grau de molhamento atingido no reator, chamado de fator de molhabilidade (CÂNDIDO, 1994) ou de eficiência de molhabilidade (BURGHARDT *et al.*, 1995),  $f_e$ , que relaciona em um dado instante, em determinadas vazões de líquido e gás, a área da superfície externa do catalisador molhada com a área superficial total do leito catalítico.

A distribuição uniforme das fases fluidas no topo do leito é de importância decisiva para que se obtenha boa propagação de seus contatos com o catalisador pelo restante do leito. O projeto adequado de um distribuidor de líquido o posicionado acima do leito, a operação com um leito que assegure uma perda de carga mínima necessária e outros dispositivos para manter a redistribuição do líquido ao longo do leito, são procedimentos que podem melhorar a uniformidade do escoamento da fase líquida no reator. BUGHARDT *et al.* (1995) afirmaram que são necessários no distribuidor no mínimo 5.000 pontos de alimentação/m<sup>2</sup> de área transversal do reator para que se possa ter uma distribuição razoável da fase líquida. Também se mostrou importante o posicionamento correto do distribuidor e o método de preenchimento do leito. Neste trabalho os autores compararam distribuidores com diversas taxas de distribuição, segundo o número de pontos de alimentação, quantificando o desempenho do reator.

Adicionalmente, sobre a técnica de preenchimento do leito, AL DAHHAN *et al.* (1995) relataram que esta deve ser a mais reprodutiva possível, pois mesmo que o distribuidor assegure uniformidade, é preciso que a disposição das partículas no leito não favoreçam a formação de canais preferenciais. Ocorre também uma tendência do líquido a escoar junto à parede do reator, já que neste ponto encontra-se a maior fração de vazios, o que leva inevitavelmente a uma perda de rendimento da reação, devido ao fato do contato se dar com um sólido inativo, em vez de o fazer com o catalisador. A razão entre o diâmetro do reator e o da partícula aumentando, diminui o escoamento pela parede. HERSKOWITZ e SMITH (1978) sugeriram um valor mínimo para esta razão de 18 e observaram que partículas granulares alcançam maior uniformidade do que esferas ou cilindros. Segundo AL DAHHAN e DUDUKOVIC (1994) a razão mínima recomendada deveria ser 20.

Ultimamente, as técnicas de tomografia têm sido constantemente utilizadas (TOYE *et al.*, 1995; REINECK *et al.*, 1998), visando identificar os diversos regimes de escoamento, para a quantificação do molhamento parcial e para proceder observação da distribuição da fase líquida. Visualmente, JIANG *et al.*(1999) demonstraram que sendo o leito pré-umedecido para a operação, a distribuição tende a ser mais uniforme (Figura I.11). Para tal fim utilizaram um sistema de ar e água com corante, em reator transparente.



Figura I.11 – Fotografia demonstrando a distribuição do escoamento da fase líquida em um reator com leito de partículas de vidro e água contendo um corante preto e nitrogênio. (a) leito seco e (b) leito pré-umedecido, alimentação em um ponto (JIANG *et al.*, 1999).

A quantificação do molhamento parcial das partículas do catalisador é de fundamental importância na determinação do grau de utilização do catalisador no reator de leito gotejante. MILLS e DUDUKOVIC (1981) propuseram com esta finalidade, a seguinte correlação (Equação I.20) para a estimação do fator de molhabilidade ( $f_e$ ):

$$f_e = 1 - exp \left[ -1.35 \, Re_L^{0.333} \, We_L^{0.17} \left( \frac{a_t d_p}{\varepsilon^2} \right)^{0.0425} \right]$$
(I.20)

AL DAHHAN e DUDUKOVIC (1994), referindo-se a reatores de leito gotejante operando sob altas pressões, sugerem o envolvimento da perda de carga na determinação do fator de molhabilidade (Equação I.21).

$$f_e = 1,104\overline{Re}_L^{\frac{1}{3}} \left[ \left( \frac{\Delta P}{\rho_L g Z} + I \right) \middle/ \overline{Ga}_L \right]^{\frac{1}{9}}$$
(I.21)

• /

na qual,

$$\overline{Re}_{L} = \frac{\rho_{L}u_{L}d_{p}}{\mu_{L}(1-\varepsilon)} \qquad \overline{Ga}_{L} = \frac{d_{p}^{3}g\rho_{L}^{2}\varepsilon^{3}}{\mu_{L}^{2}(1-\varepsilon)^{3}}$$
(I.22)

O fator de molhabilidade é função direta da vazão de líquido e pouco influenciado pela velocidade do gás, sendo assim, está associado ao regime de escoamento chegando próximo à unidade em regime pulsante e entre 0,30 e 0,80 para o regime gotejante. RAJASHEKHARAM *et al.*(1998) processando a hidrogenação de 2,4-dinitrotolueno em um reator de 30 cm de comprimento com diâmetro interno de 1,5 cm e as partículas de tamanho entre 1mm e 2mm, mediram o fator de molhabilidade de 0,2 para uma velocidade superficial de líquido de 1 x  $10^{-5}$ m/s. Observaram quando esta passou para 2 x  $10^{-4}$ m/s o fator de molhabilidade elevou-se para 0,6.

O fator de efetividade do catalisador no regime gotejante é fortemente afetado pelo molhamento parcial, quando o módulo de Thiele é elevado, isto pode ocorrer em reações químicas muito rápidas, sob regime de funcionamento difusivo. Para reações muito lentas, onde a resistência à transferência de massa pode ser desprezada, a influência do fator de molhabilidade sobre a efetividade pode ser insignificante (KORSTEN e HOFFMAN,

1996). Sugestões para modificação do módulo de Thiele, considerando os efeitos da molhabilidade parcial, são dadas a seguir por COLOMBO et al. (1976):

$$\phi_e = \frac{\phi}{f_e} \tag{I.23}$$

e por SICARDI et al. (1980):

$$\phi = \frac{V_p}{A_p} \left(\frac{k\rho_p}{D_{ef}}\right)^{1/2} \quad \text{para} f_e = 1 \tag{I.24}$$

$$\phi = \frac{V_p}{A_p} \left( \frac{k\rho_p}{D_{ef_{ap}}} \right)^{1/2} \quad \text{para } f_e < 1 \tag{1.25}$$

$$f_e = \left(\frac{D_{ef_{ap}}}{D_{ef}}\right)^{l/2} \quad \text{sendo } 0, 6 < f_e < l \tag{I.26}$$

nas quais  $\phi$  e  $D_{ef_{aD}}$  são o módulo de Thiele e a difusividade efetiva aparente.

SAKORNWIMON e SYLVESTER (1982) dividiram o fenômeno de molhamento parcial do leito em três casos, e sugerem correlações para o fator de efetividade segundo cada um deles: - poros preenchidos com líquido e reação na fase líquida;

$$\eta_{e} = \frac{f_{e}/\phi_{L} [coth(3\phi_{L}/f_{e}) - (f_{e}/3\phi_{L})]}{I + (\phi_{L}/Sh_{L}) [coth(3\phi_{L}/f_{e}) - (f_{e}/3\phi_{L})]}$$
(I.27)

$$Sh_L = \frac{Rk_s}{3D_L} \tag{I.28}$$

- poros preenchidos com líquido e reação na fase gasosa;

$$\eta_e = \frac{\eta_L f_e}{1 + \left(\phi_L^2 \eta_L / Sh_L\right)} + \frac{\eta_L \left(1 - f_e\right)}{1 + \left(\phi_L^2 \eta_L / Sh_G\right)} \tag{I.29}$$

$$\eta_L = \frac{1}{\phi_L} \left( \coth 3\phi_L - \frac{2}{3\phi_L} \right) \tag{I.30}$$

- poros preenchidos com líquido e reação na fase líquida e gasosa;

$$\eta_e = \frac{\eta_L f_e}{I + \left(\phi_L^2 \eta_L / Sh_L\right)} + \frac{H \eta_G \left(I - f_e\right)}{I + \left(\phi_G^2 \eta_G / Sh_G\right)}$$
(I.31)

$$\eta_G = \frac{1}{\phi_G} \left( \coth 3\phi_G - \frac{2}{3\phi_G} \right) \tag{I.32}$$

nas quais  $\eta_e$ ,  $\eta_L e \eta_G$  são os fatores de efetividade modificado pelo molhamento parcial, na fase líquida e na fase gasosa.

## I.2.6 - Dispersão axial em reator a leito gotejante

Os processos de mistura auto-induzidos que ocorrem em escoamentos de fluidos em reatores do tipo tubulares, são quantificados através do parâmetro denominado coeficiente de dispersão axial. Os efeitos de mistura são particularmente importantes nos reatores de leito fixo, sofrendo influência do tipo de regime de escoamento das fases líquida e gasosa, da forma do recipiente, do recheio e do comportamento da difusão molecular.

A investigação sobre dispersão axial em reatores de leito fixo com escoamento bifásico concorrente e descendente não é frequente na literatura. HOFMANN (1961) determinou o coeficiente de dispersão axial na fase líquida para um reator de leito gotejante, operando em regime hidrodinâmico de bolhas dispersas, utilizando um sistema ar-água e anéis de Raschig como recheio. Em regime gotejante, utilizando a metodologia de distribuição de tempos de residência (DTR), HOOGENDOORN E LIPS (1965) calcularam os coeficientes de dispersão axial e sua dependência com as vazões das fases líquida e gasosa para o reator de leito fixo em operação contracorrente e concorrente descendente.

A partir da técnica dinâmica de DTR, ACHWAL E STEPANEK (1979) estudaram os efeitos da dispersão axial, observando que o número de Peclet que está relacionado inversamente ao coeficiente de dispersão,  $D_{ax}$ , aumentava com a vazão de líquido tanto em escoamento monofásico, como no bifásico (escoamento em leito gotejante). Os valores obtidos na operação com duas fases foram 6 a 8 vezes menores que na operação do reator com uma só fase fluida escoando, sugerindo uma mistura mais intensa no caso bifásico.

O modelo pistão com dispersão axial foi adotado em trabalhos recentes, onde a técnica de distribuição de tempos de residência foi usada em reator de leito gotejante, para quantificar a dispersão axial entre outros parâmetros (CÂNDIDO, 1994). Os valores obtidos estavam entre 5,13 x  $10^{-5}$ m<sup>2</sup>/s a 9,75 x  $10^{-5}$ m<sup>2</sup>/s e se ajustaram bem à seguinte correlação proposta por DEMETRIS e PAPAYANNAKOS (1994):

$$\varepsilon D_{ax} = -3.7571 x 10^{-7} \ln(u_L) - 1.966398 x 10^{-6}$$
(I.33)

A dispersão axial sofre redução com o aumento da vazão da fase líquida e pode receber influência da velocidade superficial da fase gasosa, em regimes de escoamento de baixa interação. Sob baixas vazões de gás o efeito da velocidade do líquido se acentua. As correlações estabelecidas para previsão do coeficiente de dispersão axial existentes na literatura nem sempre são adequadas para qualquer sistema em escoamento. ILIUTA *et al.* (1997) apresentaram uma correlação para quantificar o número de Peclet em reatores de leito gotejante (Equação I.34), e encontraram valores médios do número de Peclet de 0,3 para o regime gotejante e de 1,9 para o pulsante, a partir de aplicações em um sistema trifásico de leito fixo. A Figura I.12 apresenta a variação da dispersão axial da fase líquida com as velocidades das fases líquida e gasosa no sistema de ILIUTA *et al.* (1997) e segundo a presente correlação.

$$Pe_{d} = c_{I} Re_{L}^{c_{2}} 10^{c_{3}Re_{G}}$$
(I.34)

na qual constantes assumem os seguintes valores:

- para regime de baixa interação:

$$c_1=0,012$$
;  $c_2=0,77$ ;  $c_3=0,0011$ 

- para regime de alta interação:

$$c_1 = 0,021$$
;  $c_2 = 0,97$ ;  $c_3 = 0,0$ 



Figura I.12 – Dispersão axial variando com as velocidades das fases líquida e gasosa ( $\blacktriangle$ ) u<sub>L</sub>=0,002m/s; ( $\blacksquare$ ) u<sub>L</sub>=0,004m/s; ( $\bullet$ ) u<sub>L</sub>=0,006m/s; ( $\mathbf{x}$ ) u<sub>L</sub>=0,008m/s; (+)u<sub>L</sub>=0,010m/s; ( $\mathbf{o}$ ) u<sub>L</sub>=0,012m/s ILIUTA *et al.* (1997).

## I.2.7 - Modelos fenomenológicos para reatores de leito gotejante

A pesquisa que visa melhorar o desempenho dos reatores de leito gotejante tem sido estimulada principalmente pela necessidade do mercado em desenvolvimento demandando maiores cargas de produtos de frações leves de petróleo em refinarias. Mais recentemente, na linha das novas aplicações destes reatores, tem-se buscado maior produção de compostos químicos, de maior valor agregado, nas indústrias químicas, farmacêuticas e alimentícias.

Projetos e operação de reatores trifásicos industriais para os fins citados requerem etapas de desenvolvimento que incluem previsões segundo modelagem e simulação fenomenológicas dos sistemas reacionais envolvidos. Resultam deste procedimento dimensionamentos, estabelecimento de condições operacionais e estimações de conversões, rendimentos e seletividades dos processos.

O desempenho do reator de leito gotejante, dentre outros fatores, depende do modo de contato entre as fases no sistema reacional utilizado. Segundo WU *et al.*(1996), a taxa de reação em reator de leito gotejante no qual o contato do líquido com o catalisador é parcial, num determinado instante de tempo, pode ser maior ou menor que a taxa de reação no mesmo reator operando em regime de molhamento completo. O posicionamento do reagente limitante da reação é determinante na eficiência do reator, dependendo de como se encontra nas fases fluidas em contato, e se está presente só na fase líquida ou em ambas as fases líquida e gasosa. A reação sendo limitada por um reagente não volátil presente na fase líquido-sólido, será reduzida a superfície efetiva para transferência de massa causando uma queda na taxa de reação. O reagente estando presente nas duas fases, usufrui de um contato com o catalisador tanto nas áreas cobertas pelo filme líquido como nas áreas não-molhadas. Neste caso existem mais possibilidades de acesso aos poros catalíticos, ocorrendo um aumento na taxa global de reação observada (DUDUKOVIC e MILLS, 1986; BEAUDRY *et al.*, 1987).

RAMACHANDRAN e SMITH (1979) sugeriram dois modelos prevendo a descrição de reatores trifásicos de leito fixo operando em regime gotejante. Procederam uma análise dinâmica a partir de modelos heterogêneos em regime transiente. No primeiro modelo, descrito pelas Equações I.35 a I.38, admitiram que o processo interativo fluido-sólido acontecia em duas etapas, com adsorção reversível, seguida de reação irreversível. A outra forma alternativa seria considerar uma única etapa de reação irreversível. Vários gases foram utilizados (SO<sub>2</sub>, NO, O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S) para serem adsorvidos e processados sobre carvão, servindo como reagentes adsorbatos-modelo. As equações de balanço de massa do reagente nas fases fluidas são apresentadas a seguir, para um componente gasoso, considerando escoamento pistão para a fase gasosa e dispersivo axial para a fase líquida. Nos poros da partícula catalítica foram consideradas difusão intraparticular, adsorção e reação.

$$u_{G}\frac{\partial C_{G}}{\partial z} = h_{G}\frac{\partial C_{G}}{\partial t} + K_{L}a_{L}\left(\frac{C_{G}}{H} - C_{L}\right)$$
(I.35)

$$D_{ax}\frac{\partial^2 C_L}{\partial z} - u_L\frac{\partial C_L}{\partial z} + K_L a_L \left(\frac{C_G}{H} - C_L\right) = h_L\frac{\partial C_L}{\partial t} + k_S a_S \left[C_L - (C_{in})_{r=R}\right]$$
(I.36)

$$D\left(\frac{\partial^2 C_{in}}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial C_{in}}{\partial r}\right) = \varepsilon_{in}\frac{\partial C_{in}}{\partial t} + \rho_{LT}\frac{\partial q}{\partial t} + \rho_{LT}kq$$
(I.37)

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_{ad} \left( C_n - \frac{q}{K_{ad}} \right) - kq \tag{I.38}$$

Um modelo dinâmico descrevendo o processo de transferência de massa líquido-sólido transiente foi formulado por BUGHARDT *et al.* (1995). Para os autores a retenção líquida se qualifica como um parâmetro hidrodinâmico importante no processo e se associa ao grau de molhamento das partículas catalíticas. Isto se torna mais relevante quando a difusão intraparticular é a etapa controladora do processo. Considerando adsorção reversível e linear, os autores formularam um balanço de massa para um componente da fase líquida no reator, obtendo as equações do modelo seguintes:

$$D_{ax}\frac{\partial^2 C_L}{\partial z} - u_L\frac{\partial C_L}{\partial z} - h_L\frac{\partial C_L}{\partial t} - m' = 0$$
(I.39)

tratando-se de equação aplicada à fase líquida em escoamento e incluindo a transferência de massa na interface com o catalisador (m'), assim representada:

$$m' = \frac{3(1-\varepsilon)}{R} D_{ef} \frac{\partial C_{in}}{\partial r} \bigg|_{R} f_{e}$$
(I.40)

mais internamente tem-se:

$$\frac{\rho_{LT}}{1-\varepsilon}\frac{\partial q}{\partial t} + \varepsilon_{in}\frac{\partial C_{in}}{\partial t} - D_{ef}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial C_{in}}{\partial r}\right) = 0$$
(I.41)

sendo equação referente à fase líquida no interior da estrutura porosa do sólido catalítico.

A presença de líquido estagnado no reator de leito fixo operando em regime gotejante é um fator que possivelmente pode gerar desvios em resultados de estimação de parâmetros. RAJASHEKHARAM *et al.* (1998), buscando minimizar tais desvios, incorporaram ao seu modelo as contribuições do molhamento parcial e os efeitos da retenção líquida estática em adição às resistências às transferências de massa externa e intraparticular. Uma lei cinética do tipo Langmuir-Hinshelwood para um sistema complexo de reações consecutivas/paralelas também foi acrescentada prevendo reação e interações adsortivas. Dados experimentais com diferentes tamanhos de partícula e variando velocidades de líquido e gás numa faixa de temperatura de 318K a 328K foram comparados com as previsões do modelo (Figura I.13). Foi constatado, nestas condições, que a inclusão da presença de uma zona estagnada de líquido no modelo não causa efeito significante nas previsões decorrentes. Concluiu-se que o molhamento parcial é suficiente para explicar o comportamento específico do reator de leito gotejante.


Figura I.13 – Comparação entre modelos com molhamento completo (—), com molhamento parcial (——) e considerando as zonas estagnadas de líquido (---). RAJASHEKHARAM *et al.* (1998).

ILIUTA *et al.* (1999) propuseram um modelo dinâmico para descrever o comportamento experimental do reator de leito gotejante operando com molhamento completo ou parcial. Os autores admitiram a fase líquida escoando através do leito dividida em três zonas distintas que interagem entre si. Uma zona dinâmica onde prevalece um tipo de escoamento com dispersão axial, uma zona externa com líquido estagnado contígua a ambas, a zona dinâmica e uma terceira zona que constitui as partículas parcialmente molhadas. O modelo incorpora transferência de massa entre as zonas e difusão intraparticular. Na Figura I.14 estão representadas a descrição segundo o modelo e os resultados experimentais obtidos em termos de concentração de traçador na saída do reator, considerando a resposta a um pulso de concentração do traçador na alimentação da fase líquida.



Figura I.14 –Perfil da concentração do traçador na zona líquida dinâmica, previsão do modelo comparado com os pontos experimentais obtidos (ILIUTA *et al.*, 1999).

A descrição hidrodinâmica do escoamento concorrente gás-líquido através do reator de leito gotejante foi desenvolvida fisicamente por ATTOU *et al.* (1999). O regime de escoamento gotejante foi modelado segundo um escoamento anular, no qual as fases gás e líquido são separadas por uma interface suave e estável. A fundamentação do modelo está nas equações de balanço macroscópico de massa e momento linear aplicadas para cada fase. Neste modelo o molhamento parcial e os efeitos de distribuição não foram considerados e cada fase se comporta como um meio contínuo. Observou-se que para uma razão de  $D_R/d_p$  menor que 15, os desvios do modelo relativamente à reatividade experimental foram evidenciados.

Os processos reativos trifásicos que ocorrem em presença de sólidos porosos destacam aspectos de complexidade devido à presença e interação dos componentes nas três fases gasosa, líquida e sólida. Nos processos catalíticos, as reações acontecem na superfície do catalisador e envolvem fenômenos de transporte que têm importância fundamental sobre a velocidade global do processo. O sistema reativo compreendendo as três fases distintas, gás, líquido e sólido, envolve um maior conjunto de fenômenos, implicando no aparecimento de mais parâmetros, os quais representam ou estão relacionados ao transporte de fluidos e sólidos, e de calor, às energias dissipadas, aos tamanhos e formas dos sólidos, às características físicas das fases e ainda à interação entre as mesmas. A transferência de massa em geral está correlacionada com todos estes fatores e também com as características geométricas dos reatores onde se opera o processo.

No presente trabalho os efeitos de transferência de massa compõem o processo, associado às interações reativas, justificando a necessidade de suas quantificações através dos respectivos parâmetros representativos. Diferentes técnicas de determinação de valores de parâmetros de transferência de massa são aplicadas. Metodologias estacionárias e dinâmicas compõem o atual acervo de técnicas utilizadas (BURGHARDT e SMITH, 1979).

# I.3.1 - Área interfacial e transferência de massa em reações heterogênas com a presença de três fases

Os processos reativos polifásicos têm as velocidades de suas reações expressas em função da composição e da temperatura, e incluem também os efeitos dos fenômenos de transferência de massa e dos graus de mistura das fases. O processo global de transferência de massa em sistemas trifásicos pode ser dividido em diversas etapas, as quais podem estar esquematizadas segundo o diagrama da Figura I.15. Representa-se que o reagente presente

na fase gasosa se desloca até a interface gás-líquido, onde se dissolve na fase líquida, nela transferindo-se e seguindo para a interface líquido-sólido, a partir de onde atinge a superfície do sólido. Ainda pode ocorrer o fenômeno de transporte intraparticular, onde o reagente se desloca para dentro do poro. Na sequência ocorrem difusão intraparticular e interações superfíciais de adsorção e reação.



Figura I.15- Etapas de transferência de massa em sistemas trifásicos.

As etapas de transferência de massa de um reagente gasoso A nas fases fluidas são quantificadas segundo seus fluxos mássicos assim expressos:

$$N_{A_{(G)}} = a_{GL} k_{A_{(G)}} \left( C_{A_{(G)}} - C_{A_{i(G)}} \right)$$
(I.42)

$$N_{A_{(L)}} = a_{GL} k_{A_{(L)}} \left( C_{A_{\vec{i}_{(L)}}} - C_{A_{(L)}} \right)$$
(I.43)

$$N_{A_{(S)}} = a_{LS} k_{A_{(S)}} \left( C_{A_{(L)}} - C_{A_{(S)}} \right)$$
(I.44)

No interior da estrutura porosa do sólido catalítico, ocorre transferência de massa difusiva e interações nas superfícies dos poros, envolvendo adsorção e reação. Considerando estes efeitos, representa-se a velocidade de reação por,

$$r_{A} = \eta_{A} k f \left( C_{A_{(S)}}, C_{B_{(S)}} \right)$$
(I.45)

em que  $N_{A(G,L,S)}$  é a taxa de transferência de massa de A em cada etapa,  $C_{A(G,L,S)}$  é a concentração do componente gasoso A,  $a_{(G,L,S)}$  são as áreas interfaciais entre as fases,  $k_{A(G,L,S)}$  são os coeficientes de transferência de massa para cada fase e k é a constante de velocidade de reação.

Para as etapas em série e sob estado estacionário, têm-se:

$$N_{A_{(G)}} = N_{A_{(LS)}} = N_{A_{(LS)}} = r_A = r_{A_{ap}}$$
(I.46)

sendo  $r_{A_{ap}}$  a velocidade aparente do processo.

- 20

Introduzindo a condição de equilíbrio de solubilidade entre gás e líquido na interface e segundo a lei de Henry:  $P_{A_{i(G)}} = HC_{A_{i(L)}}$  representa-se a taxa de reação aparente pela expressão seguinte:

$$r_{A_{ap}} = \frac{P_{A}}{\frac{1}{a_{GL}k_{A_{(G)}}} + H_{A}\left(\frac{1}{a_{GL}k_{A_{(L)}}} + \frac{1}{a_{LS}k_{A_{(LS)}}} + \frac{1}{\eta k(C_{A_{(S)}}, C_{B_{(S)}})}\right)}$$
(I.47)

A presente formulação destaca os efeitos de transferência de massa e interação fluido-sólido através dos parâmetros representativos correspondentes. Transferências de massa gás-líquido-sólido externas, equilíbrio de solubilidade e difusão intraparticular destacam o caráter físico do sistema os quais associados às reações superficiais garantem o processamento catalítico.

#### I.3.2 - Transferência de massa em reator trifásico de mistura com agitação mecânica

Processos catalíticos trifásicos descontínuos são tradicionalmente, aplicados em processos em pequena e média escalas industriais. Em níveis investigativos estes processos recorrem ao uso de reatores de leito de lama, sob agitação mecânica, com borbulhamento de gás. Sistemas trifásicos sob operação em reatores de leito de lama, nos quais gás e líquido entram em contato com um sólido finamente dividido, são frequentemente usados na indústria e constituem processos complexos, nos quais sistemas fluidos bifásicos, interagem com uma fase sólida exercendo efeitos sobre o comportamento do processo. Neste tipo de reator, parâmetros de operação (geometria do reator, presença de chicanas, tipo e tamanho do agitador e velocidade de agitação), e parâmetros físicos (densidade e viscosidade das fases fluidas, difusividade molecular dos reagentes, densidade, forma, tamanho e concentração das partículas catalíticas) exercem influências sobre os fenômenos de transferência de massa.

Em reatores de leito de lama, o reagente gasoso, geralmente, está presente em considerável excesso estequiométrico durante as reações ou constitui uma fração molar relativamente alta na fase gasosa. Condições como estas podem conduzir a rápidos processos de transporte no filme gasoso, caracterizando esta etapa como não limitante. BARTOS e SATTERFIELD (1986) estudaram a influência da concentração de sólidos, da sua densidade, tamanho e composição sobre coeficiente de transferência de massa gás-líquido, utilizando uma mistura de tolueno e isopropanol em presença de partículas sólidas inertes. Observaram a variação linear de  $k_La$  com a velocidade de agitação na faixa de *300rpm a 1750 rpm*.

A identificação de etapas controladoras nos processos trifásicos em reatores de leito de lama requer a quantificação dos coeficientes de transferência de massa interfases e suas comparações, em ordem de grandeza, com os parâmetros de interação no catalisador envolvendo adsorção e reação. As correlações apresentadas na literatura para cálculo dos coeficientes de transferência de massa gás-líquido e líquido-sólido para os reatores trifásicos mecanicamente agitados são, na sua maioria, para sistemas alimentados continuamente pela fase gasosa, ditos sistemas aerados continuamente.

# I.3.2.1 – Coeficiente de transferência de massa gás-líquido em reatores de mistura com agitação mecânica

Efeitos devidos à vazão de gás, ao volume da fase líquida e à agitação do meio reacional, podem interferir sobre a etapa de transferência de massa do gás no líquido. A resistência à transferência de massa do componente reagente da fase gasosa no líquido é representada pela ordem de grandeza do coeficiente de transferência de massa gás-líquido. Uma correlação sugerida por JOSHI e SHARMA (1977), função da velocidade superficial do gás (Equação I.48), expressa o coeficiente volumétrico de transferência de massa gás-líquido.

$$k_{L}a = K \left(\frac{P}{V_{L}}\right)^{0.55} u_{G}^{a} \qquad a = 0,5 \ e \ K = 0,0068; \ u_{G} < 5 \ mm/s \\ a = 0,25 \ e \ K = 0,00326; \ u_{G} > 5 \ mm/s$$
(I.48)

em que P é a potência de agitação,  $V_L$  é o volume do líquido e  $u_G$  a velocidade superficial do gás.

A correlação proposta por ALBAL *et al.* (1983) pode ser utilizada para sistemas aerados pela superfície, isto é, que não são continuamente alimentados pelo gás (Equação I.49).

$$\frac{k_L a_{GL} D^2}{\mathcal{D}} = 1.41 \times 10^{-3} \left(\frac{\mu_L}{\rho_L \mathcal{D}}\right)^{0.5} \left(\frac{D^2 n \rho_L}{\mu_L}\right)^{0.67} \times \left(\frac{\rho_L n^2 D^3}{\sigma_L}\right)^{1.29}$$
(I.49)

sendo  $\mathcal{D}$  a difusividade molecular do gás na solução, D o diâmetro da hélice do agitador,  $a_{GL}$  a área interfacial gás-líquido,  $\mu_L$  a viscosidade da solução,  $\rho_L$  a densidade do líquido,  $\sigma_L$  a tensão superficial do líquido e n a velocidade de agitação. Em termos adimensionais, esta correlação assim se apresenta:

$$Sh = 1,41x10^{-3} Sc^{0.5} Re^{0.67} We^{1,29}$$
(I.50)

Poucas correlações tomam a velocidade de agitação como um dos parâmetros mais importantes na quantificação do coeficiente de transferência de massa do gás no líquido. CALDERBANK (1958) tem como proposta para tal fim a seguinte relação:

$$k_{L} = 0.592 \mathcal{D}^{\frac{1}{2}} (\sigma/\nu)^{\frac{1}{4}}$$
(I.51)

definindo v como a viscosidade cinemática do líquido e  $\sigma$  como a taxa de energia dissipada por unidade de massa de líquido (*erg/s.g*), expressa pela Equação I.52:

$$\sigma = \frac{N_P \rho_L n^3 D^5}{\mathcal{M}} \tag{I.52}$$

em que  $\mathcal{M}$  representa a massa de líquido presente na lama de catalisador (g),  $N_P$  é o número de potência, adimensional e depende do agitador e número de chicanas.

# I.3.2.2 – Coeficiente de transferência de massa líquido-sólido em reator de mistura com agitação mecânica

Em um reator de leito de lama mecanicamente agitado normalmente são utilizadas partículas de tamanhos bem reduzidos o que leva a fase sólida a se mover juntamente com

o líquido. Assim para a medida do coeficiente de transferência de massa líquido-sólido, a velocidade de agitação interfere fortemente, procurando-se no processo atingir uma velocidade que mantenha os sólidos em suspensão. Esta velocidade crítica de agitação ( $n_s$ ) é definida como sendo a velocidade na qual nenhuma partícula sólida permanece além de 2s em repouso na base do reator (ZWIETERING, 1958). JADHAV e PANGARKAR (1991), sugeriram, para a estimação do coeficiente de transferência de massa líquido-sólido em reatores de leito de lama, uma correlação expressa em função dos parâmetros identificados por ZWIETERING (1958), para sistemas sem aeração contínua:

$$k_{LS} = 1.72 \times 10^{-3} (n/n_S)^{1.16} (Sc)^{-0.53}$$
(I.53)

na qual, para se calcular a velocidade crítica de agitação, pode-se recorrer à correlação proposta por ZWIETERING (1958):

$$n_{s} = \frac{Sv^{-0,1}d_{p}^{0.2} (g\Delta \rho / \rho_{L})^{0.45} B^{0.13}}{D^{0.85}}$$
(I.54)

sendo  $n_S$  (rps), S a constante de Zwietering, v a viscosidade cinemática ( $m^2 s^{-1}$ ),  $\Delta \rho$  a diferença de densidade entre sólido e líquido, B a razão mássica sólidolíquido e  $d_p$  é o tamanho da partícula sólida.

Para sistemas aerados KUSHALKAR e PANGARKAR (1994), baseados na correlação anterior (Equação I.55), sugeriram:

$$k_{SL} = 1.19 \times 10^{-3} \left( n/n_{SG} \right)^{1.15} (Sc)^{-0.47}$$
(I.55)

sendo n<sub>SG</sub> a velocidade crítica de agitação na presença de corrente gasosa.

Assim como acontece para o coeficiente de transferência gás-líquido, a maioria das correlações encontradas em trabalhos publicados também expressam o coeficiente de transferência de massa em função da vazão de gás. Tipicamente a correlação de SCHLÜTER e DECKWER (1992) assim coloca:

$$k_{I}s = 8,85x10^{-3}n^{0.6}Q_{G}^{0.21}$$
(I.56)

O diagrama (Figura I.16) proposto por SMITH (1981) baseado em dados experimentais relaciona o número de Sherwood ao número de Reynolds definido pelas Equações I.57 e I.58, nas faixas que relacionam energia dissipada ( $\sigma$ ), viscosidade cinemática (v) e tamanho da partícula ( $d_p$ ):



Figura I.16 – Diagrama para cálculo de  $k_{LS}$  segundo SMITH (1981).

$$Re = \left(\frac{\sigma d_p^4}{v^3}\right)^{1/2} \quad ; \qquad \qquad \zeta > d_p \tag{I.57}$$

$$Re = \left(\frac{\sigma d_p^4}{v^3}\right)^{\frac{1}{3}} \quad ; \qquad \qquad \zeta < d_p \tag{I.58}$$

nas quais tem-se:

$$\zeta = \left(\frac{v^3}{\sigma}\right)^{\frac{1}{4}} \tag{I.59}$$

## I.3.3 - <u>Transferência de massa e efeitos relacionados à área interfacial em reator de</u> leito gotejante

Nos processos trifásicos contínuos em reatores de leito gotejante, onde reagentes líquidos e gasosos se combinam fluindo através de um leito fixo de partículas catalíticas, procedendo uma reação heterogênea, as moléculas do reagente fluido sofrem resistência para acessar os sítios ativos do catalisador. Isto se passa por difusão, primeiramente através da camada fluida, ao redor das partículas (difusão externa), em seguida através da rede porosa, dentro da partícula (difusão interna) quando os reagentes são adsorvidos, e se dá a reação. Com os produtos formados ocorre dessorção para suas liberações nas correntes de fluidos.

Em reatores de leito gotejante, o reagente gasoso está sempre em considerável excesso e o catalisador nem sempre está em completo contato com a fase líquida. Estes efeitos exercem influência sobre o fenômeno de transferência de massa líquido-sólido e estão diretamente relacionados às áreas interfaciais de contato fluido-sólido. A Figura I.17 mostra um representação de um possível comportamento das fases que pode ser encontrado em um reator de leito gotejante, com escoamento aleatório e molhamento parcial.



Figura I.17 – Representação de perfis de escoamento e molhamento parcial em uma operação em reator de leito gotejante (ATTOU *et al.*, 1999).

#### I.3.3.1 Transferência de massa gás-líquido em reator de leito gotejante

Trabalhos de destaque (GIANETTO *et al.*, 1970; FUKUSHIMA e KUSAKA, 1977) têm procurado prever efeitos de transferência de massa e de contato interfacial gás-líquido nas operações em reatores de leito fixo com escoamentos bifásicos concorrentes descendentes envolvendo processos de adsorção e dessorção, que utilizam leitos de pérolas de vidro e anéis de Raschig. Trabalhos que envolvem a presença de reação na quantificação da transferência de massa vêm sendo implementados mais recentemente (MIDOUX *et al.*, 1984). Quando o componente transferido é removido por uma reação química, a taxa de transferência do componente gasoso da reação para o seio do líquido pode influenciar a conversão global, especialmente quando a taxa de reação intrínseca for relativamente alta (WAMMES *et al.*, 1991).

Além do fato de que geralmente se trabalha com gases puros em reatores de leito gotejante, as baixas solubilidades destes gases (por exemplo, hidrogênio), cujos valores da constante de Henry são demasiado altos, conduzem a valores insignificantes de resistência à transferência de massa do lado do gás, conduzindo a um controle do processo pela resistência do lado do líquido  $(1/k_La)$ . No regime gotejante, as resistências à transferência de massa são maiores que nos regimes pulsante e de bolhas dispersas, nos quais também pode operar o reator trifásico. As taxas de transferência de massa são afetadas pelas vazões das fases fluidas, pela forma e pelo tamanho do leito, assim como pelas propriedades do líquido e pelas suas características espumantes.

De uma maneira geral, a área interfacial e o coeficiente de transferência de massa aumentam sempre com a vazão do líquido. No entanto, outros efeitos devem ser considerados, MIDOUX et al. (1984) observaram um aumento do  $k_La$  com o aumento da viscosidade do líquido. TUREK e LANGE (1981) identificaram igualmente variação de  $k_La$ com vazão do gás somente em baixos números de Reynolds, para  $u_G < 0,2 m/s$ . Neste caso mediram os valores de  $k_La$  por absorção, na ausência e na presença de reação, e verificaram uma diferença considerável entre eles, sendo as condições reacionais favoráveis à transferência de massa. Em consequência destas conclusões os autores propuseram uma correlação assim expressa:

$$\frac{k_L a}{D_L} = 16,8Ga_L^{-0,22} Re_L^{0,25} Sc_L^{0,5}$$
(I.60)

na qual  $k_L a$  é o coeficiente de transferência de massa gás-líquido e  $D_L$  é a difusão molecular.

Comparou-se o coeficiente de transferência de massa medido para o processo de hidrogenação do  $\alpha$ -metilestireno sobre paládio, com o previsto pela correlação, obtendo-se valores maiores. A influência do molhamento parcial sobre a transferência de massa foi colocada como justificativa.

WAMMES *et al.* (1991) realizaram experimentos sob condições atmosféricas e sob elevadas pressões, observando a influência destas sobre os efeitos de transferência de massa. Áreas interfaciais foram medidas em operação concorrente descendente, para processo de reação da dietanolamina aquosa com dióxido de carbono, em leito de pérolas

de vidro sob altas pressões. Os pesquisadores concluíram que em elevadas densidades de gás, a área interfacial aumenta com o aumento das velocidades de gás e do líquido. Para velocidades fixas das fases fluidas um aumento da densidade do gás produz uma diminuição na área interfacial. Nesta mesma linha, segundo LARACHI *et al.* (1992), até velocidades de 0,03 m/s para a fase gasosa, a área interfacial gás-líquido independe da variação da pressão. Acima desta faixa ocorre aumento da área com o aumento da densidade do gás pelo aumento da pressão. Com este mesmo propósito, LARA MARQUEZ *et al.* (1992) propuseram o uso da correlação apresentada por MIDOUX *et al.* (1984), para pressões atmosféricas, visando o cálculo de áreas interfaciais sob elevadas pressões, em velocidades da fase gasosa menores que 0,01 m/s, assegurando que há uma concordância em torno de 60% com seus dados experimentais.

Áreas interfaciais estão previstas nas correlações apresentadas por WILD *et al.* (1992) (Equações I.61 e I.62) para regimes de baixa interação. Estas apresentaram bons ajustes aos dados experimentais testados por ILLIUTA *et al.* (1999):

$$Sh_{L} = 2.8 \times 10^{-4} \left[ X_{G}^{0.5} Re_{L}^{0.8} We_{L}^{0.2} Sc_{L}^{0.5} \left( \frac{a_{LS} d_{h}}{1 - \varepsilon} \right)^{0.25} \right]^{3.4}$$
(I.61)

$$\frac{a}{a_{LS}} = 10 \left[ X_G R e_L^{-0.5} W e_L \left( \frac{a_{LS} d_h}{1 - \varepsilon} \right)^{1.5} \right]^{0.7}$$
(I.62)

nas quais *a* é área interfacial gás-líquido,  $a_{LS}$  é a área externa das partículas e parede por unidade de volume do reator  $(a_{LS} = 6(1-\varepsilon)/\phi d_p + 4/d_R)$ ,  $d_R$  é o diâmetro do reator,  $d_h$  o diâmetro hidráulico  $(d_h = d_p \sqrt[3]{16\varepsilon^3/9\pi(1-\varepsilon)^2})$ ,  $X_G$  é o parâmetro de Lockart-Martinelli  $(X_G = u_G \rho_G^{0.5}/u_L \rho_L^{0.5})$  e  $\varepsilon$  é a porosidade externa do leito ou coeficiente de vazios.

#### I.3.3.2 - Transferência de massa líquido-sólido em reator de leito gotejante

Devido ao fenômeno de molhamento parcial do sólido catalítico pela fase líquida, os efeitos de transferência de massa líquido-sólido no reator de leito gotejante constituem fenomenologia determinante no processo reativo. É também constatada a influência do tamanho da partícula, de forma inversa, isto é, aumentando-se a partícula diminui-se a transferência. Para números de Reynolds menores que 20, a transferência é menor que no caso do leito inundado. Para DELAUNAY (1982), no regime de baixa interação, a vazão de gás não tem nenhuma influência mesmo em baixas vazões de líquido. Contrariamente, SPECCHIA *et al.* (1978) diz que a vazão de gás afeta a transferência, só em regime de baixa interação, gás-contínuo. Segundo SATTERFIELD *et al.* (1978), CHOU *et al.* (1979) e RUETHER *et al.* (1980), no regime pulsante, ou de alta interação, as duas fases podem fazer variar o coeficiente de transferência de massa.

O coeficiente de transferência de massa líquido-sólido em escoamento gotejante foi inicialmente medido por métodos que recorriam à quantificação da taxa de dissolução de sólidos ligeiramente solúveis, como o ácido benzóico, em uma corrente de líquido sob condições de regime estacionário para a fase gasosa (VAN KREVELEN e KREKELS, 1948). Outros métodos utilizam uma reação limitada pela difusão na interface líquido-sólido (MORITA e SMITH, 1978). O primeiro método destaca-se pela sua simplicidade, contudo subestima o valor do coeficiente de transferência de massa por não levar em conta o molhamento parcial. A operação do reator a leito fixo trifásico em regime inundado (SATTERFIELD e VAN EEK, 1978) é também comumente usada para determinação do coeficiente de transferência de massa líquido-sólido, visando sua comparação com as determinações realizadas pelo processo de leito gotejante. Em todos os trabalhos os resultados diferem consideravelmente quando se muda o regime hidrodinâmico.

SATTERFIELD (1978) estabeleceu uma condição expressa pela Equação I.63, necessária para que a resistência à transferência de massa líquido-sólido seja significante em reatores de leito gotejante.

$$\left[\frac{l0d_{p}}{C_{A}^{*}}\right]r(l-\varepsilon) > k_{LS}$$
(I.63)

na qual  $k_{LS}$  é o coeficiente de transferência de massa líquido-sólido,  $C_A^*$  é a concentração do soluto gasoso na saturação na fase líquida, r é a taxa de reação por unidade de volume do reator e  $\varepsilon$  é a porosidade externa do leito. Assim para reações rápidas e/ou partículas relativamente grandes, o filme líquido provê uma maior resistência.

De um modo geral o coeficiente de transferência de massa líquido-sólido ( $k_{LS}$ ) aumenta com a vazão de líquido, sendo este aumento maior em regime de alta interação (RAO e DRINKENBURG, 1985). Por outro lado, o efeito da vazão de gás sobre a transferência de massa líquido-sólido ainda não é muito claro. HIROSE *et al.* (1986) encontraram efeitos na direção de aumento para o regime gotejante e nenhuma alteração para o regime pulsante.

GOTO e SMITH (1975) propuseram a seguinte correlação para o cálculo do coeficiente de transferência de massa líquido-sólido ( $k_{LS}$ ) em reator a leito gotejante:

$$\frac{k_{LS}a_p}{D_L} = \alpha_s \left(\frac{\rho_L u_L}{\mu_L}\right)^{n_s} \left(\frac{\mu_L}{\rho_L D_L}\right)^{1/3}$$
(I.64)

com os valores das constantes  $\alpha_s$  e  $n_s$  dependendo da natureza e forma das partículas.

FUKUSHIMA e KUSAKA (1977) propuseram a seguinte correlação para a estimação do coeficiente de transferência de massa líquido-sólido em escoamento gotejante:

~ •

$$\frac{k_{LS}a_{S}d_{p}^{2}}{D_{L}(l-h_{L}/\varepsilon)} = 2\left(\frac{S_{p}}{d_{p}^{2}}\right)^{0,2} Re_{L}^{0,73} Re_{G}^{0,2}\left(\frac{\mu_{L}}{\rho_{L}D_{L}}\right)^{0,5}\left(\frac{d_{p}}{d_{r}}\right)^{0,2}$$
(I.65)

em que  $S_p$  é a área superficial e a razão  $S_p/d_p^2$  é igual a  $\pi$  para partículas esféricas. Para o regime de escoamento do tipo pulsante a correlação se apresenta:

$$\frac{k_{LS}a_{S}d_{p}^{2}}{D_{L}(1-h_{L}/\varepsilon)} = 0.11Re_{L}Re_{G}^{0.4}\left(\frac{\mu_{L}}{\rho_{L}D_{L}}\right)^{0.5}\left(\frac{d_{p}}{d_{r}}\right)^{-0.3}$$
(I.66)

No estudo desenvolvido por SATTERFIELD *et al.* (1978), o coeficiente de transferência de massa líquido-sólido foi determinado em um larga faixa de vazão tanto para gás como para líquido, variando portanto o tipo de regime de escoamento, e observando-se a influência destes regimes sobre a taxa de transferência de massa. Concluindo que a densidade do gás não tem efeito sobre este parâmetro, foi proposta a correlação seguinte para o cálculo do coeficiente de transferência de massa líquido-sólido:

$$\frac{k_{S}d_{p}}{D_{L}}\frac{a_{m}}{a_{p}} = 0.815 \, Re_{L}^{0.822} \left(\frac{\mu_{L}}{\rho_{L}D_{L}}\right)^{0.333} \tag{I.67}$$

sendo  $a_m$  é a área da partícula que está molhada pela fase líquida. No caso do escoamento sob regime pulsante, tem-se a seguinte correlação:

$$\frac{k_S d_p}{D_L} \frac{a_m}{a_p} = 0.334 K_o^{0.202} \left(\frac{\mu_L}{\rho_L D_L}\right)^{0.333}$$
(I.68)

em que  $K_o$  é o número de Kolmogoroffs na fase líquida definido como:

$$K_{o} = \frac{e_{L} \rho_{L}^{2} d_{p}^{4}}{h_{L} \mu_{L}^{3}}$$
(I.69)

RUETHER *et al.* (1980) correlacionaram os valores medidos experimentalmente de  $k_{LS}a_S$  em regime de gás-contínuo em termos do número de Sherwood modificado como uma função do número de Reynolds modificado, fornecendo a seguinte correlação:

$$\varepsilon Sh_{L}^{"} = 0,0819 \left( Re_{L}^{"} \right)^{0.777} Sc_{L}^{1/3} ; \qquad Re_{L}^{"} < 55$$
 (I.70)

na qual tem-se:

$$Sh_L^{"} = \frac{k_S a_S}{D_L a_R^2} \tag{I.71}$$

$$Re_L^{"} = \frac{u_L \rho_L}{\mu_L a_p h_L} \tag{I.72}$$

A transição do regime gotejante para o pulsante causa um aumento abrupto no coeficiente de transferência de massa líquido-sólido como foi relatado por SATTERFIELD *et al.* (1978), CHOU *et al.* (1979) e RUETHER *et al.* (1980).

Nos estudos apresentados por BURGHARDT *et al.* (1995), foram comparados os resultados obtidos por diversos autores em relação ao  $k_{LS}$ . Após proceder experimentos sem vazão de gás, em regime de gás-contínuo, e em regime pulsante, observando a influência das dimensões da partícula e propriedades físico-químicas do meio, os pesquisadores concluíram a ocorrência limitada de efeitos sobre o coeficiente. Com base nestes resultados foram sugeridas as seguintes correlações como melhor ajustadas,

para o regime gotejante:

$$\frac{Sh_z}{Sc^{0.33}} = (1.19 + 0.0072 \, Re_{zG})^{1.1} \, Re_{zL}^{0.494} \, Ga^{-0.22} \tag{I.73}$$

sendo:

para o regime pulsante, tem-se:

$$\frac{Sh_z}{Sc^{0.33}} = 2,269 \, Re_{zL}^{0.494} \, Re_{zG}^{0.178} \, Ga^{-0.276} \tag{I.75}$$

#### I.3.4 - Difusão molecular em líquidos

Desde que a teoria para difusão em líquidos ainda não está bem estabelecida, os cálculos de difusividades de solutos em líquidos são determinados por equações semi-empíricas. A correlação de WILKE e CHANG (1955) é a mais comumente usada para este fim:

$$\mathcal{D} = \frac{1.17 \times 10^{-16} \left(\zeta_{H_{2O}} M_{H_{2O}}\right)^{l_2} T}{V_L^{0,6} \mu_{H_{2O}}}$$
(I.76)

em que  $\zeta_{H_2O}$  é um parâmetro de associação do solvente,  $M_{H_2O}$  é o peso molecular do solvente, T a temperatura,  $\mu_{H_2O}$  é a viscosidade dinâmica do solvente e  $V_L$  é o volume molar do soluto, que pode ser determinado através de volumes atômicos tabelados.



#### II - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E MATERIAIS

O desenvolvimento operacional da pesquisa de implantação do processo trifásico de hidrogenação de sacarídeos é descrito obedecendo a ordem das etapas realizadas em laboratório. A aplicação de uma metodologia dinâmica do tipo distribuição dos tempos de residência ao processo operado em reator trifásico contínuo de leito fixo constituiu a primeira etapa do estudo sistemático. A etapa seguinte consistiu na preparação de catalisadores para aplicação no processo. Suas avaliações e seleções recorreram às reações de hidrogenação da glicose, da frutose e da sacarose em reator de leito de lama sob operações em batelada. A partir dos dados obtidos foram quantificados parâmetros cinéticos, prevendo-se a operação em reator de leito gotejante. A etapa final compreendeu a operação do reator trifásico de leito fixo, processando a hidrogenação da glicose e da sacarose em temperaturas de 373K, 393K e 413K, mantendo-se fixas as vazões de gás e variando-se as vazões de líquido.

### II.1 - APLICAÇÃO DA METODOLOGIA DINÂMICA NO REATOR TRIFÁSICO CONTÍNUO DE LEITO FIXO

Prevendo-se a estimação de parâmetros representativos dos efeitos hidrodinâmicos, de transferência de massa e de interação fluido-sólido não reativa, aplicou-se uma metodologia dinâmica sobre a fase líquida em escoamento no reator tubular. O sistema para tal fim, construído em aço inoxidável 316, foi preenchido com leito formado de carvão ativado granulado, tendo operado com alimentação das fases fluidas no topo. Na secção acima do leito, localiza-se um distribuidor gás-líquido constituído de uma placa de aço contendo 13 orificios de diâmetro interno de 2,00mm para passagem do líquido e 6 tubos de mesmo diâmetro com 20,00mm de altura para passagem do gás. Um anel de vedação de borracha impede a ocorrência de escoamento pela parede do reator. Na Figura II.1, onde está descrito o sistema trifásico utilizado na avaliação dinâmica do reator, o distribuidor está em detalhe, destacando um dispositivo que garante maior uniformidade na distribuição das fases fluidas através do leito.



Procedimento experimental e materiais

<u> 11</u> –

Figura II.I – Esquema do reator de leito fixo trifásico utilizado para aplicação da metodologia dinâmica. Distribuidor das fases fluidas no detalhe. Operação sob regime de leito gotejante.

Para fins de operação do sistema sob condições não reativas, a fase líquida aquosa é alimentada no topo do leito, por meio de uma bomba dosadora, passando através do distribuidor, com o traçador sendo introduzido na corrente líquida, previamente à alimentação do reator. Foram utilizados no processo dinâmico-experimental dois traçadores, um sal orgânico proveniente da glicose (gluconato de sódio) e cloreto de potássio. A fase gasosa nitrogênio, sob pressão de 2atm, foi mantida em vazão constante para cada operação, com duas vazões diferentes de gás, quando aplicaram-se diversas vazões da fase líquida. Um condutivímetro elétrico ligado a um microcomputador foi utilizado como sistema de detecção do traçador na fase líquida. As amostragens foram realizadas de forma contínua, a partir de um microrreator de mistura, posicionado nos pontos de coleta das amostras. As correntes de amostragem tiveram vazões de cerca de 5% da vazão total da fase líquida. Um funil perfurado lateralmente, localizado logo abaixo do distribuidor, acumulava o líquido que era retirado para amostragem na entrada do leito. Para a coleta na saída do leito era utilizado o mesmo funil, abaixo do leito. Nos dois casos foram mantidas as condições de distribuição uniformes da fase líquida no reator. O efluente do reator seguia para um recipiente, na saída do sistema, onde as fases eram separadas.

As propriedades das fases envolvidas, as condições operacionais e a descrição dos materiais utilizados nesta etapa estão apresentadas nas Tabelas II.1, II.2, II.3 e II.4.

densidade da água997,08 kg/m³densidade do nitrogênio125,07 x 10 <sup>-2</sup> kg/m³ (N2)		
densidade do nitrogênio $125,07 \ge 10^{-2} \text{ kg/m}^3 (N_2)$	ensidade da água	997,08 kg/m <sup>3</sup>
	ensidade do nitrogênio	125,07 x $10^{-2}$ kg/m <sup>3</sup> (N <sub>2</sub> )
viscosidade dinâmica da água 79,75 x 10 <sup>-5</sup> Pa.s	scosidade dinâmica da água	79,75 x 10 <sup>-5</sup> Pa.s
tensão superficial da água 72,79 x 10 <sup>-3</sup> N/m	nsão superficial da água	72,79 x $10^{-3}$ N/m
viscosidade dinâmica do nitrogênio 1,77 x 10 <sup>-5</sup> Pa.s	scosidade dinâmica do nitrogênio	1,77 x 10 <sup>-5</sup> Pa.s

Tabela II.1 – Propriedades das fases líquida aquosa e gasosa nitrogênio.

diâmetro médio da partícula	4,57 x 10 <sup>-3</sup> m
porosidade externa	0,47
porosidade interna	0,33
diâmetro interno do reator	4,20 x 10 <sup>-2</sup> m
área transversal do reator	1,39 X 10 <sup>-3</sup> m <sup>2</sup>
comprimento do leito	0,80 m
densidade do leito	1105,31 kg/m <sup>3</sup>

Tabela II.2 - Características da fase sólida composta por carvão ativo granulado

Tabela II.3 – Condições operacionais do reator de leito fixo trifásico aplicadas para obtenção da distribuição de tempos de residência (DTR). Operação sob regime de leito gotejante.

Fase 1	íquida	Fase §	zasosa
Vazão $Q_L \ge 10^6 (m^3/s)$	Velocidade $u_L \ge 10^3 (m/s)$	Vazão $Q_G \ge 10^5 (m^3/s)$	Velocidade $u_G \ge 10^2 (m/s)$
1,39	2,13		
2,09	3,20	2,78	4,26
2,78	4,26		
3,47	5,33	8,34	12,78
4,17	6,39		

Bomba dosadora	Omel – DMP10
Condutivímetro	Mettler – Toledo MC 226
Microcomputador	PC Pentium I
Controlador de temperatura	Coel – UWH 2000
Indicador de temperatura	Coel – UL 1480
Termopar	Coel – tipo J
Gás Nitrogênio	White Martins – ONU 1066
Carvão ativado granulado	Carbomafra 119

Tabela II.4 – Especificações dos materiais e equipamentos utilizados quando da aplicação da técnica de DTR.

#### **II.2 - PREPARAÇÃO DE CATALISADORES**

Tendo em vista o desenvolvimento do processo reativo de hidrogenação de sacarídeos em reator contínuo de leito gotejante, foram preparadas cargas de catalisador de níquel suportado em carvão ativado. O catalisador de níquel foi preparado em laboratório utilizando-se como suporte um carvão ativado granulado com dimensões médias em torno de 4,57 x 10<sup>-3</sup>m, o qual foi reduzido à granulometria de 76µm a 105µm para o estudo cinético em reator trifásico descontínuo de leito de lama, e na sua forma original para a operação contínua em reator de leito gotejante. O suporte catalítico carvão ativado foi previamente lavado com água destilada em corrente contínua por 6 horas antes da sua utilização. Aplicou-se o método de impregnação úmida com excesso de solvente, feita a partir de uma solução a 20% do sal precursor (nitrato de níquel), durante 48horas em mesa agitadora. Após este período, o material foi submetido à secagem lenta em estufa a 333K

por 72 horas e a 373K por 12 horas. Para cada operação em processos descontínuos e contínuos, realizou-se um procedimento de calcinação de cada carga de material a ser utilizada, em reator cilíndrico de aço inoxidável a 773K por 5 horas em atmosfera de argônio na vazão de 1,33 cm<sup>3</sup>/min.g de suporte. Na sequência procedeu-se a uma redução a 773K por 3 horas em atmosfera de hidrogênio e argônio na proporção de 1:1 e vazão total de 2,66 cm<sup>3</sup>/min.g de suporte. O catalisador após a redução permaneceu em atmosfera inerte, sendo retirado quando da sua utilização imediata. Na Tabela II.5 os materiais utilizados para a preparação dos catalisadores estão identificados.

Nitrato de níquel [Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O]	Vetec
Carvão ativado granulado	Carbomafra - 119
Argônio	White Martins – ONU 1006
Hidrogênio	White Martins – ONU 1049

Tabela II.5 – Especificações dos materiais necessários para a preparação dos catalisadores.

### II.3. AVALIAÇÃO DAS ATIVIDADES DOS CATALISADORES PREPARADOS E DA CINÉTICA OPERACIONAL DO PROCESSO DE HIDROGENAÇÃO

Os catalisadores de níquel preparados foram avaliados em reator de leito de lama descontínuo, tendo em vista a identificação de suas atividades hidrogenantes. Adicionalmente procedeu-se à quantificação dos efeitos cinéticos do processo através da avaliação dos efeitos de temperatura e do tempo de operação. Processou-se a reação de hidrogenação da glicose em reator trifásico descontínuo tipo Parr, de volume 1L. As condições operacionais selecionadas foram as seguintes: 700rpm de velocidade de agitação, granulometria do catalisador entre 74µm e 105µm, hidrogênio puro em excesso, sob

pressão de 24atm, concentração da solução de glicose de 100g/L, volume líquido reacional de 0,50L e 10g de catalisador de Ni(14,75%)/C. As experiências tiveram duração de 3 horas, com amostras da fase líquida coletadas a cada meia hora. Foram processadas reações de hidrogenação nas temperaturas de 373K, 393K e 413K. As análises das amostras coletadas, em termos da composição da fase líquida, foram feitas por cromatografia líquida de alta eficiência. Foram também realizadas reações de hidrogenação da frutose e da sacarose nas mesmas condições operacionais utilizadas para a reação da glicose no reator de leito de lama. As amostras coletadas durante as reações eram mantidas sob refrigeração até serem procedidas as análises cromatográficas.

A Figura II.2 mostra um esquema do reator de leito de lama utilizado nas experiências de hidrogenação da glicose. A Tabela II.6 apresenta a especificação dos equipamentos constantes do sistema trifásico descontínuo.



Figura II.2 – Reator trifásico de leito de lama utilizado para avaliação dos catalisadores de níquel e desenvolvimento da cinética do processo de hidrogenação.

Reator	Parr Instruments 4843
Controlador PID	Watlow – série 981
Agitador magnético	Parr Instruments A1120HC
Transdutor de pressão	Ashcroft
Válvula solenóide	Asca RED HAT II
Termopar	Watlow tipo J

Tabela II.6 – Especificação dos materiais e equipamentos da operação em reator trifásico de leito de lama descontínuo.

# II.4 - PROCESSO DE HIDROGENAÇÃO DE SACARÍDEOS EM REATOR DE LEITO GOTEJANTE

O reator trifásico de leito fixo, descrito anteriormente no ítem II.1, foi operado sob regime de leito gotejante, processando as reações de hidrogenação da glicose e da sacarose em presença do catalisador de níquel suportado sobre carvão ativado granulado. A solução de sacarídeo foi alimentada a partir de um reservatório de capacidade de 50 L, garantindo um tempo de operação contínua de 7 horas. O hidrogênio fornecido ao sistema no topo do reator era suprido a partir de um cilindro pressurizado, mantendo no reator uma pressão de 10atm. O aquecimento do reator era feito externamente, por meio de resistências elétricas mantidas sob acionamento de um controlador do tipo PID. Um condensador tipo serpentina, propiciava a retirada de amostras na saída do leito à temperatura ambiente. A operação do reator era iniciada com a alimentação da fase gasosa e em seguida da fase líquida, que era introduzida no sistema sob pressão. O líquido se acumulava no distribuidor, mantendo um nível constante, enquanto gotejava sobre o leito. Após meia hora era retirada uma amostra na entrada e na saída do leito, e repetia-se esta operação até que a análise cromatográfica apresentasse resultados reprodutivos de conversão do carboidrato, indicando ocorrência de regime estacionário de conversão no sistema. Em seguida, novas condições eram impostas e os procedimentos então, repetidos. A Tabela II.7 apresenta as propriedades das fases fluidas e a Tabela II.8 as condições praticadas no processo reativo. O sistema trifásico de leito gotejante está representado como montagem experimental na Figura II.3.





Tabela II.7 – Propriedades das fases líquida e gasosa compostas de solução de glicose ou sacarose e hidrogênio.

densidade da solução de glicose	1035,94 kg/m <sup>3</sup>
densidade da solução de sacarose	1020,10 kg/m <sup>3</sup>
densidade do hidrogênio	$81,50 \ge 10^{-2} \text{ kg/m}^3$
viscosidade dinâmica da solução de glicose	103,20 x 10 <sup>-5</sup> Pa.s
viscosidade dinâmica da solução de sacarose	91,63 x 10 <sup>-5</sup> Pa.s
viscosidade dinâmica do hidrogênio	8,81 x 10 <sup>-5</sup> Pa.s
tensão superficial da solução de sacarose	66,08 x 10 <sup>-3</sup> N/m
tensão superficial da solução de sacarose	69,67 x 10 <sup>-3</sup> N/m

Tabela II.8 – Condições operacionais do processo de hidrogenação em reator de leito gotejante.

Fase lí	iquida	Fase	gasosa
Vazão $Q_L \ge 10^6 \text{ (m}^3\text{/s)}$	Velocidade $u_L \ge 10^3 (m/s)$	Vazão $Q_G \ge 10^5 (m^3/s)$	Velocidade $u_G \ge 10^2 (m/s)$
1,39	2,13	2,78	4,26
4,17	6,39	8,34	12,78
			UNICAMP BIBLIGTECA CENTRAL SEÇÃO CIRCULANTE

#### II.5 - TÉCNICAS ANALÍTICAS

Propriedades das fases fluidas e sólidas e análises dos meios de reação permitiram a caracterização dos materiais, reagentes e produtos constituintes do processo trifásico de hidrogenação de sacarídeos. Foram determinadas em laboratório as propriedades físicas das soluções utilizadas. A viscosidade dinâmica foi medida utilizando-se um viscosímetro de Ostwald (WH 2800/75), cuja técnica se baseia em medidas relacionadas a parâmetros de substâncias já conhecidas como a da água, a partir da Equação II.1.

$$\frac{\mu_1}{\mu_1} = \frac{\rho_1 t_1}{\mu_1} \tag{II.1}$$

 $\mu_2 \quad \rho_2 t_2$ 

em que  $\mu_1$  e  $\mu_2$  são as viscosidades dinâmicas da água e da solução,  $\rho_1$  e  $\rho_2$  são as suas densidades e t<sub>1</sub> e t<sub>2</sub> seus respectivos tempos de escoamento.

A densidade das soluções de carboidratos foram quantificadas a partir de um picnômetro e suas tensões superficiais foram determinadas em um tensiômetro/goniômetro Sigma 70.

As medidas de concentração de reagentes e produtos foram avaliadas por cromatografia líquida utilizando um vazão da fase móvel de 0,6mL/min e temperatura da coluna de 453K e a descrição dos equipamentos utilizados encontra-se na Tabela II.9.

Tabela II.9 – Instrumentação utilizada para análise das amostras durante a reação de hidrogenação de sacarídeos.

Cromatógrafo a líquido	CG 480 C
Detetor de índice de refração	CG 410
Colunas para análise de açúcares	Shodex SC - 1011 / Aminex 87 P(300mm x 7,8mm)
Interface analógica – digital - analógica	Microquímica

# **CAPÍTULO III**

# <u>AVALIAÇÃO DINÂMICA</u> <u>EXPERIMENTAL DO REATOR DE</u> <u>LEITO GOTEJANTE</u>

## III – <u>AVALIAÇÃO DINÂMICA EXPERIMENTAL DO REATOR DE LEITO</u> <u>GOTEJANTE</u>

Produções industriais em grande escala, utilizam em sua maioria processos contínuos em substituição aos tradicionais processos em batelada ou semi-batelada. No entanto, muitos processos ainda são realizados de modo descontínuo, devido a fatores como custos, complexidade de operação ou mesmo impossibilidade de execução em modo contínuo. A decisão sobre que tipo de operação é a mais adequada ao processo desenvolvido envolve uma série de considerações como natureza do processo, escala de produção, balanço econômico, tempo de reação, flexibilidade de produção e tipo de produção, sugerem DONATI e PALUDETTO (1999). Geralmente, produções em pequenas escalas são operadas em reatores do tipo batelada ou semi-batelada. Uma desvantagem apresentada por estes processos é com relação à sua operação que requer interrupções constantes, limpeza de equipamentos para recarga, deixando de produzir neste tempo, gerando maiores custos de energia que nas operações contínuas. A flexibilização de utilização do reator, permitindo alternância de processos e condições operacionais, é uma de suas vantagens. Muitas reações são primeiramente investigadas em reatores de batelada em escala de laboratório, para depois ser feito um aumento de escala em reator contínuo.

Os reatores trifásicos contínuos são reatores que permitem processar grandes quantidades de reagentes com relativamente baixas ou moderadas concentrações durante longos períodos de tempo, conduzindo a elevadas produções (BURGHARDT *et al.*, 1995). Pode-se dividir em duas categorias estes reatores, os que têm sólidos fixos e aqueles em que os sólidos estão em suspensão. Estes últimos incluem reatores do tipo fluidizado, leito de lama e colunas de borbulhamento. Reatores com leito catalítico fixo, com partículas de granulometrias maiores (> 1,00mm), podem ser classificados de acordo com o escoamento das fases fluidas em concorrentes descendente e ascendente, e contracorrente. A Figura III.1 apresenta os tipos de reatores de leito fixo, destacando-se o reator do tipo leito gotejante (concorrente descendente) utilizado neste trabalho.



Figura III.1 – Reatores de leito fixo em operação contracorrente (a), concorrente ascendente (b) e concorrente descendente (c), leito gotejante.

Os reatores contínuos do tipo leito gotejante são sistemas de grande capacidade, com pequenas retenções líquidas e baixas razões líquido/sólido. A ausência de partes móveis acarreta um menor custo de manutenção e possibilidade de operação em pressões e temperaturas bem elevadas.

A operação destes reatores quanto às velocidades das fases fluidas gera tipos de escoamento diferentes, cujas identificações estão diretamente relacionadas com a distribuição do líquido através do leito e tendo consequentemente relação com os efeitos de transferência de massa, inerentes às interações na superfície do catalisador.

#### III.1 – IDENTIFICAÇÃO DO REGIME DE ESCOAMENTO OPERACIONAL

A escolha do tipo de regime de operação do reator trifásico de leito fixo, inerente à hidrodinâmica das fases fluidas, depende da natureza da reação envolvida e das condições do processo. Para tal fim, utilizou-se no presente trabalho o Diagrama de Charpentier (Figura III.2), tendo-se podido concluir que as condições representadas pelos pontos selecionados (•) se encontram na faixa de regime gotejante.



Figura III.2 – Identificação do regime de escoamento do sistema trifásico em operação neste trabalho. Diagrama de Charpentier (CHARPENTIER e FAVIER, 1975).

Tendo sido identificado o regime de escoamento (pontos no diagrama de Charpentier,  $\blacklozenge$ ), selecionou-se a metodologia dinâmica de distribuição de tempos de residência para se quantificar os parâmetros hidrodinâmicos relativos à fase líquida que passaram a ser aplicados posteriormente ao modelo do reator trifásico utilizado para previsões de operação do processo contínuo de hidrogenação de sacarídeos.

# III. 2 - METODOLOGIA DINÂMICA DE DISTRIBUIÇÃO DE TEMPOS DE RESIDÊNCIA

A utilização da técnica de distribuição de tempos de residência (DTR) proporciona uma das maneiras viáveis e bastante difundida de se determinar os parâmetros físicos de um processo em operação em um reator de leito gotejante. Neste caso, principalmente, devido às características do reator de leito gotejante que se apresenta como um sistema hidrodinâmico de grande complexidade (ACHWAL e STEPANEK, 1979; BURGHARDT *et al.*, 1995; ILIUTA *et al.*, 1997). As possíveis formações de canais preferenciais no leito, de regiões de estagnação ou a curto-circuitagem externa e subpassagens são alguns dos problemas que podem afetar a hidrodinâmica deste tipo de reator trifásico. A técnica consiste em utilizar um componente traçador de concentração conhecida na alimentação da fase de referência, e tomar medidas na entrada e saída do sistema. A representação deste comportamento via um modelo fenomenológico permite a quantificação dos parâmetros como retenção líquida (SCHWARTZ *et al.*, 1976), fator de molhabilidade (BURGHARDT *et al.*, 1995) e coeficiente de dispersão axial (ILIUTA *et al.*, 1999).

Com o objetivo de reproduzir as condições do processo de hidrogenação catalítica de sacarídeos, foram selecionados gluconato de sódio, sal orgânico derivado da glicose como traçador principal, solúvel na fase líquida, nitrogênio para a fase gasosa e água como solvente, visto que a reação seria processada em meio aquoso. O uso do carvão ativado (suporte catalítico) foi de fundamental importância, para se eliminar possíveis efeitos nos parâmetros hidrodinâmicos pelo uso de material de forma, tamanho e natureza diferentes dos que seriam utilizados no processo reativo.

Através de um método de estímulo e resposta pode-se estimar o tempo de residência no leito do fluido em escoamento. O método das duas medidas foi aplicado, para a fase líquida aquosa, consistindo em se analisar os sinais de entrada e saída do leito após a introdução de uma perturbação na alimentação do reator, e através da distribuição de tempos de residência nos pontos afluente e efluente do leito vertical.

Uma alteração na alimentação da fase líquida, modifica os sinais temporais obtidos na entrada ( $C_E$ ) e na saída ( $C_S$ ) do leito, este último devido às modificações introduzidas no escoamento em razão da presença do leito poroso. Afirma-se que  $C_S$  é a convolução de E (DTR) com  $C_E$ , assim se equacionando:
$$C_{s}(t) = E * C_{E}(t) \tag{III.1}$$

No domínio de Laplace, pode-se definir uma função de transferência do sistema G(s):

$$G(s) = \frac{C_s(s)}{C_E(s)}$$
(III.2)

em que  $C_S(s)$  e  $C_E(s)$  são as transformadas de Laplace de  $C_S(t)$  e  $C_E(t)$ , obtidas experimentalmente.

A caracterização do sistema constituído pelo escoamento poroso é realizada através de sua função de transferência G(s), concebida segundo um modelo fenomenológico.

#### III.2.1 - Modelo aplicado ao regime de escoamento da fase líquida

A fenomenologia do processo não reativo em um reator de leito gotejante, envolvendo etapas hidrodinâmicas, de transferência de massa e interação adsortiva, através da fase líquida, pode ser representada por um modelo referenciado a um componente desta fase.

Recorrendo-se à representação do sistema, segundo o comportamento de um componente da fase líquida, adotou-se um modelo convectivo do tipo pistão heterogêneo com dispersão axial (PHDA), obtendo-se, a partir do balanço de massa do componente traçador, as equações seguintes:

- para a fase líquida sob escoamento dispersivo convectivo,

$$D_{ax}\frac{\partial C}{\partial z^2} = u_L\frac{\partial C}{\partial z} + h_L\frac{\partial C}{\partial t} + m'$$
(III.3)

na qual  $D_{ax}$ ,  $u_L \in h_L$  são respectivamente a dispersão axial, a velocidade intersticial e a retenção líquida, enquanto que m' é a transferência de massa para a superfície da partícula, assim expressa:

$$m' = \frac{3(1-\varepsilon)}{R} D_{ef} \frac{\partial C_{in}}{\partial r} \bigg|_{R} f_{e}$$
(III.4)

- para a fase líquida nos poros do catalisador com difusão interna,

$$\frac{\rho_{LT}}{(l-\varepsilon)}\frac{\partial q}{\partial t} + \varepsilon_{in}\frac{\partial C_{in}}{\partial t} - D_{ef}\frac{l}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial C_{in}}{\partial r}\right) = 0$$
(III.5)

- para a fase líquida na superfície do sólido sob adsorção,

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_{ad} \left( C_{in} - \frac{q}{K_{ad}} \right)$$
(III.6)

nas quais  $C_{in} e q$  são as concentrações no líquido e sobre o sólido e  $D_{ef}$ ,  $\varepsilon$ ,  $\varepsilon_{in}$ ,  $k_{ad} e K_{ad}$ , são respectivamente a difusividade efetiva, a porosidade do leito, a porosidade interna do catalisador, a constante cinética de adsorção e a constante de equilíbrio de adsorção.

As condições inicial e de contorno aplicadas são dadas a seguir:

$$t = 0 C_{in} = C = q = 0 (III.7)$$

$$z = 0 C_{0^{-}} = C_{0^{+}} - \frac{D_{ax}}{u_{L}} \frac{\partial C}{\partial z} (III.8)$$

$$z = Z \qquad \qquad \frac{\partial C}{\partial z} = 0 \tag{III.9}$$

$$r = 0 \qquad \qquad \frac{\partial C_{in}}{\partial r} = 0 \qquad (\text{III.10})$$

$$r = R$$

$$D_{ef} \frac{\partial C_{in}}{\partial r}\Big|_{R} = k_{S} \left( C - C_{in} \Big|_{R} \right) \quad (\text{III.11})$$

Admitindo-se a transposição do escoamento pistonado na alimentação do reator  $(C_0)$  para o escoamento dispersivo  $(C_{0+})$ , no reator, interpretação segundo a condição de Danckerts (Equação III.8), e molhamento parcial do leito através do fator de molhabilidade (Equação III.11).

A função de transferência do sistema G(s) foi obtida via solução das Equações III.3 a III.6, no domínio de Laplace, e está assim expressa:

$$G(s) = \frac{C_s}{C_E} = \frac{l}{\left[l - \left(\frac{u_L - \sqrt{u_L^2 + 4D_{ax}\varphi}}{2u_L}\right)\right]} exp\left(\frac{u_L - \sqrt{u_L^2 + 4D_{ax}\varphi}}{2D_{ax}}z\right)$$
(III.12)

na qual tem-se:

$$\varphi = \frac{3(1-\varepsilon)}{R} k_s f_e \left[ 1 - \frac{1}{\frac{D_{ef}}{k_s} \alpha \coth(\alpha R) + \left(1 - \frac{D_{ef}}{k_s R}\right)} \right]$$
(III.13)

$$\alpha = \sqrt{\frac{s}{D_{ef}} \left( \frac{\rho_{LT}}{l - \varepsilon} K_{ad} + \varepsilon_{in} \right)}$$
(III.14)

#### III.2.2 - Aquisição e tratamento de dados

Para obtenção dos dados experimentais de caracterização do escoamento da fase líquida, esperou-se atingir o regime estacionário, adicionou-se o traçador na corrente líquida, e mediu-se os sinais de entrada e saída do leito, segundo interrupção instantânea da alimentação. O sistema experimental de aquisição de dados anteriormente descrito no Capítulo II, usou um condutivímetro acoplado a um microcomputador que executou medidas continuamente em um coletor de amostras consistindo de um microrreator com agitação. A condutância do efluente do reator de leito gotejante foi medida em função do tempo na entrada e saída do leito. Uma resposta em forma de degrau negativo de concentração do traçador foi registrada pelo programa computacional e armazenada. As amostragens foram tomadas em vazões da fase líquida efluente do reator da ordem de 5% da vazão da corrente no reator, garantindo não haver perturbação do escoamento.

## III.2.3 – <u>Metodologia de estimação dos parâmetros representativos das etapas físicas</u> do processo

A representação do comportamento fenomenológico de um componente da fase líquida no reator de leito gotejante estudado, através de um modelo heterogêneo, incluindo os parâmetros representativos das etapas do processo, permite a quantificação destes parâmetros, estimados de acordo com a seguinte metodologia:

- obtenção da função de transferência do sistema, referenciada à fase líquida, a partir do modelo PHDA;

 - adequação da representação do modelo, segundo a deconvolução da função dinâmica de resposta na saída do reator, aos correspondentes resultados experimentais, com otimização dos parâmetros representativos;

- utilização do método dos momentos da DTR experimental para estimação dos valores de inicialização dos parâmetros  $h_L e f_e$ ;

- utilização de correlações e equações de previsão para estimação dos valores dos parâmetros  $k_S$ ,  $D_{ax}$  e  $D_{ef}$ ;

- utilização dos valores determinados experimentalmente de  $K_{ad}$ ;

A partir dos valores de inicialização de  $h_L$  e  $f_e$ , fixados os parâmetros  $k_S$  e  $D_{ef}$ , procedeu-se uma otimização dos valores finais de  $h_L$ ,  $f_e$  e  $D_{ax}$  por adequação de  $C_S^{teo}(t) = L^{-1}[C_E(s)*G(s)]$  a  $C_S^{exp}(t)$ , aplicando-se uma subrotina BOX de busca sequencial (BOX, 1954). Por este método foram confrontados os resultados experimentais obtidos com os teóricos gerados através da função de transferência (Equação III.14), utilizando-se como critério a minimização da função objetivo  $F_{ob} = \sum [x_i^{teo} - x_i^{exp}]^2$ , i=1,1024.

#### III.2.4 - Resultados experimentais e estimação dos parâmetros

Com o objetivo de formular um sistema de equações que possibilite a avaliação de parâmetros que independam das características físico-químicas do traçador, foram utilizados gluconato de sódio e cloreto de potássio como traçadores em concentração de 0,50g/L. A equação do momento de ordem um da função de transferência do sistema (Equação III.15), encontrada por BUGHARDT *et al.* (1995), foi aplicada duas vezes, confrontada com os dados experimentais obtidos com dois diferentes traçadores, nas mesmas condições operacionais, propiciando a determinação de valores do fator de molhabilidade ( $f_e$ ) e de retenção líquida ( $h_L$ ).

$$\mu_{l} = t_{R} = \frac{V_{R}}{Q_{L}} \left[ h_{L} + (l - \varepsilon) f_{e} \left( \frac{\rho_{LT}}{l - \varepsilon} K_{ad} + \varepsilon_{in} \right) \right]$$
(III.15)

Deste procedimento, resultaram  $f_e = 0.32$  a 0.64 e  $h_L = 0.24$  a 0.26, esta última confirmada experimental e diretamente com valores de  $h_L = 0.23 \pm 0.01$ , obtidos pelo método de drenagem por 15 minutos **ap**ós fechamento simultâneo das válvulas antes e depois do leito citado na seção I.2.4 do Capítulo I.

Na sequência foram aplicadas correlações e métodos experimentais visando a determinação dos parâmetros restantes incluindo no modelo heterogêneo descritivo das etapas físicas do processo referentes aos efeitos de transferência de massa e interação fluido-sólido.

A difusividade molecular foi determinada a partir da Equação I.76 proposta por WILKE e CHANG (1955) que está citada no item I.3.4 do Capítulo I, cujos valores foram de 7,65 x  $10^{-10}$ m<sup>2</sup>/s para o gluconato de sódio e de 1,87 x  $10^{-9}$ m<sup>2</sup>/s para o cloreto de potássio. As constantes de equilíbrio de adsorção foram pré-determinadas em ensaios experimentais no laboratório e são 8,20 x  $10^{-5}$ m<sup>3</sup>/kg para o gluconato de sódio e 1,49 x  $10^{-4}$ m<sup>3</sup>/kg para o cloreto de potássio (Apêndice I). Para aplicação da correlação proposta

por MIDOUX *et al.* (1976) para retenção líquida (Equação I.8) em sistemas bifásicos, foram determinadas as perdas de carga no leito de carvão ativado a partir da equação de Ergun (Equação I.5), já apresentada no item I.2.3 do Capítulo I, para as fases líquida e gasosa, estando os valores listados na Tabela III.1.

Tabela III.1 – Perda de carga em reator de leito gotejante em função da velocidade superficial das fases líquida e gasosa.

$u_L \ge 10^3 (m/s)$	$\Delta P_L/Z$ (Pa/m)
1,00	17,45
1,50	27,63
2,00	39,02
2,50	51,18
3,00	64,31
$u_{\rm G} \ge 10^2  ({\rm m/s})$	$\Delta P/Z$ (Pa/m)
2,01	7,90
6,03	26,63

Para se obter os valores da dispersão axial e aquele de inicialização da retenção líquida, recorreu-se a correlações da literatura (ILIUTA *et al.*, 1997; MIDOUX *et al.*, 1976), Equações I.34 e I.8, inseridas nos ítens I.2.6 e I.2.4 do Capítulo I. O critério para seleção das correlações foi o mesmo que para o coeficiente de transferência de massa, o qual levou em conta o efeito da velocidade do gás.

Para quantificar o coeficiente de transferência de massa líquido-sólido recorreu-se a correlações da literatura, selecionando-se a Equação I.73, do item I.3.3.2, do Capítulo I que considera a influência da vazão de gás (BURGHARDT *et al.*, 1995). Na prática esta influência foi observada quando a operação do reator foi realizada em duas vazões distintas (100L/h e 300L/h) da fase gasosa, visando-se o processo contínuo de hidrogenação, no qual a presença da fase gasosa têm efeito determinante no rendimento do processo. A variação do coeficiente de transferência de massa com as vazões de líquido e gás e com o tipo de traçador utilizado, estão representadas nas Figuras III.4 e III.5.

Na Figura III.3 estão representadas as curvas de entrada e saída experimentais, comparadas com a saída teórica obtida através da função de transferência do sistema para uma das condições operacionais praticadas.



Figura III.3 – Resultado da aplicação da metodologia dinâmica de distribuição de tempos de residência para uma vazão da fase líquida de 10L/h e 100L/h da fase gasosa utilizando gluconato de sódio como traçador, resultado experimental comparado com teórico.

A otimização dos resultados através da função de transferência do sistema em questão, possibilitou a estimação final otimizada dos parâmetros hidrodinâmicos fator de molhabilidade, retenção líquida e dispersão axial. Os resultados obtidos foram comparados com as previsões fornecidas por correlações da literatura, nas condições aplicadas neste trabalho, e estão apresentadas nas Figuras III.6, III.7 e III.8.



Figura III.4 – Coeficiente de transferência de massa líquido-sólido em função da velocidade superficial do líquido nas vazões de 100L/h e 300L/h do gás em reator de leito gotejante segundo correlação de ILIUTA *et al.* (1997), traçador gluconato de sódio.



Figura III.5 – Coeficiente de transferência de massa líquido-sólido variando com a velocidade superficial do líquido para dois traçadores gluconato de sódio e cloreto de potássio em reator de leito gotejante segundo correlação de ILIUTA *et al.* (1997), vazão do gas = 100L/h.

A influência da vazão do gás é realmente de pouca relevância na quantificação do coeficiente de transferência líquido-sólido. Para o traçador gluconato de sódio, ocorre uma maior resistência à transferência de massa, o que é de se esperar devido à sua menor difusividade molecular comparativamente àquela do cloreto de sódio.



Figura III.6 – Retenção líquida na operação do reator de leito gotejante em função da velocidade superficial do líquido, variando com a vazão do gás, comparado com resultados teóricos obtidos pela correlação de MIDOUX *et al.* (1976).

O aumento da retenção com a velocidade da fase líquida é confirmado e também a sua redução com o aumento da vazão da fase gasosa. Em maiores velocidades de líquido a influência da vazão de gás na retenção líquida se mostra maior como já havia sido constatado por ILIUTA *et al.* (1997). Na faixa de vazões encontrada neste trabalho os resultados se aproximam daqueles obtidos para um sistema semelhante operando em regime gotejante. A ordem de grandeza é ligeiramente menor que os valores obtidos por BUGHARDT *et al.* (1995), o que se justifica pelos tamanhos das partículas maiores, os quais podem diminuir a retenção.



Figura III.7 – Fator de molhabilidade na operação do reator de leito gotejante em função da velocidade superficial do líquido variando com a vazão do gás e comparado com o resultado teórico obtido pela correlação de BURGHARDT *et al.* (1995).

Assim como na retenção líquida, o fator de molhabilidade sofre influência das velocidades das fases fluidas. a influência do aumento da velocidade da fase líquida é de elevação do fator de molhabilidade, enquanto elevação da fase gasosa conduzem a efeitos inversos, reduzindo os valores do fator. Os efeitos mais pronunciados acontecem em maiores vazões de gás. Os valores deste parâmetro representam importância fundamental em reatores de leito gotejante, nos quais o molhamento parcial têm efeito drástico sobre o desempenho do reator (HERSKOWITZ, 1978). Com esta finalidade a geometria do distribuidor pode apresentar significante contribuição. Um distribuidor acima do leito fornecendo 9380 pontos de alimentação por metro quadrado, como sugeriu BURGHARDT *et al.* (1995), com mais de 5000 pontos deveria garantir uma distribuição uniforme por todo o leito. Mesmo nestas condições, a aplicação de razões entre o diâmetro do reator e da partícula inferiores a 20 (AL-DAHHAN e DUDUKOVIC, 1994), podem ser responsáveis pelo sistema não apresentar um molhamento maior.

Nas condições praticadas no presente trabalho e segundo as propriedades físicas e químicas das fases presentes foram quantificados os efeitos dispersivos através dos valores da dispersão axial. Recorrendo à dispersão axial segundo a correlação de ILIUTA *et al.* (1997) foram obtidos valores em função da velocidade superficial da fase líquida em duas velocidades da fase gasosa (Figura III.8).



Figura III.8 – Dispersão axial no reator de leito gotejante em função da velocidade superficial do líquido, variando com a vazão do gás comparada com resultados teóricos obtidos pela correlação de ILIUTA *et al.* (1997).

Segundo ACHWAL e STEPANEK (1979), o número de Peclet diminui com o aumento da vazão da fase gasosa, como é observado na Figura III.8, a dispersão axial aumenta discretamente quando a vazão passa de 100L/h para 300L/h. Na sua maioria os trabalhos relativos a escoamento bifásicos desprezam os efeitos da dispersão axial, visto que seus valores são de ordem bem baixas. Os resultados obtidos por ILIUTA *et al.* (1997) estão numa faixa cinco vezes maior que os valores obtidos no presente trabalho em condições operacionais próximas. Observe-se no entanto, que o sistema em questão é

composto de leito de anéis de Raschig, de diâmetro maior que as partículas porosas de carvão deste reator.

Os resultados obtidos por esta metodologia dinâmica serão utilizados na simulação do processo de hidrogenação catalítica de sacarídeos no Capítulo V. Nas Tabelas III.2 e III.3 estão apresentados os resultados obtidos para os parâmetros hidrodinâmicos retenção líquida, fator de molhabilidade e coeficiente de dispersão axial nas diferentes vazões de líquido e gás.

Tabela III.2 – Parâmetros obtidos por otimização das curvas de distribuição de tempos de residência para  $u_G = 2,13 \times 10^{-2} \text{ m/s}$ 

$u_L \ge 10^3 (m/s)$	$f_e$	h <sub>L</sub>	$D_{ax} \ge 10^4 (m^2/s)$
1,00	0,38	0,17	3,52
1,50	0,42	0,19	3,35
2,00	0,48	0,21	2,98
2,50	0,54	0,24	2,73
3,00	0,56	0,25	2,42

Tabela III.3 – Parâmetros obtidos por otimização das curvas de distribuição de tempos de residência para  $u_G = 14,613 \times 10^{-2} \text{ m/s}$  gluconato de sódio.

$u_{\rm L} \ge 10^3  ({\rm m/s})$	f <sub>e</sub>	h <sub>L</sub>	$D_{ax} x 10^4 (m^2/s)$
1,00	0,34	0,16	3,77
2,00	0,36	0,20	3,56
3,00	0,45	0,21	2,51

# **CAPÍTULO IV**

# <u>AVALIAÇÃO CINÉTICA DAS</u> <u>REAÇÕES DE HIDROGENAÇÃO DE</u> <u>SACARÍDEOS</u>

# IV - <u>AVALIAÇÃO CINÉTICA DAS REAÇÕES DE HIDROGENAÇÃO DE</u> <u>SACARÍDEOS EM SISTEMAS TRIFÁSICOS</u>

Prevendo-se o processamento hidrogenante de sacarídeos solúveis em reator catalítico trifásico, tendo em vista operações contínuas com produções de polióis, procedeu-se à avaliação de atividade do catalisador de níquel suportado sobre o carvão ativado e buscou-se quantificar o comportamento cinético-operacional das reações de hidrogenação da glicose e sacarose em reator do tipo leito de lama com agitação mecânica. A partir da aplicação da metodologia experimental descrita no capítulo II foram obtidos resultados que são avaliados e ajustados a modelos cinéticos propostos, relativos ao comportamento reativo dos processos. Os modelos cinéticos, identificados e caracterizados quantitativamente através dos parâmetros cinéticos e de adsorção, servem de base à descrição das operações contínuas de hidrogenação de sacarídeos em reator de leito gotejante, quando transpostos aos modelos com escoamento e interação reativa. Os valores dos citados parâmetros contribuem para as previsões de produções contínuas de sorbitol e manitol.

# IV.1 – CARACTERÍSTICAS DO CATALISADOR DE NÍQUEL SUPORTADO EM CARVÃO ATIVADO

O catalisador utilizado Ni(14,75%)/C, teve duas de suas características determinadas, sendo o teor de níquel quantificado por espectrofotometria de absorção atômica (A.A.), CG-7000, correspondendo a 14,75% em peso no catalisador. Utilizando a técnica de difração de raio-X (Difratômetro de raio-X Siemens-5000), identificou-se a fase metálica níquel (Figura IV.2), podendo-se observar picos de difração característicos bem definidos em 44,521°; 51,829°; 76,287°; 92,991° e 98,509° (20), os quais estão comparados com o difratograma do suporte catalítico carvão ativado (Figura IV.1) sem a presença do metal.



Figura IV.1 – Difratograma de raio-X do suporte catalítico carvão ativado.



Figura IV.2 - Difratograma de raio-X do catalisador de níquel suportado em carvão ativado.

## IV.2 - HIDROGENAÇÃO DA GLICOSE EM REATOR DE LEITO DE LAMA

#### IV.2.1 - Conversão da glicose sob influência da temperatura

As avaliações do catalisador de níquel e a análise cinético-operacional experimental do processamento hidrogenante de sacarídeos estão evidenciadas segundo o consumo da glicose e produção de sorbitol representados nas Figuras IV.3 e IV.4 para as três temperaturas de 373K, 393K e 413K, em função do tempo de reação.



Figura IV.3 – Consumo da glicose em função do tempo para temperaturas de 373K, 393K e 413K.

Um cromatograma típico das análises dos meios de reação da hidrogenação da glicose com o catalisador de níquel está representado na Figura AII.1 no Anexo II.



Figura IV.4 – Produção de sorbitol em função do tempo em reação de hidrogenação da glicose em reator de leito de lama nas temperaturas de 373K, 393K e 413K.

Observou-se um bom rendimento em sorbitol, crescente com a evolução do processo, com elevada seletividade (99,05%) visto que formações de polímeros (caramelização), hidroximetilfurfural por desidratação e manitol por isomerização ocorreram em níveis reduzidos. A partir da primeira hora ocorre uma queda acentuada na velocidade de consumo da glicose, que atinge após 3 horas de reação uma conversão de 47,05% a 373K, 74.93% a 393K e 91,74% a 413K. Na temperatura mais baixa praticada (373K) ocorre a maior seletividade, no entanto isto se passa a baixa conversão. Por outro lado, a 413K a conversão duplica, mas é observado que a produção de sorbitol é menor do que se espera, em caso de seletividade elevada, fato que pode ser justificado por possível ocorrência de degradação dos produtos, provavelmente, por hidrogenólise (ABREU et al., 1985), por formação de polímeros do reagente via caramelização, isomerização do produto sorbitol em manitol (GALLEZOT et al., 1998) ou reações laterais de desidratação da glicose com formação de hidroximetilfurfural (WOLFROM et al., 1948). Os produtos das degradações, mais leves, não foram detectados por cromatografia líquida, assim como aqueles provenientes dos efeitos de caramelização e desidratação. Traços de manitol foram detectados em algumas amostras.

#### IV.2.2 - Critérios de regime de funcionamento do catalisador

A avaliação cinética procedida objetiva a formulação adequada de um modelo representativo das interações reativas na superfície do catalisador. Para tal fim, procurou-se, experimentalmente, convergir para condições operacionais que conduzissem ao funcionamento do catalisador em regime cinético químico. Visando a comparação de funcionamento nas condições almejadas, procurou-se quantificar critérios relativos à difusão intraparticular e à transferência de massa externa.

Os critérios citados recorrem às estimações do módulo de Thiele ( $\phi$ ) e da fração de resistência externa ( $f_{ex}$ ), assim expressos:  $\phi = [(r_{Gl_{es}}L^2)/(D_{ef_{Gl}}C_{Gl})]^{l/2}$  e  $f_{ex} = (r_{Gl_{ap}}L)/(k_{S_{Gl}}C_{Gl})$ ; tendo-se  $r_{Gl_{(S)}}$  a velocidade intrínseca de consumo da glicose;  $D_{ef_{Gl}}$ e  $k_{S_{Gl}}$ , respectivamente a difusividade efetiva e o coeficiente de transferência de massa da glicose e  $L = d_p/6$  a dimensão característica do catalisador.

Na presente avaliação foram adotados os seguintes procedimentos:

- estimação do módulo de Thiele modificado,  $\phi' = (r_{Gl_{ap}}L^2)/(D_{ef_{Gl}}C_{Gl})$  (WEISZ e HICKS, 1962), recorrendo às velocidades iniciais de consumo da glicose, tidas inicialmente como velocidades aparentes;
- avaliação do regime de funcionamento do catalisador e cálculo do módulo de Thiele verdadeiro, confirmando o regime de funcionamento previamente estimado;
- estimação da fração de resistência externa com avaliação de sua importância (f<sub>ex</sub> < 0,05; regime sem resistência).</li>

Em consequência da adoção destes procedimentos foram obtidos os valores expressos na Tabela IV.1, que identificam as baixas resistências às transferências de massa interna e externa aos grãos de catalisador.

$m_{cat}(g)$	$k_{S_{Gl}} x 10^5 (m/s)$	$\phi x 10^5$	$\phi x  10^3$	$f_{ex} x 10^4$
8,00	2,18	3,27	5,01	0,92
10,00	2,18	3,76	5,69	1,15

Tabela IV.1 - Características do regime de funcionamento da reação de hidrogenação.

Confirmado o regime cinético-químico de funcionamento do catalisador, procede-se à formulação e adequação de um modelo proposto para a hidrogenação catalítica da glicose.

#### IV.3.2. Cinética de hidrogenação da glicose

A reação de hidrogenação da glicose está representada de forma global na equação química abaixo:

$$H_{2(G)} + GLICOSE_{(L)} \xrightarrow{cat} SORBITOL_{(L)}$$

Buscando-se a formulação de um modelo heterogêneo do tipo Langmuir-Hinshelwood, com bases mecanísticas, propõe-se um mecanismo típico de desidrogenação-hidrogenação, composto de adsorção do hidrogênio em sítios básicos do catalisador, adsorção da glicose em sítios metálicos do catalisador através do grupamento aldeídico, interação hidrogênio grupamento aldeídico e dessorção do poliol formado. Na sequência o mecanismo referenciado está detalhado.

#### IV.3.2.1 - Mecanismo heterogêneo de hidrogenação catalítica de monossacarídeos

As hipóteses formuladas estão assim traduzidas: ocorrência de sítios metálicos e de sítios básicos (suporte) na superficie do catalisador; adsorção de sacarídeos nos sítios metálicos, através da ligação C=O, e do H<sub>2</sub> nos sítios básicos, com interação e consequente formação de sorbitol.



Figura IV.5 – Representação do mecanismo proposto para a hidrogenação catalítica de monossacarídeos.

Os resultados experimentais da conversão da glicose em sorbitol, obtidos através de medidas na fase líquida no reator de leito de lama, foram ajustados ao modelo proposto (Equação IV.1), visando a representação da evolução cinética do processo. Considerando as

diferentes interações superficiais adsortivas do hidrogênio e da glicose, propostas pelo mecanismo anteriormente detalhado, admitindo no catalisador a ocorrência de sítios distintos para a glicose, e em relação ao hidrogênio, expressa-se a taxa de consumo da glicose:

$$r_{Gl_{(s)}} = \frac{kK_{H_2}K_{Gl}C_{H_{2(s)}}C_{Gl_{(s)}}}{\left(l + K_{H_2}C_{H_{2(s)}}\right)\left(l + K_{Gl}C_{Gl_{(s)}} + K_{Sor}C_{Son_{(s)}}\right)}$$
(IV.1)

sendo,  $r_{Gl}$  a taxa de reação catalítica, k a constante cinética,  $K_{H_2}$ ,  $K_{Gl}$ , e  $K_{Sor}$  as constantes de equilíbrio de adsorção do hidrogênio, da glicose e do sorbitol, respectivamente, e  $C_{H_{2(S)}}$ ,  $C_{Gl_{(S)}}$  e  $C_{Sor_{(S)}}$  suas concentrações na superfície do sólido. Admitindo que o hidrogênio presente na reação está mantido na fase líquida sob pressão do gás em excesso e há forte agitação mecânica, aplica-se ao reator de leito de lama um balanço de massa para o reagente na fase líquida, sob condições de regime cinético-químico, recorrendo-se à taxa de consumo da glicose, reduzindo-se a representação do modelo para:

$$-M_{c}\left(\frac{k'C_{GI}}{\left(l+K_{GI}C_{GI}+K_{Sor}C_{Sor}\right)}\right) = V_{L}\frac{dC_{GI}}{dt}$$
(IV.2)

em que,  $M_c$  é a massa de catalisador,  $V_L$  é o volume de líquido reacional e,

$$k' = \frac{kK_{H_2}K_{Gl}P_{H_2}}{H_{H_2}\left(l + K_{H_2}C_{H_2}\right)}$$
(IV.3)

sendo  $H_{H_2}$  a constante de Henry para o hidrogênio na fase líquida e  $P_{H_2}$  a sua pressão parcial.

Para resolução da equação do modelo, utilizou-se o método de Runge Kutta de quarta ordem, procedendo-se à estimação dos parâmetros, confrontando-se a solução obtida aos dados cinéticos experimentais, associando-se uma otimização através da subrotina Box (Método do Complexo de Box). Nas Figuras IV.6 e IV.7 estão confrontados os dados experimentais às curvas teóricas obtidas pelo modelo.



Figura IV.6 – Consumo da glicose experimental e teórico nas temperaturas de 373K, 393K e 413K.



Figura IV.7 – Produção de sorbitol experimental e teórica nas temperaturas de 373K, 393K e 413K.

A partir das concentrações experimentais quantificadas da glicose e do sorbitol, validou-se o modelo proposto, sendo obtidas as constantes de velocidade (k) e de adsorção  $(K_{Gl} \ e \ K_{Sor})$ . Na Tabela IV.2 estão apresentados os valores otimizados das constantes de velocidade de reação e de adsorção para a glicose e sorbitol.

	373K	393K	413K
k (mol/g.h)	0,31 ± 0,02	0,66 ± 0,04	1,24 ±0,08
K <sub>G</sub> (L/mol)	2,41 ± 0,12	2,09 ± 0,11	1,88 ± 0,09
$K_S x ! 0^2 (L/mol)$	7,06 ± 0,002	5,56 ± 0,002	2,24 ± 0,001

Tabela IV.2 – Constantes de velocidade de reação de hidrogenação da glicose e de adsorção dos componentes glicose e sorbitol nas temperaturas de 373K, 393K e 413K.

As avaliações cinéticas quantificadas nas três temperaturas praticadas conduziram segundo as leis de Arrhenius e Vant'Hoff (Figura IV.8), às ordens de grandeza da energia de ativação para a hidrogenação da glicose em sorbitol e aos calores da adsorção da glicose  $(\Delta H_{ad} = 6,75kJ/mol)$  e do sorbitol  $(\Delta H_{ad} = 97,05kJ/mol)$ sobre o catalisador. Para a energia de ativação, um valor de 37,37kJ/mol, revela-se comparável aquele encontrado por TUREK *et al.*(1983) de 38,5kJ/mol, com catalisador de níquel suportado em sílica. O elevado calor de adsorção do sorbitol está condizente com as evidências experimentais que o identificam na fase líquida, resultado da sua relativamente rápida dessorção, processo identificado com baixas energias de ativação.



Figura IV.8 – Energia de ativação da hidrogenação da glicose segundo a Equação de Arrhenius, e entalpias de adsorção segundo a Equação de Vant'Hoff.

### IV.3 – HIDROGENAÇÃO DA SACAROSE EM REATOR DE LEITO DE LAMA

#### IV.3.1 - Conversão da sacarose sob influência da temperatura

Na direção do objetivo proposto pelo presente trabalho no sentido da obtenção de polióis a partir de mono e dissacarídeos, procedeu-se a aplicação do processo com catalisador de níquel à hidrogenação da sacarose. Recorreu-se, para tanto, ao uso do reator de leito de lama nas temperaturas de 373K, 393K e 413K. Os resultados experimentais obtidos nas duas últimas temperaturas estão apresentados nas Figuras IV.9, IV.10 e IV.11, segundo o consumo da sacarose, produção e consumo da glicose e da frutose, e produção de sorbitol e manitol. A reação de hidrogenação da sacarose na temperatura de 373K não produziu polióis e apenas traços de glicose e frutose.



Figura IV.9 – Conversão da sacarose em função do tempo para temperaturas de 393K e 413K.

As evidências experimentais que identificam etapas consecutivas de formação dos monossacarídeos e produções posteriores de polióis, mostram a ocorrência de uma primeira etapa de hidrólise da sacarose e outra de hidrogenação da glicose e da frutose. Nas duas temperaturas estão evidenciadas maiores seletividades para o sorbitol relativamente aos outros produtos. Justificam-se tais fatos pela formação de sorbitol a partir da glicose e da frutose.

Um cromatograma típico das análises dos meios de reação da hidrogenação da frutose com o catalisador de níquel está representado na Figura AII.3 no Anexo II.



Figura IV.10 – Produção e conversão da glicose e frutose, e produção de sorbitol e manitol em função do tempo para temperaturas de 393K.



Figura IV.11 – Produção e conversão da glicose e frutose, e produção de sorbitol e manitol em função do tempo para temperaturas de 413K.

#### IV.3.2 - Modelagem cinética da reação de hidrogenação da sacarose

Os efeitos hidrogenantes com o catalisador de níquel sobre a sacarose englobam dois tipos de transformação química. Primeiramente ocorre a hidrólise catalítica da sacarose formando glicose e frutose, seguindo-se a hidrogenação destes monossacarídeos que produzem os polióis sorbitol e manitol. A representação da transformação química da sacarose está equacionada a seguir:

$$SACAROSE_{(L)} \xrightarrow{cat/H_20} MONOSSACARÍDEOS_{(L)} \xrightarrow{cat/H_2} POLIÓIS_{(L)}$$

Observações experimentais indicando a necessidade de hidrogênio no meio reacional para ocorrência de hidrólise da sacarose servem de base a formulações de hipóteses de existência de etapas heterogêneas durante a transformação do dissacarídeo em glicose e frutose. O caráter ácido do catalisador e a adsorção do hidrogênio podem contribuir para a cisão da ligação glicosídica em presença de água e para a hidrogenação dos monossacarídeos. Na sequência abaixo faz-se uma primeira tentativa de proposta de mecanismo heterogêneo para a hidrólise da sacarose.

#### IV.3.2.1 - Mecanismo heterogêneo de hidrólise catalítica da sacarose

Com base em evidências experimentais tais como : ocorrência de hidrólise da sacarose somente quando da presença de hidrogênio no meio líquido e processo sem hidrogênio provocando caramelização, são formuladas as hipóteses seguintes:

- o hidrogênio adsorve sobre os sítios básicos do suporte;
- o hidrogênio adsorvido age sobre a ligação glicosídica rompendo-a.



Figura IV.12 – Representação do mecanismo proposto para a hidrólise/hidrogenação catalítica da sacarose.

As considerações estabelecidas convergem para a aplicação de um modelo do tipo Langmuir-Hinshelwood, visando a representação da evolução cinética do processo consecutivo de hidrólise e hidrogenação através das Equações IV.4 e IV.5, expressando-se as taxas de consumo da sacarose e dos monossacarídeos, respectivamente.

$$r_{Sac(s)} = \frac{k'_{Sac}K_{H_2}K_{Sac}C_{H_{2(s)}}C_{Sac(s)}}{\left(l + K_{H_2}C_{H_{2(s)}}\right)}$$
(IV.4)

$$r_{Mo_{(S)}} = \frac{k'_{Mo}K_{H_2}K_{Mo}C_{H_{2(S)}}C_{Mo_{(S)}}}{\left(l + K_{H_2}C_{H_{2(S)}}\right)\left(l + K_{Mo}C_{Mo_{(S)}}\right)}$$
(IV.5)

sendo,  $r_{Sac}$  e  $r_{Mo}$  as taxas das reações catalíticas,  $k'_{Sac}$  e  $k'_{Mo}$  as constantes cinéticas,  $K_{H_2}$  e  $K_{Mo}$  as constantes de equilíbrio de adsorção do hidrogênio e dos monossacarídeos, respectivamente, e  $C_{H_{2(S)}}$  e  $C_{Mo}_{(S)}$  suas concentrações na superfície e  $C_{Sac}_{(S)}$  a concentração da sacarose. Admitindo que a água está presente em excesso e também o hidrogênio presente na reação acessa a fase líquida sob pressão do gás e há forte agitação mecânica, aplica-se ao reator de leito de lama um balanço de massa para os reagentes na fase líquida, agrupando-os em monossacarídeos (Mo) e polióis (Po). Reitera-se a ocorrência de regime cinético-químico do catalisador e recorre-se às taxas de consumo da sacarose e dos monossacarídeos, reduzindo-se a representação do modelo para o seguinte sistema de equações:

$$\frac{dC_{Sac}}{dt} = -k_{Sac}C_{Sac(s)} \tag{IV.6}$$

$$\frac{dC_{Mo}}{dt} = k_{Sac}C_{Sac(s)} - \frac{k_{Mo}C_{Mo(s)}}{\left(l + K_{Mo}C_{Mo(s)}\right)}$$
(IV.7)

$$\frac{dC_{Po}}{dt} = \frac{k_{Po}C_{Po(s)}}{\left(l + K_{Po}C_{Po(s)}\right)}$$
(IV.8)

nas quais tem-se:

$$k_{Sac} = k'_{Sac} K_{H_2} C_{H_2} M_{cat} / V_L \qquad \text{ou} \qquad k_{Sac} = \frac{k'_{Sac} K_{H_2} C_{H_{2(S)}} M_{cat}}{\left(l + K_{H_2} C_{H_{2(S)}}\right) V_L}$$
(IV.9)

$$k_{Mo} = \frac{k'_{Mo} K_{H_2} K_{Mo} C_{H_{2(S)}} M_{cat}}{\left(I + K_{H_2} C_{H_{2(S)}}\right) V_L}$$
(IV.10)

$$t = 0$$
;  $C_{Sac} = C_{Sac}^{0}$ ;  $C_{Mo} = C_{Mo}^{0}$ ;  $C_{Po} = C_{Po}^{0}$  (IV.11)

O método de Runge-Kutta de quarta ordem foi utilizado na solução deste sistema de equações do modelo proposto para estimação dos seus parâmetros, confrontando-se a solução obtida aos dados cinéticos experimentais, associando-se uma otimização através da subrotina Box (Método do Complexo de Box). Nas Figuras IV.13, IV.14 e IV.15 estão confrontados os dados experimentais às curvas teóricas obtidas pelo modelo.



Figura IV.13 - Consumo de sacarose experimental e teórico na temperatura de 413K.



Figura IV.14 – Produção de monossacarídeos experimental e teórica na temperatura de 413K.



Figura IV.15 – Produção de polióis experimental e teórica na temperatura de 413K.

O modelo proposto foi avaliado, confrontando-se as concentrações experimentais quantificadas da sacarose, da glicose, da frutose, do manitol e do sorbitol, com as curvas teóricas geradas, obtendo-se assim as constantes de velocidade ( $k_{Sac}$  e  $k_{Mo}$ ) e de adsorção ( $K_{Mo}$ ) para a reação. Na Tabela IV.3 estão apresentados os valores otimizados das constantes de velocidade de reação e de adsorção para a sacarose e monossacarídeos.

Tabela IV.3 – Constantes de velocidade de reação e de equilíbrio de adsorção para a hidrogenação da sacarose na temperatura de 413K.

	413K
$k_{Sac} (h^{-1})$	1,56±0.13
k <sub>Mo</sub> /mol/g.h)	1,11±0.16
K <sub>Mo</sub> (L/mol)	2,00 ± 0.09

### IV.3 – HIDROGENAÇÃO DA FRUTOSE EM REATOR DE LEITO DE LAMA

Observando-se a formação e conversão dos monossacarídeos durante a hidrólise/hidrogenação da sacarose, complementou-se o desenvolvimento experimental procedendo-se à redução da frutose a sorbitol e manitol com o catalisador de níquel.

A reação de hidrogenação da frutose foi realizada com o objetivo de avaliar parâmetros cinéticos para subsequentes aplicações na modelagem cinética da hidrogenação da sacarose. Os resultados experimentais obtidos do consumo da frutose na reação de hidrogenação nas temperaturas de 393K e 413K estão apresentados na Figura IV.16.

Um cromatograma típico das análises dos meios de reação da hidrogenação da frutose com o catalisador de níquel está representado na Figura AII.2 no Anexo II.





A evolução cinética do processo evidencia a ocorrência de produções de manitol e sorbitol em proporções diferentes nas duas temperaturas praticadas como se pode observar na Figura IV.17. Rendimentos distintos de polióis, variando com a temperatura, podem ser devido a diferentes interações adsortivas para o manitol e o sorbitol, assim como, existência de isomerização do sorbitol em manitol.

De uma maneira geral, comparando-se os processos hidrogenantes da glicose e da frutose com o catalisador de níquel, observa-se maior reatividade da frutose, ao longo das três horas de reação. Inicialmente procura-se atribuir tal comportamento a possíveis distintas interações das funções aldose (glicose) e cetose (frutose) com os sítios ácidos da fase metálica do catalisador. Posteriormente se procura identificar tais efeitos através do mecanismo heterogêneo proposto (Figura IV.5).



Figura IV.17 – Produção de manitol e sorbitol a partir da hidrogenação da frutose em funcão do tempo de reação nas temperaturas de 393K e 413K.

## IV.3.1 - Cinética de hidrogenação da frutose

A hidrogenação da frutose está representada globalmente pela equação química seguinte e com base em mecanismo heterogêneo semelhante ao representado para a glicose, seguindo a mesma lei cinética utilizada para a hidrogenação da glicose, segundo um tratamento do tipo Langmuir-Hinshelwood, tem-se pela Equação IV.4, a taxa de consumo correspondente:

$$H_{2(G)} + FRUTOSE_{(L)} \longrightarrow MANITOL + SORBITOL_{(L)}$$

$$r_{Fru_{(s)}} = \frac{kK_{H_2}K_{Fru}C_{H_{2(s)}}C_{Fru_{(s)}}}{\left(I + K_{H_2}C_{H_{2(s)}}\right)\left(I + K_{Fru}C_{Fru_{(s)}} + K_{Po}C_{Po_{(s)}}\right)}$$
(IV.12)

sendo,  $r_{Fru}$  a taxa de reação catalítica, k a constante cinética,  $K_{H_2}$ ,  $K_{Fru}$ , e  $K_{Po}$  as constantes de equilíbrio de adsorção do hidrogênio, da frutose e dos polióis, respectivamente, e  $C_{H_2(S)}$ ,  $C_{Fru}(S)$  e  $C_{Po}(S)$  suas concentrações na superfície. As curvas teóricas obtidas para o consumo da frutose e produção de polióis confrontadas aos dados experimentais, estão representadas nas Figuras IV. 18 e IV.19.



Figura IV.18 – Comparação da curva teórica obtida pela otimização da reação de hidrogenação da frutose com os dados experimentais de conversão.


Figura IV.19 – Comparação da curva teórica obtida pela otimização da reação de hidrogenação da frutose com os dados experimentais de produção de polióis.

A partir da otimização dos resultados experimentais obtidos pôde-se quantificar as constantes cinética de hidrogenação da frutose, as constantes de equilíbrio de adsorção da frutose e dos monossacarídeos nas temperatura de 393K e 413K. Os resultados encontram-se na Tabela IV.4.

Tabela IV.4 – Constantes cinéticas e constantes de equilíbrio de adsorção para a hidrogenação da frutose a 393K e 413K.

	393K	413K
k <sub>Fru</sub> (mol/g.h)	0,68 ± 0,04	$2,56 \pm 0,07$
K <sub>Fru</sub> (L/mol)	1,61 ± 0,10	1,48 ± 0,04
$K_{Po} \times !O^2$ (L/mol)	6,41 ± 0,41	2,13 ± 0,06

# **CAPÍTULO** V

# PROCESSO CONTÍNUO DE HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA DE SACARÍDEOS

### V - PROCESSO CONTÍNUO DE HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA DE SACARÍDEOS

As valorizações de matérias-primas que contêm teores de carboidratos como celulose, glicose, xilose, etc., através de reações de hidrogenação, hidrogenólise e oxidação, têm sido desenvolvidas em estudos realizados no Laboratório de Processos Catalíticos e são objeto de colaborações entre as equipes da UFPE e do DESQ/FEQ/UNICAMP. O processamento de sacarídeos em sistemas trifásicos do tipo reator de leito gotejante fornece um meio de transposição de processos trifásicos descontínuos hidrogenantes de sacarídeos para processos contínuos. Visa-se a redução de custos e aumento de produtividade desta classe de processo, que é tradicionalmente operado em batelada. Recorrendo-se ao uso de reatores de leito gotejante para reações de hidrogenação de glicose e sacarose, em presença de catalisador de níquel suportado em carvão ativado, foi possível a produção contínua e seletiva de polióis. Prevendo-se a descrição real do funcionamento foram confrontados os resultados experimentais com as previsões de um modelo do tipo pistão pseudo-heterogêneo com dispersão axial para o escoamento da fase líquida.

### V.1 - HIDROGENAÇÃO DA GLICOSE EM REATOR TRIFÁSICO DE LEITO FIXO

#### V.1.1 - Resultados experimentais do processo contínuo de hidrogenação da glicose

O processo reativo contínuo de hidrogenação da glicose em reator de leito gotejante foi submetido a medidas em estado estacionário, as quais foram realizadas após uma hora de operação contínua reativa. Pôde-se comprovar o atingimento do regime permanente de processamento pela análise das amostras na saída do leito que reproduziam o mesmo resultado seguidamente, em termos de concentração do reagente e produto. Uma concentração inicial de 100,00g/L (0,56mol/L) foi utilizada para a solução de glicose com a reação sendo processada por 7 horas. A variação da concentração de glicose, indicando sua conversão, e o aumento do teor de sorbitol sendo produzido durante o processo estão demonstradas nas Figuras V.1 e V.2, onde se pode observar as faixas relativas às condições operacionais aplicadas a cada período de uma hora.



Figura V.1 – Variação da concentração da glicose ao longo do tempo de reação com variação das condições operacionais (T,  $Q_G \in Q_L$ ).  $Q_L$ = 5L/h [(A) 373K,100L/h; (B) 373K,300L/h; (C) 393K,100L/h; (D) 393K,300L/h; (E) 413K, 100L/h; (F) 413K, 300L/h] e  $Q_L$ = 15L/h (G) 413K, 300L/h.



Figura V.2 – Produção de sorbitol durante o processo contínuo de hidrogenação da glicose com variação das condições de operação (T,  $Q_G \in Q_L$ ) ao longo do tempo. [(A) 373K,1001/h; (B) 373K,300L/h; (C) 393K,100L/h; (D) 393K,300L/h; (E) 413K, 100L/h; (F) 413K, 300L/h] e  $Q_L$ = 15L/h (G) 413K, 300L/h.

Nas temperaturas de 373K, 393K e 413K, a vazão da fase líquida de 5L/h foi mantida e a vazão da fase gasosa foi variada de 100L/h para 300L/h, a cada temperatura, o que forneceu resultados de conversão de até 45%, na saída do leito fixo. Na última etapa, as últimas condições foram mantidas, 413K e 300L/h de gás, e a velocidade da fase líquida foi aumentada três vezes. De uma maneira geral, ao longo do leito a conversão aumenta acentuadamente com a temperatura e levemente com a vazão da fase gasosa (Figura V.3).



Figura V.3 – Influência da temperatura e da vazão da fase gasosa na produção de sorbitol no processo contínuo na vazão de 5L/h da fase líquida.

A vazão da fase líquida apresenta influência importante sobre a conversão da glicose, a qual se reduz em decorrência de um menor tempo de contato fluido-catalisador devido a um aumento da vazão do fluido. Este efeito já tinha sido demonstrado por GALLEZOT *et al.* (1998) em experimento semelhante que está citado no Capítulo I, seção I.1.2. Uma redução da conversão da glicose foi verificada quando se aumentou de 5L/h para 15L/h, a alimentação da solução de sacarídeo. Nas condições de 15L/h, 10atm, 413K e 300L/h de vazão da fase gasosa a produção de sorbitol foi reduzida a menos de 5% na saída do leito (Figura V.4), em consequência de um aumento importante no tempo de residência da fase líquida.



Figura V.4 – Influência da vazão da fase líquida na produção de sorbitol em processo contínuo a 413K e 300L/h de vazão da fase gasosa.

Os perfis de conversão da glicose e de produção de sorbitol ao longo do leito estão representados nas Figuras V.5 e V.6. A primeira parte do leito (L<0,2m) constitui-se em uma zona de pré-aquecimento das fases fluidas (T<373K), considerada com pouco processamento reativo. No Anexo III, estão apresentados os resultados experimentais nas Tabelas AIII.8 e AIII.9, para os perfis ao longo do reator nas diferentes condições praticadas de temperatura e vazão da fase gasosa.

Moderadas pressões de operação (10atm) em regime de leito gotejante, justificam os citados resultados, os quais podem evoluir crescentemente para operações a pressões mais elevadas. Nestas condições, incorreu-se em reduzidas solubilidades do hidrogênio na fase líquida.

Longos tempos de processamento contínuo têm conduzido a observações sobre a estabilidade do catalisador. Possível oxidação em contato com o ar, assim como efeitos de lixiviação sofridos pelos catalisadores de níquel, já foram igualmente observados por outros autores (TUREK *et al.*,1983; DÉCHAMP *et al.*,1995). No presente trabalho, durante as 7 horas de processamento contínuo, estes efeitos não se pronunciaram.



Figura V.5 – Perfil de concentração da glicose ao longo do leito nas temperaturas de 373K, 393K e 413K, em 5L/h de vazão da fase líquida e 300L/h de vazão da fase gasosa.



Figura V.6 – Perfil da concentração do sorbitol ao longo do leito nas temperaturas de 373K, 393K e 413K, nas vazões de 5L/h e 300L/h das fases líquida e gasosa, respectivamente.

## V.1.2 – <u>Modelagem do processo de hidrogenação da glicose em reator de leito</u> gotejante

Os reatores catalíticos polifásicos operando continuamente sob condições reativas, apresentam hidrodinâmica e características de transferência de massa complexas. O desenvolvimento de um modelo generalizado para previsões quantitativas de seus comportamentos exige esforço adicional, o qual foi empreendido buscando-se descrever a hidrogenação contínua de sacarídeos. Na presente pesquisa, estabelecidos os parâmetros cinéticos do processo de hidrogenação da glicose em presença do catalisador Ni/C, resultado das experiências realizadas em reator de leito de lama, procurou-se aplicá-los às condições de operação em reator contínuo, estabelecendo-se previsões segundo um modelo em escoamento. Recorreu-se para tal fim à introdução de efeitos dinâmicos segundo a análise dinâmica experimental do reator de leito gotejante que proporcionou a quantificação dos parâmetros hidrodinâmicos e de transferência de massa (Capítulo II e III), inerentes à concepção do modelo.

Adotando-se como primeira proposta um modelo pseudo-heterogêneo (pistão pseudo-heterogêneo com dispersão axial — PHDA) linear, procurou-se descrever o processo reativo, associado aos fenômenos hidrodinâmicos e de transferência de massa no reator de leito gotejante. Formulou-se uma equação de balanço para o componente reagente (glicose) de concentração C na fase líquida percolando o leito de porosidade  $\varepsilon$  na direção z, operando em regime permanente, que assim se apresenta:

$$D_{ax}\frac{dC}{dz^2} - u_L\frac{dC}{dz} - \eta k'C = 0$$
(V.1)

na qual  $D_{ax}$  e  $u_L$  são respectivamente a dispersão axial e a velocidade intersticial da fase líquida. O último termo da Equação V.1 expressa a taxa de reação de hidrogenação supondo-se de pseudo primeira ordem, sendo k', a pseudo-constante de velocidade de reação aparente, a qual se origina da Equação de modelo IV.1, admitidas baixas concentrações de glicose no meio e fraca adsorção do produto sorbitol.

$$k' = \frac{kK_{H_2}K_{Gl}P_{H_2}}{H_{H_2}}\rho_{cat}$$
(V.2)

e  $\eta$  representa o fator de efetividade para reatores de leito gotejante, considerando molhamento parcial do catalisador, dado pela Equação I.28 (SAKORNWIMON e SYLVESTER, 1982):

$$\eta = \frac{f_e / \phi_L [ \operatorname{coth}(3\phi_L / f_e) - (f_e / 3\phi_L) ]}{1 + (\phi_L / Sh_L) [ \operatorname{coth}(3\phi_L / f_e) - (f_e / 3\phi_L) ]}$$
(V.3)

em que  $f_e$  é o fator de molhabilidade,  $\phi_L$  o módulo de Thiele definido no Capítulo IV, e  $Sh_L = Rk_s/3\mathcal{D}$ .

As condições de contorno aplicadas são dadas a seguir:

- considerando a condição de Danckwerts na entrada:

$$z = 0 C_{0^{-}} = C_{0^{+}} - \frac{D_{ax}}{u_{L}} \frac{dC}{dz} (V.4)$$

- supondo concentração fixa após descarga do reator:

$$z = Z \qquad \qquad \frac{dC}{dz} = 0 \tag{V.5}$$

Admite-se a transposição do escoamento pistonado na alimentação do reator ( $C_{\theta-}$ ) para o escoamento dispersivo ( $C_{\theta+}$ ), no reator, interpretação segundo a condição de Danckerts (Equação V.3), já citada no Capítulo III.

Em termos adimensionais, a Equação V.1 torna-se:

$$\frac{1}{Pe}\frac{d^2\theta}{d\delta^2} - \frac{d\theta}{d\delta} - \beta\theta = 0$$
(V.6)

sendo as novas variáveis definidas por:

$$\theta = \frac{C}{C_0} ; \qquad \delta = \frac{z}{Z} ; \qquad Pe = \frac{Zu_L}{D_{ax}} ; \qquad \beta = \frac{k'\eta Z}{u_L}$$
(V.7)

sabendo-se que  $C_0$  é a concentração inicial do reagente e Z é o comprimento do leito catalítico, as condições de contorno adimensionalizadas são dadas por:

$$\delta = 0 \qquad \qquad \Theta_{0^+} = I + \frac{1}{Pe} \frac{d\theta}{d\delta} \qquad (V.8)$$

$$\delta = 1 \qquad \qquad \frac{d\theta}{d\delta} = 0 \tag{V.9}$$

A solução da Equação V.6 foi obtida pelo software Maple VI, e expressa a concentração adimensional da glicose em função do comprimento adimensional.

$$\theta = \frac{1}{\left[1 - \left(\frac{1 - \sqrt{1 + 4\beta/Pe}}{2}\right)\right]} exp\left(\frac{1 - \sqrt{1 + 4\beta/Pe}}{2/Pe}\delta\right)$$
(V.10)

Com o objetivo de identificar um modelo mais representativo dos fenômenos de interação fluido-sólido de adsorção e reação na superfície do catalisador presentes no processo, buscou-se incluir uma taxa de reação segundo um modelo do tipo Langmuir-Hinshelwood, admitindo-se um escoamento axial uniforme com molhamento parcial do leito, obtendo-se o modelo representado por:

$$D_{ax}\frac{dC}{dz^2} - u_L\frac{dC}{dz} - \frac{\eta k'C}{l+KC} = 0$$
(V.11)

Em termos de variáveis adimensionais  $\theta \in \delta$  definidas precedentemente, tem-se:

$$\frac{1}{Pe}\frac{d^2\theta}{d\delta^2} - \frac{d\theta}{d\delta} - \beta \frac{\theta}{1+\kappa\theta} = 0$$
(V.12)

na qual  $\kappa = K.C_0$ , sendo K a constante de equilíbrio de adsorção do reagente e  $C_0$  sua concentração inicial. A solução da equação não-linear recorreu ao método numérico de diferenças finitas, calculando-se concentrações na direção axial em cada filete de líquido, admitindo-se que represente uma média global do escoamento, definindo-se as derivadas como:

$$\frac{d\theta}{d\delta} = \frac{\theta_{j+1} - \theta_j}{\Delta\delta} \qquad \qquad \frac{d^2\theta}{d\delta^2} = \frac{(\theta_{j+1} - \theta_j) - (\theta_j - \theta_{j-1})}{(\Delta\delta)^2}$$
(V.13)

obtém-se a solução representada por:

$$\theta_{j+l} = \frac{\beta P e (\Delta \delta)^2 \theta_j - (l + \kappa \theta_j) \left[ (\Delta \delta P e - 2) \theta_j + \theta_{j-l} \right]}{(l + \kappa \theta_j) (l - \Delta \delta P e)}$$
(V.14)

A partir das condições iniciais, admitindo-se as condições de Danckwerts, tem-se:

$$\delta = 0 \qquad \qquad \theta_{0^+} = l + \frac{l}{Pe} \frac{\theta_j - \theta_{j-l}}{\Delta \delta} \qquad (V.15)$$

O módulo de Thiele e o fator de efetividade para leito gotejante calculado a cada intervalo de posição ao longo do leito se encontra na Tabela AIII.11, no Anexo III, tendo sido confirmados valores de mesma ordem de grandeza de valores obtidos para o modelo de pseudo-primeira ordem.

#### V.1.3 - Comparação dos resultados obtidos com as previsões dos modelos propostos

A partir dos parâmetros de transferência de massa e hidrodinâmicos obtidos na análise dinâmica experimental apresentada no Capítulo III, nas condições praticadas no processo reativo em reator contínuo de leito gotejante situadas no Diagrama de Charpentier (Figura III.2), ou seja, vazão da fase líquida de 5L/h e vazão da fase gasosa de 100L/h e 300L/h, nas temperaturas de 373K, 393K, 413K, foram estimados valores, para os números adimensionais de Sherwood e Peclet e para o fator de molhabilidade ( $f_e$ ) (Equação V.3). Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela V.1, nas duas vazões da fase gasosa.

Tabela V.1 – Parâmetros adimensionais (*Sh*, *Pe e f<sub>e</sub>*) relacionados à transferência de massa, à dispersão axial e ao molhamento parcial adotados para o sistema utilizado.

Vazão da fase gasosa (L/h)	Sh	Pe	fe
100L/h	12,04	3,63	0,38
300L/h	12,40	3,39	0,34

Os parâmetros cinéticos foram quantificados para cada temperatura utilizada, 373K, 393K e 413K, a partir das constantes cinéticas de velocidade de reação avaliadas no Capítulo IV, obtivemos então os resultados apresentados nas Tabela V.2.

Tabela V.2 – Resultados das avaliações dos parâmetros cinéticos utilizados na quantificação do modelo para o reator contínuo ( $Q_G=100L/h$ )

Temperatura	$k'(s^{-1}) \times 10^3$	$\phi_L$	η (100L/h)	η (300L/h)
373K	3,87	1,13	0,28	0,28
373K	5,84	1,52	0,21	0,19
373K	8,35	1,91	0,16	0,15

Observam-se efeitos difusivos importantes, expressos pelos valores do módulo de Thiele e enfatizados pelos correspondentes fatores de efetividade em regime de leito gotejante. Valores de ordem de grandeza semelhante para o fator de efetividade foram obtidos por TUREK *et al.* (1983), de 0,12 a 0,15, em um processo de hidrogenação catalítica de glicose em presença de catalisador de níquel suportado em sílica com partículas de 5mm, em reator de cesto giratório (Capítulo I).

Os resultados experimentais obtidos estão confrontados com as previsões dos modelos pseudo-heterogêneos de primeira ordem e não linear nas Figuras V.7, V.8 e V.9 respectivamente, nas temperaturas de 373K, 393K e 413K, para uma vazão da fase gasosa de 300L/h.



Figura V.7 – Comparação dos resultados experimentais em relação aos comportamentos previstos pelos modelos de 1<sup>ª</sup> ordem e não linear para a hidrogenação catalítica da glicose em reator de leito gotejante ao longo da direção axial operando com T = 373K,  $Q_L = 5L/h$  e  $Q_G = 300L/h$ .



Figura V.8 – Comparação dos resultados experimentais em relação aos comportamentos previstos pelos modelos de 1<sup>ª</sup> ordem e não linear para a hidrogenação catalítica da glicose em reator de leito gotejante ao longo da direção axial operando com T = 393K,  $Q_L = 5L/h$  e  $Q_G = 300L/h$ .



Figura V.9 – Comparação dos resultados experimentais em relação aos comportamentos previstos pelos modelos de 1<sup>ª</sup> ordem e não linear para a hidrogenação catalítica da glicose em reator de leito gotejante ao longo da direção axial operando com T = 413K,  $Q_L = 5L/h$  e  $Q_G = 300L/h$ .

Observa-se que o modelo pseudo-heterogêneo com termo reativo de pseudo-primeira ordem não é muito sensível à mudança de temperatura, os resultados experimentais a 413K, nas duas vazões da fase gasosa se adequam razoavelmente às previsões do modelo, no entanto em temperaturas mais baixas vai ocorrendo um distanciamento entre o modelo e os resultados experimentais o que leva a crer que seria necessário a consideração de outros fatores que sofressem influência da temperatura no modelo. O modelo pseudo-heterogêneo com termo reativo segundo Langmuir-Hinshelwood que considera adsorção e reação do reagente, na superfície do catalisador representa melhor o comportamento experimentalmente verificado do processo reativo de hidrogenação da glicose em presença do catalisador de níquel suportado em carvão ativado.

Comparando-se os resultados do processamento contínuo da reação de hidrogenação da glicose com aqueles obtidos no reator de leito de lama pode-se observar que após 3 horas de reação na operação descontínua, obteve-se 488mmol de sorbitol, tendo sido processados 500mL de solução de concentração inicial de 555mmol/L de glicose na temperatura de 413K e pressão de 24atm em presença de 10g de catalisador. Na operação contínua em reator de leito gotejante, processou-se uma solução de mesma concentração inicial em presença de 800g de catalisador, na mesma temperatura e com pressão de 10atm, menor que a praticada no reator de leito de lama, decorrido o mesmo tempo de reação, 3 horas, tendo-se obtido um acumulado de 3.547mmol de sorbitol, trabalhando-se com uma vazão de 5L/h da fase líquida. No processo descontínuo, após cada batelada o catalisador precisa ser separado do meio reacional por filtração, lavagem e secagem ocasionando uma perda em torno de 10% da massa total e sendo necessária a sua reativação para uso posterior. No processamento contínuo em leito fixo pode-se operar durante muitas horas seguidamente e não há necessidade de se paração do catalisador.

## V.2 HIDRÓLISE/HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA DA SACAROSE EM PROCESSO CONTÍNUO

A sacarose, dissacarídeo mais abundante na natureza pode ser matéria-prima para muitos produtos de aplicações diversas na indústria química, sendo por esta razão o dissacarídeo selecionado para ser processado continuamente em reator de leito gotejante, nas mesmas condições praticadas com a glicose. Partindo-se de uma solução de sacarose com concentração inicial de 100,00g/L (555mmol/L), operou-se o reator contínuo na vazão de 5L/h da fase líquida e 100L/h de vazão da fase gasosa nas temperaturas de 373K, 393K e 413K e 10atm por 3 horas. Amostras da fase líquida foram retiradas a intervalos de 15min, sendo imediatamente analisadas por cromatografia líquida de alta eficiência na saída e ao longo do leito. A Figura V.10 apresenta os resultados experimentais obtidos da conversão da sacarose na temperatura de 413K.



Figura V.10 – Perfil de concentração da sacarose, dos monossacarídeos e dos polióis ao longo do leito na temperatura de 413K, em 5L/h de vazão da fase líquida e 300L/h de vazão da fase gasosa.

Não foi registrada qualquer reação a 373K e uma conversão insignificante a 393K, efeitos já observados quando das avaliações em reator de leito de lama. Observam-se conversões da sacarose e produções crescentes dos monossacarídeos glicose e frutose e dos polióis sorbitol e manitol, ao longo do leito catalítico. Na saída do leito de 0,80m operou-se continuamente em regime estacionário obtendo-se conversões de sacarose de 40% e produções 32,76g/L de monossacarídeos e 7,28g/L de polióis, a 413K, 10atm, 5L/h da fase líquida e 100L/h da fase gasosa.

Baseando-se nos modelos cinéticos heterogêneos propostos pela avaliação cinética no Capítulo IV, concebeu-se um modelo pseudo-heterogêneo descrito pelo seguinte sistema de equações, representando a modelagem do processo de hidrólise/hidrogenação da sacarose em reator contínuo:

$$D_{ax} \frac{d^2 C_{Sac}}{dz^2} - u_L \frac{dC_{Sac}}{dz} - \eta_S k' C_{Sac} = 0$$
(V.16)

$$D_{ax} \frac{d^2 C_{Mo}}{dz^2} - u \frac{dC_{Mo}}{dz} + \eta_M \left( k' C_{Sac} - \frac{k'' C_{Mo}}{l + \kappa C_{Mo}} \right) = 0$$
(V.17)

$$D_{ax} \frac{d^2 C_{Po}}{dz^2} - u \frac{dC_{Po}}{dz} + \eta_P \frac{k'' C_{Mo}}{l + \kappa C_{Mo}} = 0$$
(V.18)

sendo  $C_{Sac}$ ,  $C_{Mo}$  e  $C_{Po}$  as concentrações da sacarose, dos monossacarídeos e dos polióis ao longo do leito de comprimento z e  $\eta_S$ ,  $\eta_M$  e  $\eta_P$  os seus respectivos fatores de efetividade.

As condições de contorno correspondentes estão assim formuladas:

$$z = 0 C_{Sac0^{-}} = C_{Sac0^{+}} - \frac{D_{ax}}{u_L} \frac{dC_{Sac}}{dz} (V.19)$$

$$C_{Mo} = C_{Mo_0} \qquad \qquad C_{Po} = C_{Po_0}$$

$$z = Z \qquad \qquad \frac{dC_{Sac}}{dz} = 0 \tag{V.20}$$

Utilizando o método de diferenças finitas para resolução das equações não lineares do sistema, considerou-se, no regime de leito gotejante praticado, a fase gasosa como fase contínua e a fase líquida escoando com molhamento parcial do leito e admitindo fluxos em forma de filmes líquidos distribuídos uniformemente na secção transversal do reator. Assim, na direção axial, tem-se uma evolução na fase líquida, idêntica para cada filme líquido, na qual se varia de posição em j de modo que j = 0,1,2,...,n, ao longo do leito fixo do reator com as concentrações dos componentes variando como C<sub>Sacj</sub> (j = 0,1,...,j+1), C<sub>Moj</sub>

$$(j = 0,1,...,j+1)$$
 e  $C_{Po_j}$   $(j = 0,1,...,j+1)$ . Aplicando-se as diferenças  $\frac{dC}{dz} = \frac{C_{j+1} - C_j}{\Delta z}$  e

 $\frac{d^2C}{dz^2} = \frac{(C_{j+1} - C_j) - (C_j - C_{j-1})}{(\Delta z)^2}$  sobre as equações do modelo, expressa-se as

concentrações dos componentes:

$$C_{Sac_{j+1}} = \frac{(2-\lambda+\gamma)C_{Sac_j} - C_{Sac_{j-1}}}{1-\lambda}$$
(V.21)

$$C_{Mo_{j+1}} = \frac{1}{1-\lambda} \left\{ \left[ ((2-\lambda)) + \frac{k'' \gamma}{1+K_{Mo}C_{Mo_j}} \right] C_{Mo_j} - C_{Mo_{j-1}} - \gamma k' C_{S_j} \right\}$$
(V.22)

$$C_{Po_{j+1}} = \frac{\left(1 + K_{Mo}C_{Mo_{j}}\right)\left(2 - \lambda\right)C_{Po_{j}} - C_{Po_{j-1}}\right] - \gamma C_{Mo_{j}}}{\left(1 + K_{Mo}C_{Mo_{j}}\right)\left(1 - \lambda\right)}$$
(V.23)

As condições de contorno escritas segundo a nova metodologia de solução são:

$$z = 0 \quad ; \qquad C_{Sac_{j-1}} = C_{Sac_{0}} \quad ; \qquad C_{Sac_{j}} = C_{Sac_{0}} + \frac{D_{ax} \left(C_{Sac_{j}} - C_{Sac_{j-1}}\right)}{u_{L} \quad \Delta z}$$
(V.24)  
$$C_{Mo_{j-1}} = C_{Po_{j-1}} = 0 \quad ; \quad C_{Mo_{j}} = C_{Mo_{0}} \quad ; \quad C_{Po_{j}} = C_{Po_{0}}$$

As soluções obtidas foram confrontadas com os resultados experimentais e estão apresentadas nas Figuras V.11, V.12 e V.13.



Figura V.11 – Comparação dos resultados experimentais do consumo da sacarose em relação ao comportamento previsto pelo modelo pseudo-heterogêneo para a hidrólise/hidrogenação catalítica em reator de leito gotejante ao longo da direção axial operando com  $Q_L = 5L/h$ ,  $Q_G = 100L/h$ , T = 413K.



Figura V.12 – Comparação dos resultados experimentais da evolução da concentração dos monossacarídeos em relação ao comportamento previsto pelo modelo para a hidrólise/hidrogenação catalítica em reator de leito gotejante ao longo da direção axial operando com  $Q_L = 5L/h$ ,  $Q_G = 100L/h$ , T= 413K.



Figura V.13 – Comparação dos resultados experimentais da evolução da concentração de polióis em relação ao comportamento previsto pelo modelo para a hidrólise/hidrogenação catalítica em reator de leito gotejante ao longo da direção axial operando com  $Q_L$ = 5L/h,  $Q_G$ =100L/h, T=413K.

Representando os diagramas de seletividades em forma de diagramas ternários e de barra, é possível mostrar a evolução das seletividades em monossacarídeos e polióis em função do tempo para a operação em reator descontínuo (Figura V.14) e em função da posição ao longo do leito para o reator de leito gotejante (Figura V.15).



Figura V.14 – Seletividades em monossacarídeos e polióis na hidrogenação catalítica da sacarose em reator de leito de lama em função do tempo de operação. Cat. Ni/C; T = 413K; P = 24atm.



Figura V.15 – Seletividades em monossacarídeos e polióis na hidrogenação catalítica da sacarose em reator de leito gotejante em função do comprimento do leito. Cat. Ni/C; T = 413K; P = 10atm;  $Q_L = 5L/h$ ;  $Q_G = 100L/h$ .

# **CAPÍTULO VI**

# **CONCLUSÕES E SUGESTÕES**

### VI - CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Conduzida no contexto da linha de processos catalíticos, a presente pesquisa recorreu à metodologia da engenharia da reação química no sentido de realizar o desenvolvimento do processo de hidrogenação de sacarídeos em operação contínua tendo em vista a produção de polióis.

Processos catalíticos trifásicos, tradicionalmente operados em bateladas, restritos a produções em menores escalas, passam a ter, a partir dos resultados obtidos, opção real de operação contínua, devendo constituir ponto de partida para produções industriais de especialidades químicas em maior escala.

Na direção da obtenção de condições adequadas para se processar a hidrogenação catalítica de sacarídeos em operação contínua em um reator de leito gotejante, recorreu-se às avaliações experimentais químicas e físicas inerentes às reações e ao processo catalítico sob regime de escoamento. Para cumprimento destas metas, procedeu-se ao estudo cinético prévio da reação em reator de leito de lama descontínuo e à análise dinâmica experimental em reator contínuo, via técnica de distribuição de tempos de residência. Prevendo-se o processamento de dissacarídeos em reator contínuo procedeu-se, igualmente à avaliação cinética da hidrogenação da sacarose, nas condições praticadas para a glicose.

Resultante das avaliações cinéticas em reator trifásico de leito de lama é possível ressaltar as seguintes conclusões:

- em presença de um catalisador de níquel, preparado em laboratório com 14,75% em peso suportado sobre carvão ativado, concretizou-se o processamento de soluções de glicose de concentração 100,00g/L, fazendo-se contato de 10,00g do sólido com 500ml da fase líquida, durante 3horas, em temperaturas de 373K, 393K e 413K, sob pressões de 24atm;

deste processamento obteve-se produção seletiva de sorbitol, atingindo-se 85%
de rendimento neste poliol, a 413K, 24atm, após 3 horas de operação do reator;

- o comportamento cinético-reativo do processo de hidrogenação da glicose com catalisador de níquel, pôde ser representado por um modelo cinético heterogêneo do tipo Langmuir-Hinshelwood, com base em uma proposta elaborada de mecanismo, garantida as condições experimentais de regime cinético-químico de funcionamento do sistema catalítico;

- os parâmetros cinéticos e de adsorção, adotados pelo modelo proposto, foram quantificados com precisão sob erros inferiores a 10%, quando do ajuste da proposta aos dados experimentais, significando os seguintes valores: sob pressão de 24atm, entre 373K e 413K, constantes cinéticas  $k_{Gli} = 0,31$ mol/L.h a 1,24 mol/L.h; constantes de equilíbrio de adsorção da glicose  $K_{Gli} = 2,41$  a 1,88L/mol; constantes de equilíbrio de adsorção do sorbitol  $K_{Sor} = 7,06 \times 10^{-2}$ L/mol a 5,56 x  $10^{-2}$ L/mol;

- com base nas quantificações dos parâmetros cinéticos e de adsorção, parâmetros energéticos envolvidos nas etapas de interação na superfície do catalisador, assumiram as seguintes ordens de grandeza: 37,37kJ/mol de energia de ativação para a reação de hidrogenação da glicose; 6,75kJ/mol para o calor de adsorção da glicose e 97,05kJ/mol para o calor de adsorção do sorbitol.

- nas condições praticadas para a glicose (373K a 413K, 24atm) em presença de Ni(14,75%)/C, a sacarose foi processada por hidrogenação produzindo os monossacarídeos glicose e frutose e os polióis sorbitol e manitol, atingindo-se rendimento em sorbitol de 52%, a 413K, após 3 horas de reação;

um modelo cinético heterogêneo, considerando etapas de hidrólise da sacarose
e hidrogenação dos monossacarídeos foi capaz de descrever com relativa precisão
(erro<10%) o comportamento do processo;</li>

- o modelo concebido de etapas consecutivas forneceu, segundo adequação aos resultados experimentais, os valores ajustados das constantes cinéticas e de equilíbrio de adsorção: constante cinética de consumo da sacarose  $k_{Sac} = 1,56h^{-1}$ , constante cinética de consumo dos monossacarídeos  $k_{Mo} = 1,11$  mol/g.h e constante de equilíbrio de adsorção dos monossacarídeos  $K_{Gli} = 2,00L/mol$ .

Prevendo-se a necessidade de operações contínuas para o processamento catalítico trifásico da hidrogenação de sacarídeos, foram estabelecidas condições hidrodinâmicas compatíveis com o funcionamento do reator de leito fixo sob escoamento bifásico gás-líquido, atingindo-se o regime de leito gotejante. Tendo-se operado com hidrogênio (100L/h - 300L/h), fase aquosa (5L/h - 15L/h) e leito fixo de carvão ativado (749,50g), aplicou-se a técnica dinâmica de estímulo e resposta quantificando-se a distribuição de tempos de residência (DTR) do sistema, através de medidas de condutivimetria. Procedendo-se à avaliação dinâmica do sistema, segundo os resultados das DTRs obtidas, conclui-se que:

 o leito fixo de carvão ativado, sob escoamento bifásico gás-líquido, em regime de leito gotejante, introduziu perturbações dinâmicas sobre a concentração de traçadores solúveis alimentados na entrada do leito;

- as perturbações observadas sofreram influência significante sob variação da vazão da fase líquida e irrelevantes efeitos quando da mudança da vazão da fase gasosa;

- com base nas evidências experimentais foi formulado um modelo transiente heterogêneo envolvendo dispersão axial e interação adsortiva líquido-sólido, o qual forneceu uma função de transferência do sistema (G(s)) relativa ao comportamento da fase líquida, contendo parâmetros representativos da dispersão axial ( $D_{ax}$ ), molhabilidade parcial do leito ( $f_e$ ), transferência de massa líquido-sólido ( $k_s$ ), adsorção líquido-sólido ( $K_A$ ), retenção líquida ( $h_L$ );

- nas condições praticadas, segundo a adequação da função de transferência do sistema (G(s)) às medidas dinâmicas de DTR foram determinados: fator de molhabilidade  $f_e = 0,34 \text{ a } 0,56$ ; retenção líquida  $h_L = 0,16 \text{ a } 0,25$ ; dispersão axial  $D_{ax} = 3,77 \times 10^{-4} \text{m}^2/\text{s}$  a  $2,42 \times 10^{-4} \text{m}^2/\text{s}$ .

Concretizadas as condições químicas de funcionamento do processo catalítico de hidrogenação de sacarídeos, segundo a atividade do catalisador e condições operacionais em sistema descontínuo, e verificadas possibilidades físicas de operação de um sistema contínuo com leito fixo sob escoamento bifásico, empreendeu-se a transposição do processo. Da operação sob condições reativas em reator de leito de lama passou-se à

operação em reator contínuo de leito gotejante. No processamento contínuo de até 7 horas de operação foram reproduzidas as conversões da glicose e pôde-se aplicar a experiência adquirida à transformação do dissacarídeo sacarose. Avaliações experimentais e previsões refletidas através de modelagem do processo permitiram o estabelecimento das seguintes conclusões:

- a hidrogenação de soluções aquosas de glicose (100,00g/L) pôde ser processada em reator de leito gotejante, operando com vazão da fase líquida de 5L/h a 15L/h, da fase gasosa de 100L/h a 300L/h, com massa de catalisador de 800,00g, em temperaturas de 373K a 413K, sob pressão de hidrogênio de 10atm;

- nas condições praticadas atinge-se até 44% de conversão da glicose com produção de 49,95g/L de sorbitol, na saída do reator;

- os efeitos ressaltados para a reação modelo de hidrogenação da glicose foram confirmados quando do processamento contínuo da hidrogenação da sacarose, observando-se produções consecutivas de monossacarídeos (glicose e frutose) e polióis (sorbitol e manitol), atingindo-se rendimentos em sorbitol de 15% a 413K e 10 atm, durante 3 horas de regime estacionário;

- os comportamentos dos processos contínuos de hidrogenação da glicose e da sacarose são descritos por modelos pseudo-heterogêneos com dispersão axial, com molhamento parcial do leito catalítico e segundo leis cinéticas do tipo Langmuir-Hinshelwood previamente concebidas por avaliações em reator de leito de lama, associadas aos parâmetros obtidos a partir da avaliação experimental;

- o modelo consegue realizar previsões do comportamento praticado experimentalmente com precisão média da ordem de 7,40%.

Ciente da importância dos processos contínuos, e também de suas complexidades, particularmente dos processos trifásicos, sugerimos:

- possibilitar que o reator de leito gotejante venha a ser operado em mais de um regime, destacando uma avaliação em regime pulsante, bastante utilizado industrialmente;

- viabilizar operações com tempos de residência da fase líquida o maior possível, mantendo o regime de leito gotejante e garantindo maiores conversões finais do reagente, não comprometendo a seletividade em polióis;

introduzir teores baixos de rutênio ou outro metal ativo para hidrogenação,
para que a atividade do catalisador de níquel possa ser aumentada, mantendo o baixo custo de sua utilização;

- processar em reator contínuo outras reações com sacarídeos (hidrogenação, oxidação) com potencial para gerar produtos de maior valor agregado;

- empreender aplicações inovadoras de reatores de leito gotejante multitubulares, prevendo aumentos maiores de produção de especialidades químicas;

- proceder à avaliação energética do processo contínuo, quantificando e otimizando os efeitos das operações isotérmicas.



### **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

ABBADI, A. e BEKKUM, H. Effect of pH in the Pt-catalyzed oxidation of D-glucose to D-gluconic acid. *Journal of Molecular Catalysis. A: Chemical*, v. 97, p.111-118, 1995.

ABREU, CÉSAR AUGUSTO MORAES Hydrogénolyse sur cataliseurs a base de ruthénium de solutions et de suspensions de mono, di et polysaccharides, application à la valorisation de la pulpe de betterave déshidratée. Compiègne, France: Université de Technologie de Compiègne. Tese (Doutorado), 1985.

ACHWAL, S. K. e STEPANEK, J. B. Residence time distribution in a liquid flowing cocurrently with a gas through a packed bed. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v.57, p.409-415, 1979.

ALBAL, R. S., SHAH, Y. T., SHUMPE, A. e CARR, N. L. Mass transfer in multiphase agitated contactors. *The Chemical Engineering Journal*, v.27, p.61-80, 1983.

AL-DAHHAN, M. H. e DUDUKOVIC, M. P. Pressure drop and liquid holdup in high pressure trickle-bed reactors. *Chemical Engineering Science*, v.49, n.24B, p.5681, 1994.

AL-DAHHAN, M. H.; LARACHI, F.; DUDUKOVIC, M. P. e LAURENT, A. Highpressure trickle-bed reactors: a review. *Industrial Engineering Chemical Research*, v.36, n.8, p.3292-3314, 1997.

ATTOU, A., BOYER, C. e FERSCHNEIDER, G. Modeling of hydrodynamics of the cocurrent gas-liquid trickle flow through a trickle-bed reactor. *Chemical Engineering Science*, v.54, p.785-802, 1999.

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

BARTOS, T. M. e SATTERFIELD, C. N. Effects of finely divided solids on mass transfer between a gas and an organic liquid. *AIChE Journal*, v.32, n.5, p.773-781, 1986.

BEAUDRY, E. G., DUDUKOVIC, M. P. e MILLS, P. L. Trickle-bed reactors: liquid diffusional effects in a gas-limited reaction. *AIChE Journal*, v.33, n.9, p.1435-1447, 1987.

BOBLETER, O., SCHWALD, W., CONCIN, R. e BINDER, H. Hydrolysis of cellobiose in dilute sulfuric acid and under hydrothermal conditions. *Journal of Carbohydrate Chemistry*, v.5, p.387-399, 1986.

BOX, M. J. A. New method of constrained optmization and comparison with other methods. *Computer Journal*, v.8, p.42-52, 1965.

BRAHME, P. H., PAI, M. U. e NARSIMHAN, G. Catalytic reduction of D-glucose to D-sorbitol in aqueous medium. *British Chemical Engineering*, v.9, n.10, p.684-687, 1964.

BRAUER, H. Chemical Engineering Technology, v.29, p.785, 1957.

BURGHARDT, A. e SMITH, J. M. Dynamic response of a single catalyst pellet. *Chemical Engineering Science*, v.34, p.267-273, 1979.

BURGHARDT, A., BARTELMUS, G., JAROSZYNSKY, M. e KOLODZIEJ, A. Hydrodynamics and mass transfer in a three-phase fixed-bed reactor with cocurrent gasliquid downflow. *The Chemical Engineering Journal*, v.58, p.83-99, 1995. CALDERBANK, P. H. Physical rate processes in industrial fermentation. I: the interfacial area in gas-liquid contacting with mechanical agitation. *Trans. Institute Chemical Engineering*, v. 36, p.443, 1958.

CÂNDIDO, PAULO ANDRE. Análise dinâmica experimental e modelagem dos processos hidrodinâmicos e de interação líquido-sólido em reator trifásico de leito gotejante. Natal: Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 1994. 200p. Dissertação (Mestrado).

CHANG, N. S., SALVADOR, A., HOLTZAPPLE, M. T. e DAVISON, R. R. Kinetic studies of ketone hydrogenation over Raney nickel catalyst. *Chemical Engineering Science*, v.55, p.5721-5732, 2000.

CHARPENTIER, J. C. e FAVIER, M. Some liquid holdup experimental data in trickle-bed reactors for foaming and nonfoaming hydrocarbons. *AIChE Journal*, v.21, p.1213, 1975.

CHARPENTIER, J. C., BAKOS, M. e LE GOFF, P. Proc. 2<sup>nd</sup>Congr. on Applications of Physical Chemistry, Veszprem, p.31-47, 1971.

CHIN, D. e KING, C. J. Adsorption of glycols, sugars and related multiple-OH compounds onto activated carbons. 1. Adsorption mechanisms. *Industrial Engineering Chemical Research*, v. 38, p.3738-3745, 1999.

CHOU, T. S., WORLEY, F. L. e LUSS, D. Local particle-liquid mass transfer fluctuations in mixed phase cocurrent downflow through a fixed bed in the pulsing regime *Industrial Engineering Chemical Fundamentals*, v. 18, p.279, 1979.

CLARK, I. T. Hydrogenolysis of sorbito1. Industrial and Engineering Chemistry, v.50, n.8, p.1125-1126, 1958.

COLOMBO, A. J., BALDI, G. e SICARDI, S. Liquid-solid contacting efectiveness in trickle-bed reactors. *Chemical Engineering Science*, v.31, p.1101–1108, 1976.

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

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

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

DELAUNAY, C., STORCK, A., LAURENT, A. e CHARPENTIER, J. C. International Chemical Engineering, v.22, p.244, 1982.

DEMETRIS, T. e PAPAYANNAKOS, N. Axial dispersion and hold up in a brench-scale trickle-bed reactor at operating conditions. *Chemical Engineering Science*, v.49, n.4, p.523-529, 1994.

DESCOTES, G. Carbohydrates as organic materials, v.II, VCH, Weinheim. 1993.

DONATI, G. e PALUDETTO, R. Batch and semibatch catalytic reactors (from theory to practice). *Catalysis Today*, v.52, p.183-195, 1999.

DORAISWAMY, L. K. e BRAHME, P. H. Modelling of a slurry reaction. Hydrogenation of glucose on Raney nickel. *Industrial Engineering Chemical Research*, v.15, p.130-137, 1976.

DUDUKOVIC, M. P. e MILLS, P. L. Contacting and hydrodynamics in trickle-bed reactors, Ed. N. P. Cheremisinoff, 1986. Cap. 32: Encyclopedia of Fluid Mechanics, p.969, Gulf pub. Co., Houston, TX, U.S.A.

ERGUN, S. Fluid flow through packed columns. Chemical Engineering Progress, v.48, p.89, 1958.

FOGLER, H. S. *Elements of Chemical Reaction Engineering*. New Jersey, U.S.A. Prentice-Hall International Editions, 1992, .

FUKUSHIMA, S. e KUSAKA, K. Interfacial area boundary of hydrodynamic flow region in packed column with cocurrent downward flow. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, v.10, n.6, p.461-467, 1977.

FUNK, G. A., HAROLD, M. P. e NG, K. M. A novel model for reaction in trickle-beds with flow maldistribution. *Industrial Engineering Chemical Research*, v.29, p.733-748, 1990.

GALLEZOT, P., NICOLAUS, N., FLÈCHE, G., FUERTES, P. e PERRARD, A. Glucose hydrogenation on ruthenium catalysts in a trickle-bed reactor. *Journal of Catalysis*, v.180, p.1-5, 1998.

GEANKOPLIS, C. J. Transport Process and Unit Operation. Prentice Hall PTR, 3<sup>ª</sup> ed. 1993.

GIANETTO, A., BALDI, G. e SPECCHIA, V. Absorption in packed towers with concurrent high velocity flows. I – interfacial areas. *Quaderni dell Ingegnere Chimico Italiano*, v.6, p.125, 1970.

GOTO, S. e SMITH, J. M. Trickle-bed reactor performance. Part I - Holdup and mass transfer effects. *AIChE Journal*, v.21, p. **706**, 1975.

HERSKOWITZ, M. e SMITH, J. M. Liquid distribution in trickle-bed reactors. Part I: flow measurements. *AIChE Journal*, v.24, n.3, p.439-454, 1978.

HERSKOWITZ, M.; CARBONELL, R. G. e SMITH, J. M. Effectiveness factors and mass transfer in trickle-bed reactors. *AIChE Journal*, v.25, n.2, p.272-283, 1979.

HIROSE, T., MORI, Y. e SATO, Y. Liquid-to-particle mass transfer in fixed bed reactor with cocurrent gas-liquid downflow. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, v.9, p.206, 1976.

HOFMANN, H. Chemical Engineering Science, v.14, p.193, 1961.

HOOGENDORN, C. J. e LIPS, J. Axial mixing of liquid in gas-liquid flow through packed beds. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, p.125-131, 1965.

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

ILIUTA, I., LARACHI, F. e GRANDJEAN, B. P. A. Residence time, mass transfer and back-mixing of the liquid in trickle flow reactors containing porous particles. *Chemical Engineering Science*, v.54, p.4099-4109, 1999.

ILIUTA, I., THYRION, F. C., BOLLE, L. e GIOT, M. Comparison of hydrodynamic parameters for countercorrent and cocurrent flow through packed beds. *Chemical Engineering Technology*, v.20, p.171-181, 1997b.

JADHAV, S. V. e PANGARKAR, V. G. Particle-liquid mass transfer in three phase sparged reactors: scale-up effects. *Chemical Engineering Science*, v.46, p.919,927, 1991.

JIANG, Y., KHADILKAR, M. R., AL-DAHHAN, M. H. e DUDUKOVIC, M. P. Two-phase flow distribution in 2D trickle-bed reactors. *Chemical Engineering Science*, v.54, n.13-14, p.2409-2419, 1999.

JOSHI, J. B. e SHARMA, M. M. Mass transfer and hydrodynamic characteristics of gas inducing type of agitated contactors. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v.55, p.683-695, 1977.

KORSTEN, H. e HOFFMANN, U. Three-phase reactor model for hydrotreating in pilot trickle-bed reactors. *AIChE Journal*, v. 42, n.5, p.1350-1360, 1996.

KUSHALKAR, K. B. e PANGARKAR, V. G. Particle-liquid mass transfer in three-phase mechanically agitated contactors. *Industrial Engineering & Chemistry Research*, v.33, p.1817-1820, 1994.

KUSHALKAR, K. B. e PANGARKAR, V. G. Particle-liquid mass transfer in three-phase mechanically agitated contactors: power law fluids. *Industrial Engineering & Chemistry Research*, v.34, p.2485-2492, 1995.

LARACHI, F., LAURENT, A., WILD, G. e MIDOUX, N. Pressure effect on gas-liquid interfacial areas in cocurrent trickle-flow reactor. *Chemical Engineering Science*, v.47, p.2325, 1992.

LARACHI, F., MIDOUX, N. e LAURENT, A. Hydrodynamic study of a pressure trickle-bed reactor, liquid saturation, single phase and two-phase pressure drop. In 2<sup>nd</sup> INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON HIGH PRESSURE CHEM. ENGINEERING, Frankfurt, Germany, p.441, 1990.

LARA-MÁRQUEZ, A., LARACHI, F., WILD, G. e LAURENT, A. Mass transfer characteristics of fixed beds with cocurrent upflow and downflow. A special reference to the effect of pressure. *Chemical Engineering Science*, v. 47, p. 3485-3492, 1992.

LATIFI, M. A., NADERIFAR, A. e MIDOUX, N. Experimental investigation of the liquid/solid mass transfer at the wall of trickle-bed reactor - influence of Schmidt number. *Chemical Engineering Science*, v.52, n.21-22, p.4005-4011, 1997.

LEVENSPIEL, O. Engenharia das Reações Químicas. v.2, Ed. Edgard Blucher Ltda., 1974.

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

LIMA FILHO, NELSON MEDEIROS Hydrogenolyse catalytique d'amidon de maïs en reacteur gaz-liquide-solide mecaniquement agite. Nancy, France: Université Henri Poincare, 1996 183p. Tese (Doutorado).

LOCKHART, R. W. e MARTINELLI, R. C. Proposed correlation of data for isothermal two-phase, two components flow in pipes. *Chemical Engineering Science*, v.45, p.39-48, 1949.

MIDOUX, N., FAVIER, M. e CHARPENTIER, J. C. Flow pattern, pressure drop, an liquid holdup data in gas-liquid downflow packed bed with foaming and nonfoaming hydrocarbons. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, v.9, p.350, 1976.

MIDOUX, N., MORSI, B. I., PURWASASMITA, M., LAURENT, A. e CHARPENTIER, J. C. Chemical Engineering Science, v. 39, p.781, 1984.
MILLS, P. L. e DUDUKOVIC, M. P. Evaluation of liquid-solid contacting in trickle-bed reactors by tracer methods. *AIChE Journal*, v.27, n.6, p.893, 1981.

MORITA, S. e SMITH, J. M. Industrial Engineering Chemical Fundamentals, v.17, p.113, 1978.

MORSI, B. I., MIDOUX, N. e CHARPENTIER, J. C. Flow patterns and some holdup experimental data in trickle-bed reactors for foaming, nonfoaming, and viscous organic liquids. *AIChE Journal*, v.24, n.2, p.357-360, 1978.

PAWELEC, B., MARISCAL, R., FIERRO, J. L. G., GREENWOOD, A. e VASUDEVAN, P.T. Carbon-supported tungsten and nickel catalysts for hydrodesulfurization and hydrogenation reactions. *Applied Catalysis A: General*, v. 206, p. 295-307, 2001.

PERRY, R. H. Perry's Chemical Engineers' Handbook, 3<sup>ª</sup> ed. McGraw-Hill, New York, USA. 1980.

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

QUENEAU, Y., DESCOTES, G., GAGNAIRE, J. e BENACHOUR, M. Aspects de cinetique heterogene de la reaction d'étherification du saccharose en milieu émulsifie. Rapport d'actvite – Le projet CAPES/COFECUB – Chimie glycoheterocyclique et sucrochimie. 1999.

RAJASHEKHARAM, M. V., JAGANATHAN, R. e CHAUDHARI, V. A trickle-bed reactor model for hydrogenation of 2,4 dinitrotoluene: experimental verification. *Chemical Engineering Science*, v.53, n.4, p.787-805, 1998.

RAMACHANDRAN, P. A. e CHAUDHARI, R. B. *Three phase catalytic reactors*, Gordon and Breach, New York, U.S.A, 1983. Chap. 7: Trickle-bed reactors, p.

RAMACHANDRAN, P. A. e SMITH, J. M. Dynamic behavior of trickle-bed reactors. *Chemical Engineering Science*, v.34, p.75-91, 1979.

RAO, V. G. e DRINKENBURG, A. A. H. Solid-liquid mass transfer in packed beds with concurrent gas-liquid downflow. *AIChE Journal*, v.31, p.1059-1067, 1985.

RAO, V. G., ANANTH, M. S. e VARMA, Y. B. G. Hydrodynamics of two-phase current downflow through packed beds. *AIChE Journal*, v.29, p.467-483, 1983.

REINECKE, N. e MEWES, D. Investigation of two-phase flow in trickle-bed reactor using capacitance tomography. *Chemical Engineering Science*, v.52, n.13, p.2111-2127, 1997.

REINECKE, N. PETRITSCH, G. SCHIMITZ, D. e MEWES, D. Tomographic measurement techniques-visualization of multiphase flows. *Chemical Engineering Technology*, v.21, p.7, 1998.

RUETHER, J. A., YANG, C. S. e HAYDUK, W. particle mass transfer during cocurrent downward gas-liquid flow in packed beds. *Industrial Engineering Chemical Process* Research and Development, v.19, p.103, 1980.

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

SATO, Y., HIROSE, T., TAKAHASHI, F., TODA, M. e HASHIGUCHI, J. Flow pattern of cocurrent gas-liquid downflow in packed reactor. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, v.6, p.315, 1973.

SATTERFIELD, C. N., VAN EEK, M. W. e BLISS, G. S. Liquid-solid mass transfer in packed bed with downward cocurrent gas-liquid flow. *AIChE Journal*, v.24, p.709, 1978.

SCHIWECK, H., RAPP, K. e VOGEL, M. Utilization of sucrose as an industrial bulk chemical state of the art and future implications. *Chemistry and Industry*, p.228-234, 1988.

SCHÜLTER, V. e DECKWER, W. D. Gas-liquid mass transfer in stirred vessels. *Chemical Engineering Science*, v.47, n.9-11, p.2357-2362, 1992.

SILVA, I. M. F. S. A utilização do carvão activado como suporte e como catalisador. 10<sup>e</sup> Congresso Brasileiro de Catálise, Salvador, Brasil, 1999.

SILVA, L. M. S., ÓRFÃO, J. J. M. e FIGUEIREDO, J. L. Formation of two phases in the preparation of activated carbon-supported nickel catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 209, n.1-2, p. 145-154, 2001.

SMITH, J. M. Chemical Engineering Kinetics. 3ª ed. McGraw-Hill Book Company, 1981.

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

SPECCHIA, V., BALDI, G., GIANETTO, L. Solid-liquid mass transfer in cocurrent two-phase flow through packed beds. *Industrial Engineering Chemical Research*, v.17, p.362, 1978.

TAHRAOUI, K. Hydrodynamique, transferts de matiere, misse en euvre et modelisation d'une reaction catalytique dans un reacteur triphase Vertilix muni d'un Venturi jet. Ph. D. Dissertation, Institute National Polytechnique de Lorraine, Nancy, France, 1990. TALLMADGE, J. A. Packed bed pressure drop – an extension to higher Reynolds number. AIChE Journal, v.16, p.1092, 1970.

THÉVENET, S., WERNICKE, A., BELNIAK, S., DESCOTES, G., BONCHU, A. e QUENEAU, Y. Esterification of unprotected sucrose with acid chlorides in medium: kinetic reactivity *versus* acyl- or alkyloxycarbonyl- group migrations. *Carbohydrate Research*, v. 318, p.52, 1999.

TOYE, D., MARCHOT, P., CRINE, M. e L'HOMME, G. The use of large scale computer assisted tomography for the study of hydrodynamics in trickling filters. *Chemical Engineering Science*, v.49, p.5271, 1994.

TUREK, F. e LANGE, R. Mass transfer in trickle-bed reactors at low Reynolds number. Chemical Engineering Science, v.36, p.569-579, 1981.

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

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

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

VAN KREVELAN, D. W. e KREKELS, J. T. C. Rate of dissolution of solid substances. *Rev. Trav. Chim.*, v.67, p.512, 1948. VILLERMAUX, JACQUES Génie de la réaction chimique-conception et fonctionnement des réacteurs. 2<sup>ª</sup> ed. 1993. Tec & Doc-Lavoisier, Paris, 448p.

WAMMES, W. J. A. e WESTERTEP, K. R. The influence of the reactor pressure on the hydrodynamic in a cocurrent gas-liquid trickle-bed reactor. *Chemical Engineering Science*, v.45, n.8, p.2247-2254, 1990a.

WAMMES, W. J. A., MECHIELSEN, S. J. e WESTERTEP, K. R. The transition between trickle flow and pulse flow in a cocurrent gas-liquid trickle-bed reactor at elevated pressures. *Chemical Engineering Science*, v.45, n.10, p.3149-3158, 1990b.

WAMMES, W. J. A., MIDDELKAMP, J., HUISMAN, W. J., DEBAAS, C. M. e WESTERTEP, K. R. Hydrodynamic in a cocurrent gas-liquid trickle-bed reactor at elevated pressures. *AIChE Journal*, v.37, n.12, p.1849-1855, 1991.

WEISZ, P. B. Trans. Faraday Society, v. 63, p.1801-1806, 1967.

WILD, G., LARACHI, F. e LAURENT, A. The hydrodynamic characteristics of cocurrent downflow and cocurrent upflow gas-liquid-solid catalytic fixed bed reactor: the effect of pressure. *Rev. Inst. Fr. Pet.*, v.46, p.467, 1991.

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

WU, Y., AL-DAHHAN, M. H., KHADILKAR, M. R. e DUDUKOVIC, M. P. Evaluation of trickle-bed reactors models for a liquid limited reaction. *Chemical Engineering Science*, v.51, n.11, p.2721-2725, 1996.

ZWIETERING, T. N. Suspension of solid particles in liquid by agitators. *Chemical Engineering Science*, v.8, p.244-253, 1958.



# I - CURVAS DE RESPOSTA DA DISTRIBUIÇÃO DE TEMPO DE RESIDÊNCIA

Na avaliação dinâmica experimental foram obtidas curvas de resposta na entrada e saída do leito fixo medidas pela condutividade elétrica do traçador utilizado, tendo sido selecionados o gluconato de sódio e o cloreto de potássio. As vazões das fases líquida e gasosa também foram variadas de 5L/h a 15L/h, e 100L/h e 300L/h, respectivamente. As Figuras AI.1, AI.2 e AI.3 representam exemplos destas curvas obtidas.



Figura AI.1 – Curvas obtidas na saída do leito fixo com o traçador gluconato de sódio, com 100L/h de vazão da fase gasosa, variando a vazão da fase líquida de 5L/h a 15L/h.



Figura AI.2 – Curvas obtidas na saída do leito fixo com o traçador gluconato de sódio, com 5L/h de vazão da fase líquida, variando a vazão da fase gasosa de 100L/h para 300L/h.



Figura AI.3 – Curvas obtidas na saída do leito fixo com 100L/h de vazão da fase gasosa, vazão da fase líquida de 5L/h, variando o traçador, gluconato de sódio e cloreto de potássio.

# II – <u>CROMATOGRAMAS DAS ANÁLISES DAS REAÇÕES DE HIDROGENAÇÃO</u> <u>DE GLICOSE, FRUTOSE E SACAROSE</u>

Os meios de reação das fases líquidas dos processos de avaliação cinética, em reator batelada de leito de lama, e em operação contínua em reator de leito do tipo gotejante, foram caracterizados por análises em cromatografia líquida de alta eficiência. Nas Figuras AII.1, AII.2 e AII.3 os cromatogramas característicos destas avaliações estão representados.



Figura AII.1 – Cromatograma típico de análise em cromatografia líquida (CLAE/HPLC) do meio de reação da hidrogenação da glicose. Catalisador = Ni(14,75%)/C; P = 24atm; T= 393K; Coluna = Shodex.



Figura AII.2 – Cromatograma típico de análise em cromatografia líquida (CLAE/HPLC) do meio de reação da hidrogenação da frutose. Catalisador = Ni(14,75%)/C; P = 24atm; T= 413K; Coluna = Aminex.



Figura AII.3 – Cromatograma típico de análise em cromatografia líquida (CLAE/HPLC) do meio de reação da hidrogenação da sacarose. Catalisador = Ni(14,75%)/C; P = 24atm; T= 413K; Coluna = Aminex.

# III - TABELAS DOS RESULTADOS DAS ANÁLISES DOS EXPERIMENTOS

Tabela AIII.1 – Resultados experimentais do consumo da glicose nas reações de hidrogenação em reator de leito de lama nas temperaturas de 373K, 393K e 413K.

	C <sub>Gli</sub> (mol/L)				
tempo(h)	373K	393K	413K		
0	0,447	0,430	0,403		
0,5	0,380	0,341	0,269		
1	0,331	0,255	0,198		
1,5	0,296	0,203	0,136		
2	0,276	0,164	0,089		
2,5	0,256	0,131	0,058		
3	0,236	0,102	0,028		

Tabela AIII.2 – Resultados experimentais da produção de sorbitol nas reações de hidrogenação da glicose em reator de leito de lama nas temperaturas de 373K, 393K e 413K.

	C <sub>Sor</sub> (mol/L)				
tempo(h)	373K	393K	413K		
0	0,041	0,078	0,120		
0,5	0,113	0,181	0,251		
1	0,165	0,256	0,321		
1,5	0,206	0,323	0,382		
2	0,233	0,366	0,428		
2,5	0,253	0,394	0,459		
3	0,277	0,418	0,488		

tempo (h)	$C_{Gli} (mol/L)$	C <sub>Sor</sub> (mol/L)
0	0,495	0,019
0,5	0,403	0,117
1	0,351	0,143
1,5	0,312	0,183
2	0,275	0,227
2,5	0,243	0,269
3	0,217	0,302

Tabela AIII.3 – Resultados experimentais da reação de hidrogenação da glicose em reator de leito de lama na temperatura de 393K e 8g de massa de catalisador.

Tabela AIII.4 – Resultados experimentais do consumo da frutose nas reações de hidrogenação em reator de leito de lama nas temperaturas de 393K e 413K.

	C <sub>Fru</sub> (mol/L)		
tempo(h)	393K	413K	
0	0,460	0,305	
0,5	0,354	0,163	
1	0,294	0,072	
1,5	0,261	0,030	
2	0,232	0,015	

Tabela AIII.5 – Resultados experimentais do produção de polióis (sorbitol e manitol) nas reações de hidrogenação da frutose em reator de leito de lama nas temperaturas de 373K, 393K e 413K.

	393K		413K		
tempo(h)	C <sub>Sor</sub> (mol/L)	C <sub>Man</sub> (mol/L)	C <sub>Sor</sub> (mol/L)	C <sub>Man</sub> (mol/L)	
0	0,041	0,031	0,126	0,109	
0,5	0,102	0,081	0,178	0,179	
1	0,144	0,103	0,216	0,234	
1,5	0,159	0,123	0,249	0,248	
2	0,178	0,137	0,250	0,251	

Tabela AIII.6 – Resultados experimentais nas reações de hidrólise/hidrogenação da sacarose em reator de leito de lama na temperatura de 393K.

tempo(h)	C <sub>Sac</sub> (mol/L)	C <sub>Gli</sub> (mol/L)	C <sub>Fru</sub> (mol/L)	C <sub>Sor</sub> (mol/L)	C <sub>Man</sub> (mol/L)
0	0,281	0,002	0,002	0,0	0,0
0,5	0,274	0,009	0,006	0,001	0,001
1	0,269	0,012	0,009	0,003	0,002
1,5	0,262	0,018	0,014	0,006	0,002
2	0,255	0,021	0,015	0,007	0,003
2,5	0,244	0,033	0,020	0,011	0,004
3	0,239	0,035	0,024	0,016	0,005

tempo(h)	C <sub>Sac</sub> (mol/L)	C <sub>Gli</sub> (mol/L)	C <sub>Fru</sub> (mol/L)	C <sub>Sor</sub> (mol/L)	C <sub>Man</sub> (mol/L)
0	0,276	0,0	0,003	0,006	0,003
0,5	0,212	0,048	0,039	0,042	0,017
1	0,155	0,082	0,062	0,085	0,030
1,5	0,106	0,101	0,086	0,115	0,045
2	0,066	0,092	0,076	0,197	0,071
2,5	0,046	0,077	0,068	0,234	0,098
3	0,031	0,064	0,052	0,271	0,119

Tabela AIII.7 – Resultados experimentais nas reações de hidrólise/hidrogenação da sacarose em reator de leito de lama na temperatura de 413K.

Tabela AIII.8 – Perfis experimentais nas reações de hidrogenação da glicose em reator de leito gotejante nas temperaturas de 373K, 393K e 413K, com  $Q_G = 100$ L/h.

Z (m)	373K		393K		413K	
	C <sub>Gli</sub> (mol/L)	C <sub>Sor</sub> (mol/L)	C <sub>Gli</sub> (mol/L)	C <sub>Sor</sub> (mol/L)	C <sub>Gli</sub> (mol/L)	C <sub>Sor</sub> (mol/L)
0,0	0,529	0,0	0,527	0,002	0,529	0,004
0,07	0,517	0,012	0,505	0,026	0,511	0,021
0,24	0,505	0,027	0,472	0,063	0,440	0,085
0,45	0,474	0,060	0,439	0,099	0,381	0,139
0,60	0,462	0,071	0,362	0,164	0,310	0,223

Z (m)	373K		393K		413K	
<u>ک (۱۱۱)</u>	C <sub>Gli</sub> (mol/L)	C <sub>Sor</sub> (mol/L)	C <sub>Gli</sub> (mol/L)	C <sub>Sor</sub> (mol/L)	C <sub>Gli</sub> (mol/L)	C <sub>Sor</sub> (mol/L)
0,0	0,527	0,003	0,5 <b>0</b> 0	0,003	0,486	0,004
0,07	0,519	0,012	0,4 <b>8</b> 3	0,026	0,468	0,030
0,24	0,506	0,025	0,453	0,082	0,409	0,094
0,45	0,457	0,075	0,409	0,108	0,364	0,176
0,60	0,431	0,097	0,341	0,189	0,289	0,236

Tabela AIII.9 – Perfis experimentais nas reações de hidrogenação da glicose em reator de leito gotejante nas temperaturas de 373K, 393K e 413K, com  $Q_G = 300L/h$ .

Tabela AIII.10 – Perfis experimentais nas reações de hidrogenação da sacarose em reator de leito gotejante na temperatura de 413K, com  $Q_G = 100L/h$ .

Z (m)	C <sub>Sac</sub> (mol/L)	C <sub>Mo</sub> (mol/L)	C <sub>Po</sub> (mol/L)
0,0	0,2743	0,005	0,0
0,07	0,253	0,040	0,0001
0,24	0,229	0,102	0,004
0,45	0,206	0,165	0,0010
0,60	0,167	0,182	0,040

	373K		393K		413K	
Leito (m)	ф	η	ф	η	ф	η
0,00	1,071	0,291	1,387	0,226	1,715	0,182
0,06	1,076	0,290	1,393	0,225	1,724	0,181
0,12	1,080	0,288	1,400	0,224	1,733	0,180
0,18	1,085	0,287	1,407	0,223	1,743	0,179
0,24	1,089	0,286	1,414	0,222	1,753	0,178
0,30	1,095	0,285	1,422	0,220	1,764	0,177
0,36	1,100	0,283	1,430	0,219	1,777	0,175
0,42	1,107	0,282	1,440	0,218	1,791	0,174
0,48	1,115	0,280	1,452	0,216	1,809	0,172
0,54	1,126	0,277	1,467	0,214	1,833	0,170
0,60	1,140	0,274	1,487	0,211	1,865	0,167

Tabela A.11 – Valores dos módulos de Thiele e fatores de efetividade ao longo do leito na hidrogenação contínua da glicose nas temperaturas de 373K, 393K e 413K e  $Q_G = 300$ L/h.

# **APÊNDICES I – ENEMP 2001 II – CHEMPOR 2001**

# DISTRIBUIÇÃO DOS TEMPOS DE RESIDÊNCIA NA FASE LÍQUIDA EM REATOR DE LEITO GOTEJANTE

L.C. A. MARANHÃO<sup>1</sup>, J. A. F. R. PEREIRA<sup>2</sup> e C. A. M. ABREU<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Engenharia Química - Universidade Federal de Pernambuco 50740-521 Recife, PE, Brasil

<sup>2</sup>Departamento de Sistemas Químicos e Informática - Faculdade de Engenharia Química Universidade Estadual de Campinas - 13083-970 Campinas, SP, Brasil

<u>RESUMO</u> – Foram quantificados parâmetros hidrodinâmicos (retenção líquida, fator de molhabilidade) e de interação líquido-sólido (coeficiente de transferência de massa líquido-sólido e difusividade efetiva intraparticular) em sistemas trifásicos operando em regime de leito gotejante, procedendo-se a determinação experimental da distribuição dos tempos de residência (DTR). A análise do processo foi efetuada através da aplicação de um modelo pistão heterogêneo em regime transiente. A avaliação da equação do modelo proposto, segundo o método dos momentos, aplicado à DTR da fase líquida, possibilitou a estimação dos parâmetros hidrodinâmicos da fase líquida e de transferência de massa líquido-sólido, os quais foram estabelecidos nas ordens de grandeza de  $f_e = [0.43 \text{ a } 0.55]$ ,  $h_L = [0.20 \text{ a } 0.26]$ ,  $k_m = [6,11 \text{ a } 11,81] \times 10^5 \text{ m/s e}$   $D_{in}=[1,21 \text{ a } 2.52]10^{-7}\text{m}^2/\text{s}}$ .

# INTRODUÇÃO

O processamento de matérias-primas à base de álcoois e carboidratos em sistemas contínuos visam a redução de custos e 0 aumento da produtividade, garantindo a obtenção de produtos de maior valor agregado. Tais processos contínuos recorrem ao uso de reatores de leito gotejante que operam como sistemas trifásicos, compostos de leito fixo catalítico em contato com fases fluidas líquida concorrentes e descendentes. gasosa, e hidrogenação de Desenvolvendo-se а sacarídeos para obtenção de dióis e polióis, empreendeu-se um estudo sobre 0 comportamento hidrodinâmico deste reator. aplicando-se a técnica de distribuição dos tempos de residência (DTR) na fase líquida 1999). Os resultados al., (Iliuta et fornecem os tempos de experimentais residência médios que comparados com os momentos de ordem um da função de transferência do sistema, tornam possível a quantificação dos parâmetros representativos da fenomenologia do processo. Correlações da literatura (Satterfield et al., 1978; Burghardt et

*al.*,1995; Midoux *et al.*,1976) complementam a estimação dos parâmetros dependentes das variações da fase líquida.

## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O sistema trifásico de leito gotejante está representado na montagem experimental na Figura 1, constituída do reator de leito fixo, com diâmetro interno de 0,042m, leito com comprimento de 0,40m, contendo carvão granulado com diâmetro médio das partículas de 0,00457m.



Figura 1: Esquema do sistema de leito gotejante.

Na parte acima do leito, localiza-se um distribuidor gás-líquido com orifícios de 0.002m para passagem do líquido e tubos com 0,020m de altura para passagem do gás. A fase líquida aquosa é adicionada ao reator por meio de uma bomba dosadora utilizada nas medidas dinâmicas, com o traçador sendo introduzido na corrente líquida, previamente à alimentação do leito. Foi utilizado como traçador um sal de sódio), numa (gluconato orgânico concentração de 0,50 g/L. A fase gasosa utilizada foi nitrogênio, sob pressão de 2atm. A vazão da fase gasosa foi mantida constante em 2.78 x  $10^{-5}$  m<sup>3</sup>/s enquanto a vazão da fase líquida variou de 1,39 x  $10^{-6}$  m<sup>3</sup>/s a 4,12 x  $10^{-6}$  m<sup>3</sup>/s. Um condutivímetro Mettler Toledo MC226 ligado a um microcomputador foi utilizado como sistema de detecção. Adotou-se a técnica de estímulo-resposta, adicionando-se o traçador na corrente líquida. estabilização após da observando-se condutância medida, uma resposta em forma de degrau negativo de concentração quando da adição do traçador. interrupção da As tomadas foram de forma amostragens contínua, com vazões da fase líquida (5% da vazão total) extraídas na entrada e saída do leito. O efluente do reator segue para um recipiente, na saída do sistema, onde as fases são separadas.

# HIDRODINÂMICA DO REATOR DE LEITO GOTEJANTE

Recorrendo-se a representação do sistema, segundo o comportamento da fase líquida, adotou-se um modelo convectivo do tipo pistão heterogêneo, obtendo-se, a partir do balanço de massa do componente traçador, a Equação 1.

$$u_{L}\frac{\partial C}{\partial z} + h_{L}\frac{\partial C}{\partial t} + m' = 0$$
 (1)

na qual,

$$m' = \frac{3(1 - \varepsilon_{ex})}{R} D_{in} \frac{\partial C_{in}}{\partial r} \Big|_{R} f_{e}$$
(2)

com  $C_{in}$  e  $D_{in}$  respectivamente a concentração e a difusividade do traçador no interior dos poros do catalisador de raio R.  $h_L$ ,  $f_e$  e  $u_L$  representam a retenção líquida, o fator de molhabilidade e a velocidade de escoamento.

Para o traçador na fase líquida contida no interior da estrutura porosa esférica do catalisador, escreve-se:

$$\frac{\rho_{LT}}{(1-\varepsilon_{ex})}\frac{\partial q}{\partial t} + \varepsilon_{in}\frac{\partial C_{in}}{\partial t} - D_{in}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial C_{in}}{\partial r}\right) = 0$$
(3)

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_A \left( C_{in} - \frac{q}{K_A} \right) \tag{4}$$

com  $k_A$  sendo a constante cinética de adsorção e  $K_A$ , a constante de equilíbrio de adsorção.

As condições de contorno consideram :

$$z = 0; \qquad C(t) = C_0 \qquad (5)$$

$$z = \infty; \qquad C(t) = 0 \tag{6}$$

$$t = 0;$$
  $C = C_{in} = q = 0$  (7)

$$r = 0;$$
  $\frac{\partial C_{in}}{\partial r} = 0$  (8)

$$r = R \qquad D_{in} \frac{\partial C_{in}}{\partial r} \bigg|_{R} = k_{m} \left( C - C_{in} \bigg|_{R} \right) \quad (9)$$

em que  $k_m$  é o coeficiente de transferência de massa líquido- sólido.

Combinando-se as Equações 1, 3 e 4 no domínio de Laplace, representa-se a função de transferência do sistema pela Equação 10.

$$G(s) = \frac{C(s)}{C_0(s)} = \exp\left(\frac{h_L + \phi}{u_L}z\right)$$
(10)

na qual

$$\phi = \frac{3(1 - \varepsilon_{ex})}{R} k_m f_e \left[ 1 - \frac{1}{\frac{D_{in}}{k_m} \delta \coth(\delta R) + \left(1 - \frac{D_{in}}{k_m R}\right)} \right]$$

\_

(11)

sendo.

$$\delta = \sqrt{\frac{s}{D_{in}} \left( \frac{\rho_{LT}}{1 - \varepsilon_{ex}} K_A + \varepsilon_{in} \right)}$$
(12)

Aplicando-se do teorema de Van der Laan  $(\mu_n = [(-1)^n \partial^n G / \partial s^n]_{s=0})$  obtém-se o momento de ordem um, expresso pela Equação 13.

$$\mu_{1} = \overline{t_{R}} = \tau h_{L} \exp\left[\tau \frac{3(1 - \varepsilon_{ex})}{R} \frac{k_{m} f_{e} D_{in}}{k_{m} R - D_{in}}\right] \quad (13)$$

A aplicação da técnica DTR, para a fase líquida, na entrada e saída do leito fixo, forneceu os resultados representados na Figura 2, em forma de degraus negativos de concentração.

Figura 2: Resultado experimental típico da



distribuição dos tempos de residência para  $u_1 = 3.65 \times 10^{-3} \text{m/s}$ 

A aplicação do momento de primeira ordem, introduz a estimação dos parâmetros de transferência de massa (k<sub>m</sub> e D<sub>in</sub>) e hidrodinâmicos (h<sub>L</sub> e f<sub>e</sub>), quantificados em ordens de grandeza, permitindo uma primeira da otimização do modelo inicialização proposto frente às previsões experimentais do comportamento da fase líquida em reator de leito gotejante. Os parâmetros hL, fe e km são externa ao sólido, sendo natureza de susceptíveis às variações de vazão da fase

líquida, enquanto a difusividade efetiva intraparticular não varia com estas alterações.

Em razão da dificuldade em estimar difusividades intraparticulares. recorre-se inicialmente aos valores dos parâmetros retenção líquida, fator de molhabilidade e coeficiente de transferência de massa líquidosólido. quantificados pelas correlações expressas na Tabela 1, segundo suas dependências com a vazão de escoamento do líquido.

Tabela 1: Correlações dos parâmetros hidrodinâmicos e de transferência de massa

Correlação	Valores
$\frac{k_m d_p}{D_L} f_e = 0.815 \operatorname{Re}_L^{0.822} \left(\frac{\mu_L}{\rho_L D_L}\right)^{0.333}$	$k_m x 10^5 m/s$
	6,11 a 11,81
Satterfield et al., 1978	
$f_e = 0,0381L^{0,222}G^{-0,083}d_p^{-0,373}$	fe
Burghardt et al., 1995	0,43 a 0,55
$\frac{h_L}{\varepsilon_{ex}} = \frac{0.66 \chi^{0.81}}{1 + 0.66 \chi^{0.81}}$	$h_L$
Midoux et al.,1976	0,20 a 0,26

Para cada vazão de líquido e através dos tempos de residência médios obtidos experimentalmente (DTR), otimizando-se a equação do momento de ordem 1, foram encontrados valores para a difusividade efetiva nas diferentes vazões, entre  $1,21 \times 10^{-7} \text{m}^2/\text{s}$  a  $2,52 \times 10^{-7} \text{m}^2/\text{s}$ . Verificou-se que os resultados obtidos são satisfatórios por estarem na mesma ordem de grandeza, com pequenas variações, o que significa compatibilidade com a prevista constância da difusividade efetiva.

# CONCLUSÕES

metodologia Através da dinâmica, recorrendo-se à técnica experimental DTR parâmetros de foram estimados os transferência de massa e hidrodinâmicos compatíveis com um modelo heterogêneo fenomenológico do tipo convectivo pistonado, para a representação do comportamento de um reator de leito gotejante referenciando-se a um componente da fase líquida. A avaliação da equação do modelo proposto, segundo o método dos momentos, aplicado à DTR da fase líquida, possibilitou a estimação dos parâmetros hidrodinâmicos da fase líquida, e de transferência de massa líquido-sólido, os quais foram estabelecidos nas ordens de grandeza de  $f_e = [0,43-0,55]$ ,  $h_L = [0,20-0,26]$ ,  $k_m = [6,11-11,81] \times 10^5$  m/s e  $D_{in} = [1,21-2,52] \times 10^{-7} m^2/s$ .

# NOMENCLATURA

- C concentração do traçador (kg/m<sup>3</sup>)
- $C_0$  concentração inicial do traçador (kg/m<sup>3</sup>)
- $C_{in}$  concentração do traçador no poro (kg/m<sup>3</sup>)
- $D_{in}$  difusividade efetiva (m<sup>2</sup>/s)
- $D_L$  difusão molecular (m<sup>2</sup>/s)
- f<sub>e</sub> fator de molhabilidade
- G velocidade mássica do gás (kg/m<sup>2</sup>.s)
- h<sub>I</sub> retenção líquida
- $k_A$  constante cinética de adsorção(m<sup>3</sup>/kg.s)
- $K_A$  constante de equilíbrio de adsorção(m<sup>3</sup>/kg)
- k<sub>m</sub> coeficiente de transferência de massa líquido-sólido (m/s)
- L velocidade mássica do líquido(kg/m<sup>2</sup> s)
- q concentração superficial do traçador adsorvido(kg/kg do catalisador)
- r variável radial (m)
- R raio da partícula (m)
- s variável do domínio de Laplace
- t tempo (s)
- u<sub>L</sub> velocidade superficial do líquido (m/s)
- z comprimento do leito (m)
- ε<sub>ex</sub> porosidade externa
- ε<sub>in</sub> porosidade interna
- $\rho_{LT}$  densidade do leito (kg/m<sup>3</sup>)
- $\tau^{r}$  tempo espacial (s)

# REFERÊNCIAS

- BURGHARDT, A.;BARTELMUS, G.; JAROSZYNSKY, M. AND KOLODZIEJ, A. (1995). "Hydrodynamics and Mass Transfer in a Three-Phase Fixed-Bed Reactor with Cocurrent Gas-Liquid Downflow", Chem. Eng. Sci., Vol. 58, p.83-99.
- ILIUTA, I.; LARACHI, F. AND GRANDJEAN, B. P. A. (1999). "Residence Time, Mass Transfer and Back-mixing of the Liquid in Trickle Flow Reactors Containing Porous Particles", Chem. Eng. Sci., 57, 4099-4109.
- MIDOUX, N.; FAVIER. M. and CHARPENTIER, J. C. (1976), "Flow Pattern, Pressure Drop, and Liquid in Gas-Liquid Downflow Holdup with Foaming Packed Bed and Nonfoaming Hydrocarbons", J. Chem. Eng. Japan., Vol. 9, p.350.
- SATTERFIELD, C. N.; VAN EEK, M. V. and BLISS, G. J. (1978), "Liquid-Solid Mass Transfer in Packed Beds with Downward Cocurrent Gas-Liquid Flow", AIChE J., Vol. 24, p.709-718.

# Hidrogenação catalítica trifásica de sacarídeos em reator de leito gotejante

L.C. A. MARANHÃO<sup>1\*</sup>, J. A. F. R. PEREIRA<sup>2</sup> e C. A. M. ABREU<sup>1</sup> <sup>1</sup>Departamento de Engenharia Química - Universidade Federal de Pernambuco 50740-521 Recife, PE, Brasil <sup>2</sup>Departamento de Sistemas Químicos e Informática - Faculdade de Engenharia Química Universidade Estadual de Campinas - 13083-970 Campinas, SP, Brasil

Visando-se a produção de polióis em pequena e média escalas por processos contínuos de hidrogenação de mono e dissacarídeos em reator trifásico de leito fixo operando em regime de leito gotejante, foram realizadas avaliações cinéticas da reação de hidrogenação da glicose em reatores descontínuos. A temperaturas de 373K, 393K e 413K, sob pressão de 24atm, foram ressaltadas seletividades em sorbitol, da ordem de 99,05%. Em vista dos resultados obtidos e objetivando-se a valorização de matérias-primas abundantes em sacarídeos, procedeu-se otimização operacional e quantificação cinética dos processos de hidrogenação da glicose em presença de catalisador de níquel (14,75%) suportado em carvão ativo. Um modelo do tipo Langmuir-Hinshelwood foi proposto com base no mecanismo da formação de Ni(14,75%)/C granulado (2,38mm<d<sub>p</sub><6,35mm), operando-se a 393K e 10atm de hidrogênio. As condições de operação utilizadas com vazão da fase líquida de 5L/h a 15L/h e vazão da fase gasosa de 100L/h e 300L/h, garantiram um regime estacionário de conversão de sacarídeos, atingido após 1 hora de reação. Conversões da glicose em torno de 40%, na temperatura de 413K foram alcançadas.

# Introdução

O processamento de matérias-primas com base em álcoois e carboidratos em sistemas contínuos visa a redução de custos e o aumento da produtividade do garantindo obtenção а processo, econômica de produtos de maior valor agregado. A glicose, por estar presente na constituição do glicogênio, do amido e da é o monossacarídeo mais celulose. abundante na natureza e sem dúvida o mais Sendo glicose а um importante. monossacarídeo típico, a avaliação de recorrendo à sua catalisadores. transformação por hidrogenação, serve de modelo às obtenções de polióis a partir de sacarídeos. O sorbitol é um poliol produzido a partir da hidrogenação da industriais fontes do glicose. de de alimentos. processamento principalmente de amido de milho. É alimentos. aditivo em usado como cosméticos, indústrias de papel e como bloco construtor na síntese de várias substâncias incluindo a vitamina C. A maior parte da produção industrial utiliza níquel em pó, ou níquel Raney como catalisador, o que gera um custo adicional para separar do produto o catalisador arrastado normalmente. Com o objetivo de minimizar este custo e otimizar a produção de sorbitol, cuja demanda anual ultrapassa 700.000t. têm sido empreendidos investimentos no desenvolvimento de processos contínuos em reatores de leito fixo, com catalisadores mais estáveis (Turek et al., 1983; Gallezot et al., 1998).

Os processos contínuos de hidrogenação de sacarídeos recorrem no presente trabalho ao uso de reatores de leito gotejante que operam como sistemas compostos fixo trifásicos, de leito catalítico em contato com fases fluidas líquida gasosa, concorrentes e e descendentes. Avaliações do sistema catalítico foram realizadas processando-se soluções de glicose em presença de um catalisador de níquel suportado sobre em reator trifásico carvão ativo descontínuo, prevendo-se sua aplicação em processos contínuos de hidrogenação de sacarídeos. A utilização de catalisadores de níquel para hidrogenação de carboidratos. com fins de desenvolvimento industrial, foi estudada anteriormente por Turek et al. (1983), tendo sílica como suporte do metal. Este processamento ocorre igualmente na presenca de catalisador de rutênio (Gallezot et al., 1998), que enquanto metal nobre, torna-se de custo bastante elevado. o que faz do níquel uma opção, embora sujeito a rendimentos menores.

# Procedimento experimental

# Preparação de catalisadores

O catalisador de níquel foi preparado em laboratório utilizando-se como suporte um carvão ativado granulado Carbomafra com dimensões médias em torno de qual foi reduzido 4,56mm, 0 à granulometria de 76µm a 105µm para o estudo cinético em reator trifásico descontínuo tipo Parr. A impregnação foi feita a partir de uma solução a 20% do sal precursor (nitrato de níquel) por via úmida durante 48horas em mesa agitadora. Após este período, foi levado à secagem lenta em estufa a 333K por 72 horas e a 373K por 12 horas. A calcinação foi realizada em reator inox a 773K por 5 horas em atmosfera de argônio na vazão de 1.33ml/min.g de suporte e seguida da redução a 773K por 3 horas em atmosfera de hidrogênio e argônio na proporção de 1:1 e vazão total de 2,66ml/min.g de suporte. O catalisador após a redução foi imediatamente utilizado, permanecendo enquanto isto em atmosfera inerte.

# Reator descontínuo trifásico

A avaliação cinética operacional do catalisador utilizou a reação de hidrogenação da glicose em reator trifásico descontínuo tipo Parr, de volume 1L. As condições selecionadas foram de 700rpm

de velocidade de agitação, granulometria do catalisador entre 74µm e 105µm, e hidrogênio puro em excesso, sob pressão de 24atm, concentração da solução de 100g/L, volume de reacional de 0,50L e 10g de catalisador de Ni(15%)/C. As reações tiveram duração de 3 horas e as amostras foram coletadas a cada meia hora. Foram realizadas experiências nas temperaturas de 373K, 393K e 413K. As análises dos meios de reação foram realizadas por cromatografia líquida HPLC/IR (CG Instrumentos Científicos), em coluna Shodex SC-1011.

# Reator de leito gotejante

O sistema trifásico de leito gotejante contínuo para 0 processamento de sacarídeos está representado na montagem experimental na Figura 1, constituída do reator de leito fixo de aço inoxidável, com diâmetro interno de 0,042m, leito com comprimento de 0,80m. Na parte superior do leito, localiza-se um distribuidor gáslíquido com orificios de 2mm para passagem do líquido e tubos, de mesmo diâmetro interno, com 20mm de altura para passagem do gás. O leito fixo é constituído de catalisador de Ni(14,75%)/C granulado, com dimensão média em torno de 4,56mm, densidade do leito de 1.105,3kg/m<sup>3</sup> e porosidade de 0,47.



Figura 1 – Sistema trifásico contínuo. Reator de leito gotejante.

Durante a operação a fase líquida aquosa é alimentada no reator por meio de dosadora, enquanto bomba uma 0 hidrogênio é abastecido, sob pressão de 10atm, no topo do reator. O aquecimento reator é externo, por meio de do elétricas mantidas resistências sob acionamento de um controlador do tipo PID. Um condensador tipo serpentina. propicia a retirada de amostras, na temperatura ambiente, ao longo e na saída do leito.

# Resultados e discussão

O catalisador utilizado Ni(14,75%)/C, de suas características teve duas determinadas, sendo o teor de níquel quantificado por espectrofotometria de atômica (A.A.), CG-7000, absorção correspondendo a 14,75% em peso no Utilizando a técnica catalisador. de difração de raio-X (Difratômetro de raio-X Siemens-5000), identificou-se a fase metálica níquel (Figura 2), podendo-se observar picos de difração característicos bem definidos em  $44,521^{\circ}$ ;  $51,829^{\circ}$ ; 76.287°; 92.991° e 98,509° (20).



Figura 2 – Difratograma de raio-X para o catalisador de Ni/C.

As avaliações do catalisador de níquel para o processamento hidrogenante de sacarídeos estão evidenciadas segundo o consumo da glicose e produção de sorbitol representados nas Figura 3 e 4 para as três temperaturas de 373K, 393K e 413K, em função do tempo de reação.



Figura 3 – Consumo de glicose em reator descontínuo nas temperaturas de 373K, 393K e 413K.



Figura 4 - Produção de sorbitol em reator descontínuo nas temperaturas de 373K, 393K e 413K.

Foi observado um bom rendimento em sorbitol, crescente com a evolução do processo, com elevada seletividade (99,05%) polímeros visto aue formações de (caramelização), hidroximetilfurfural por desidratação e manitol por isomerização ocorreram em níveis reduzidos. A partir da primeira hora ocorre uma queda acentuada na velocidade de consumo da glicose, que atinge após 3 horas de reação uma conversão de 47,05% a 373K, 74,93% a 393K e 91,74% a 413K. Na temperatura mais baixa praticada (373K) ocorre a maior seletividade, no entanto isto se passa a baixa conversão. Por outro lado, a 413K a conversão duplica, mas é observado que a produção de sorbitol é menor do que se espera, em caso de seletividade elevada, fato que pode ser justificado por possível ocorrência de degradação do produto, provavelmente, por hidrogenólise (Abreu *et al.*, 1985), por formação de polímeros via caramelização ou por isomerização.

# Cinética de hidrogenação da glicose:

Com base nos resultados experimentais da conversão da glicose em sorbitol, foi modelo um do tipo proposto Langmuir-Hinshelwood para representar a evolução cinética do processo, segundo interações superficiais em sítios distintos para a glicose e o sorbitol, em relação ao Considerando hidrogênio. que 0 hidrogênio presente na reação está em excesso e há forte agitação mecânica, aplica-se um balanço de massa para glicose na fase líquida, reduzindo-se а representação do modelo para:

$$-M_{c}\left(\frac{K'C_{G}}{\left(1+K_{G}C_{G}+K_{S}C_{S}\right)}\right)=V_{L}\frac{dC_{G}}{dt}$$
 (1)

sendo,  $K_G e K_S$  as constantes de equilíbrio de adsorção da glicose e do sorbitol, respectivamente, e  $C_G e C_S$  suas concentrações na superfície,  $M_c$  é a massa de catalisador,  $V_L$  é o volume de líquido reacional e,

$$K' = \frac{kK_{H_2}K_GP_{H_2}}{H_{H_2}(1 + K_{H_2}C_{H_2})}$$
(2)

em que k é a constante de velocidade de reação,  $K_{H2}$  constante de equilíbrio de adsorção do hidrogênio,  $C_{H2}$  sua concentração na superfície,  $H_{H2}$  a constante de Henry para o hidrogênio e  $P_{H2}$  a sua pressão parcial.

Para resolução da equação do modelo, utilizou-se o método de Runge Kutta de quarta ordem e através de uma subrotina de otimização (Método Complexo de Box). A partir das concentrações experimentais quantificadas da glicose e do sorbitol, validou-se o modelo proposto, sendo obtidas as constantes de velocidade e de adsorção para a reação. Na Tabela 1 estão apresentados os valores otimizados das constantes de velocidade de reação e de adsorção para a glicose e sorbitol.

Tabela 1 – Constantes de velocidade de reação e de adsorção nas temperaturas de 373K, 393K e 413K.

	373K	393K	413K
k x !0 <sup>2</sup>	82,47±	153,80±	230,47±
(mol/g.h)	5,71	5,80	4,81
$\frac{K_G \times !0^2}{(L/mol)}$	224,67±	219,31±	197,33±
	15,55	8,27	4,11
$\frac{K_{S} \times !0^{2}}{(L/mol)}$	74,48±	9,36±	0,11±
	5,15	0,35	0,002

As avaliações cinéticas quantificadas temperaturas praticadas três nas conduziram segundo as leis de Arrhenius e Vant'Hoff, às ordens de grandeza da energia de ativação para a hidrogenação da glicose em sorbitol e aos calores da adsorção da glicose ( $\Delta H_{ad}$ = 3,23kJ/mol) e do sorbitol ( $\Delta H_{ad}$ = 167,15kJ/mol)sobre o catalisador. Para a energia de ativação, um 31,36kJ/mol, valor de revela-se comparável aquele encontrado por Turek et al.(1983) de 38,5kJ/mol, com catalisador de níquel suportado em sílica. O elevado calor de adsorção do sorbitol está evidências condizente com as experimentais que o identificam na fase líquida, resultado da sua relativamente rápida dessorção, processo identificado com baixas energias de ativação.

O processamento da reação de hidrogenação da glicose no reator de leito gotejante foi submetido a medidas em estado estacionário, as quais foram realizadas após uma hora de reação. Pôde-se comprovar o atingimento do regime permanente de processamento pela análise das amostras na saída do leito que reproduziam o resultado seguidamente. Nas temperaturas de 373K, 393K e 413K. vazão da fase líquida de 5L/h e 100L/h e 300L/h da fase gasosa forneceu resultados de conversão de até de 45%, na saída do leito fixo. O perfil de conversão da glicose e de produção de sorbitol ao longo do leito está representado nas Figuras 5 e 6. A primeira parte do leito (L<0,2m) se constitui em uma zona de pré-aquecimento considerada fluidas, fases sem das reativo. No leito processamento а conversão aumenta acentuadamente com a temperatura e levemente com a vazão da fase gasosa, como está demonstrado nas Figuras 5, 6 e 7.



Figura 5 – Perfil do consumo da glicose ao longo do leito nas temperaturas de 373K, 393K e 413K, vazão de 5L/h da fase líquida e 100L/h da fase gasosa.



Figura 6 – Perfil da produção de sorbitol ao longo do leito nas temperaturas de 373K, 393K e 413K, vazão de 5L/h da fase líquida e 100L/h da fase gasosa.

Moderadas pressões de operação (10atm) em regime de leito gotejante, justificam os citados resultados, os quais podem evoluir crescentemente para operações a pressões mais elevadas. Nas condições praticadas, incorreu-se em reduzidas solubilidades do hidrogênio na fase líquida.



Figura 7 – Conversão da glicose em função da temperatura nas vazões de 100L/h e 300L/h da fase gasosa, pressão de 10atm.

A vazão da fase líquida tem influência importante sobre a conversão. reduzindo tempo contato 0 de fluido-catalisador. Uma reducão da conversão da glicose foi verificada quando se aumentou de 5L/h para 15L/h, a alimentação da solução de sacarídeo. Nas condições de 15L/h, 10atm, 413K e 300L/h de vazão da fase gasosa o reagente foi 30% menos convertido na saída do leito. Longos tempos de processamento contínuo têm conduzido a observações sobre a estabilidade do catalisador. Possível oxidação em contato com o ar, assim como efeitos de lixiviação sofridos pelos de níquel, catalisadores já foram igualmente observados por outros autores (Gallezot et al., 1994).

## Conclusões

A obtenção de condições otimizadas para se processar a hidrogenação catalítica da glicose em regime contínuo em um reator de leito gotejante, recorreu ao estudo cinético prévio da reação em reator de leito de lama descontínuo. Dados experimentais nas temperaturas de 373K, 393K e 413K, forneceram a estimação dos parâmetros cinéticos da reação que serão aplicados na modelagem da operação do reator trifásico. O catalisador utilizado Ni(14,75%)/C para a reação modelo de hidrogenação da glicose apresentou atividade, dentro das condições adotadas. atingindo-se conversões da ordem de 85% com seletividade em sorbitol, da ordem de 99,05% na temperatura de 413K, após 3 horas de reação. No reator de leito gotejante, nas condições praticadas, sob moderada pressão de operação (10atm), a conversão de 45% obtida, com seletividade em sorbitol de 99,31%, revela possibilidades de processamento contínuo de sacarídeos, devendo-se evoluir em conversão sob mais altas pressões (12atm a 25atm) e menores vazões da fase líquida.

# **Referências Bibliográficas**

C. A. M. Abreu, Tese de Doutorado, Université de Technologie de Compiegne, França 1985.

D. Chin, e C. J. King Ind. Eng. Chem. Res. 1999, 38, 3738.

F. Turek, R. K. Chakrabarti, R. Lange, R. Geike, e W. Flock Chem. Eng. Sci. 1983, 38, 275.

M. H. Al-Dahhan, F. Larachi, M. P. Dudukovic, e A. Laurent *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, *36*, 3292.

M. V. Rajashekharam, R. Jaganathan, e V. Chaudhari *Chem. Eng. Sci.* **1998**, *53*, 787.

P. Gallezot, N. Nicolaus, G. Flèche, P. Fuertes, e A. Perrard J. Catal. 1998, 180, 1.