UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ANTÔNIO MATIAS DA ROCHA NETO

SIMULAÇÃO E ANÁLISE DA HIDROGENOLISE DE CARBOIDRATOS PARA A PRODUÇÃO SELETIVA DE POLIÓIS EM REATOR DE LEITO GOTEJANTE

Recife
2021

ANTÔNIO MATIAS DA ROCHA NETO

SIMULAÇÃO E ANÁLISE DA HIDROGENOLISE DE CARBOIDRATOS PARA A PRODUÇÃO SELETIVA DE POLIÓIS EM REATOR DE LEITO GOTEJANTE

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

Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientador: Prof. Dr. César Augusto Moraes de Abreu.

Recife

2021

Catalogação na fonte:
Bibliotecária Sandra Maria Neri Santiago, CRB-4 / 1267

R672s Rocha Neto, Antônio Matias da.
Simulação e análise da hidrogenolise de carboidratos para a produção seletiva de polióis em reator de leito gotejante / Antônio Matias da Rocha Neto. – 2021.
170 f.: il., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. César Augusto Moraes de Abreu.
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Recife, 2021.
Inclui referências, apêndices e anexos.

1. Engenharia química. 2. Hidrogenólise. 3. Carboidratos. 4. Polióis. 5. Catalisador Ru. 6. Seletividade. 7. Reator de leito de gotejamento. I. Abreu, César Augusto Moraes de (Orientador). II. Título.

UFPE

660.2 CDD (22. ed.) BCTG/2022-224

ANTÔNIO MATIAS DA ROCHA NETO

SIMULAÇÃO E ANÁLISE DA HIDROGENOLISE DE CARBOIDRATOS PARA A PRODUÇÃO SELETIVA DE POLIÓIS EM REATOR DE LEITO GOTEJANTE

Tese apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química. Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovada em: 21/12/2021.

BANCA EXAMINADORA

Participação por Videoconferência

_____

Prof. Dr. Deivson Cesar Silva Sales (Examinador Interno)
Universidade de Pernambuco

Participação por Videoconferência

_____

Prof. Dr. Jornandes Dias da Silva (Examinador Externo)
Universidade de Pernambuco

Participação por Videoconferência

_____

Prof. Dr. Mohand Benachour (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Participação por Videoconferência

_____

Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Participação por Videoconferência

_____

Prof. Dr. Sergio Lucena (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

Dedico esse trabalho aos meus pais: José Rafael da Rocha pelo e Juracy da Rocha Wanderley (*in memorian*), pelo apoio incondicional dado em todos aspectos da viva.

AGRADECIMENTOS

Á Deus por ter me permitido a realização de mais uma etapa dos meus objetivos pessoais, profissional e acadêmico.

Aos meu pais Juracy da Rocha Wanderley (*in memorian*) e José Rafael da Rocha pelo incentivo e esforço sempre presente no meu processo de educação.

Ao Prof. Dr. César Augusto Moraes de Abreu, que sempre serviu de grande estimulo à pesquisa acadêmica, pelas sua valorosa orientação, oportunidade, paciência, sugestões e esclarecimento nas dúvidas decorrentes do trabalho.

Ao Prof. Dr. Mohand Benachour e Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho pelas sugestões dadas para melhoria da pesquisa.

Aos professores do Departamento de Engenharia Química da UFPE que contribuíram no processo de formação acadêmica: Sandra Sarmento e Maurício Motta (Transporte de Quantidade de Movimento), Luiz Stragevitch (Termodinâmica), Nelson Medeiros e Mohand Benachour (Reatores Químicos), Sérgio Lucena e Yeda Medeiros (Transferência de Calor), José Marcos (Métodos Matemáticos), César Augusto Moraes de Abreu (Transferência de Massa), Celmy Maria Bezerra M. Barbosa (Seminário) e aos palestrantes dos seminários.

Aos colegas da área administrativa em educação Flávio Garrett (*in memorian*) e Priscila Macêdo pela organização e esclarecimentos das atividades burocráticas.

A todos os colegas do Departamento de Engenharia Química da UFPE pela amizade e companheirismo.

RESUMO

A hidrogenólise de carboidratos da biomassa vegetal produtora de álcoois polihídricos (polióis, glicóis, entre outros) foi avaliada para operações em reator de leito gotejante (dimensões 1,5m × 3,2x10^{-2}m, L_R × d_R) com catalisador Ru/C. Bases experimentais interpretadas em termos do mecanismo do processo, envolvendo etapas de reação de hidrogenólises C-C e C-O, compatível com o desenvolvimento cinético-operacional, permitiram estimar velocidades específicas de reação de cada etapa, em ordens de grandeza de 10^{-3} m^3 kg^{-1} h^{-1}. Para melhorar o desempenho do reator de leito gotejante no processamento da biomassa sacarídica solúvel em água, foram adotadas condições operacionais particulares maximizando os rendimento dos polióis (xilitol, eritritol, glícerol, glicois). Simulações foram desenvolvidas para operações usando 50,0 bar do gás nas composições N_2:H_2 [1,0 - 0,1%], de 453K a 493K, na faixa de velocidade de fluidos [1 - 10] x10^{-4} m s^{-1}. As conversões preditas, da ordem de 90%, ocorrem com rendimentos dos polióis e metanol na faixa de 10% a 65 % na saída do reator, entre os quais as maiores seletividades de metanol e glicóis são 60,7 % a 453 K e 48,4 % a 493 K, respectivamente . Alternativamente, operando a 453 K com o reator carregado com catalisador até um comprimento de 0,39 L_R, alimentado com solução de biomassa escoando a 2 x10^{-4} m s^{-1} e H_2 a 5x10^{-3} m s^{-1}, é predita uma seletividade de poliol de 40,7 %.

Palavras-chave: hidrogenólise; carboidratos; polióis; catalisador Ru; seletividade; reator de leito de gotejamento.

ABSTRACT

The hydrogenolysis of carbohydrates from plant biomass producing fine polyhydric alcohols (polyols, glycols, ..) was evaluated to be carried out in a trickle bed reactor (1.5 m × 3.2x10^{-2} m, L_R × d_R) with a Ru catalyst. Experimental bases interpreted by a reaction mechanism of hydrogenolysis C-C and C-O, compatible with the kinetic-operational development, allowed to estimate the specific reaction rates of each reaction step in orders of magnitude of 10^{-3} $m^3kg^{-1}h^{-1}$. To improve the performance of the trickle bed reactor in the processing of water-soluble saccharide biomass, particular operating conditions were adopted to maximize the yield of each product, involving its own mass transfer to the liquid phase flow. Simulations were developed for operations using 50.0 bar of the gas in the following compositions N_2:H_2 [1.0 - 0.1% vv], from $453\,K$ to $493\,K$, and in the fluids velocity range [1 – 10]x10^{-4} m s^{-1}. The predicted conversions of the order of 90 % occur with product yields in the range of 30 % to 65 % at the reactor exit, among which the highest selectivities of methanol and glycols are 66.9% at 493 K and 39.8% at $473\,K$, respectively. Alternatively, operating at $453\,K$ with the reactor charged with catalyst to a length of 0.57 L_R, fed with biomass solution at 2 x10^{-4} $m\ s^{-1}$ and hydrogen at 5x10^{-3} $m\ s^{-1}$, a polyol selectivity of 43.6 % is predicted.

Keywords: hydrogenolysis; carbohydrates; polyols; Ru catalyst; selectivity; trickle bed reactor.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diferentes vias de hidrogenólise de glicerol: (A) Hidrogenólise de ligações C – O em metal [M], catalisadores de metal [M] com ácido de Brønsted Lewis [H+], catalisadores de ácido Lewis [LA] ou de base [base] ou catalisadores de óxido de metal oxofílico [M-Moxo Ox]; (B) Desoxidesidratação em catalisadores de óxido de metal oxofílico [MMoxo Ox]; e (C) Hidrogenólise de ligação C–C em catalisadores de metal [M] ou metal [M] com catalisadores de base [base]. 24

Figura 2 - Etapas elementares para hidrogenólise de glicerol em uma superfície de metal. 25

Figura 3 - Mecanismo da hidrogenólise de sorbitol: S– sorbitol; EG– etileno glicol; I– intermediários; GLY– glicerol; LA– ácido lático; PG – propanodiol. 26

Figura 4 - Mecanimos de hidrogenólise de poliois. 26

Figura 5 - Mecanismo de hidrogenólise de sacarídeos: S: amido, oligômeros, glicose; M: metanol; P: polióis; DA: glicóis e monoálcois. 27

Figura 6 - Representação esquemática dos reatores de leito gotejante: (a) RLG convencional. (b) RLG estruturado; (c) Micro-reator de leito gotejante. 36

Figura 7 - Regime de fluxo em Reator de Leito Gotejante. Regime de fluxo em reator de leito gotejante. (a) regime de fluxo gotejante; (b) regime de fluxo pulsante; (c) regime de fluxo spray; (d) regime de fluxo de bolha. 45

Figura 8 - Diagrama de Charpentier e Favier para regime de escoamento em reator de leito gotejante. (A)- regime gotejante; (B)- regime pulsante; (C)- regime de fluxo de spray. 52

Figura 9 - Mapa do regime de fluxo baseado nas velocidades superficiais das fases gasosa e líquida. 53

Figura 10 - Mapa do regime de fluxo com base no número de Reynolds da fase gasosa e líquida. 53
Figura 11 - Mapa do regime de fluxo com base nos fluxos mássicos da fase gasosa e líquida. 54
Figura 12 - Efeito da pressão de operação sob a perda de carga em reator de leito gotejante. Sistema: Hexamo/Nitrogênio e Hélio/partículas de vidro, d_r = 2,2cm e d_p 1,14mm. 58
Figura 13 - Condições fluidodinâmicas trabalhada, segundo Diagrama de Charpentier (1975). Área em destaque corresponde fluidodinâmicas trabalhadas. 88
Figura 14 - Esquema das relações de dependência entre os parâmetros do modelo. 92
Figura 15 - Representação da malha numérica para aplicação do MDFI. 96
Figura 16 - Esquema da rotina de cálculos para obtenção dos perfis de concentração. 105
Figura 17 - Perfis de concentração em modo transiente. Hidrogenólise de sacarídeos em Reator de Leito Gotejante. (a) S, (b) PE, (c) M, (d) PGA. Condições: TBR, $cat.Ru(1.0\,\%)/AC$, 50.0 bar, 473K; $u_L = 2 \times 10^{-4} m/s$; $u_G = 5 \times 10^{-3} m/s$. 107
Figura 18 - Evoluções de concentração em modo transiente. Hidrogenólise de sacarídeos em Reator de Leito Gotejante. (a) S, (b) PE, (c) M, (d) PGA. Condições: TBR, $cat.Ru(1.0\,\%\,wt.)/AC$, 50,0 bar, 473K; $u_L = 2 \times 10^{-4} m/s$; $u_G = 5 \times 10^{-3} m/s$. 108
Figura 19 - Perfis de concentração em estado estacionário. Hidrogenólise de sacarídeos em Reator de Leito Gotejante. Efeito da temperatura. (a) S, (b) PE, (c) M, (d) PGA. Condições: TBR, $cat.Ru(1.0\,\%\,wt.)/AC$, 50,0 bar, 473K; $u_L = 2 \times 10^{-4} m/s$; $u_G = 5 \times 10^{-3} m/s$. 110
Figura 20 - Consumo de S e seletividade em produtos em estado estacionário. Hidrogenólise de sacarídeos em Reator de Leito Gotejante. Influência da temperatura. (a) consumo de 111

S; (b) Seletividade em PE; (c) seletividade em M; (d) seletividade em PGA.

Figura 21 - Perfis de concentração em estado estacionário. Hidrogenólise de sacarídeos em Reator de Leito Gotejante. Efeito da variação da velocidade da fase líquida. (a) S – (sacarideos + glicose+sorbitol);(b) PE – grupo de C_5 a C_2, derivado da hidrogenólise de C-C; (c) M – metanol; (d) PGA – grupo de C_5 a C_2 derivado da hidrogenólise de C-O. Condições fixas: catalisador $Ru(1{,}0\%)/C$; P= 50 bar, T = 473 K, $u_G = 5 \times 10^{-3} m/s$; $y_{H2} = 1{,}0$; $\varepsilon_r = 0{,}47$; $\varepsilon_p = 0{,}33$; $\rho_r = 1100\ kg/m^3$; $\rho_p = 2351{,}8\ kg/m^3$. 114

Figura 22 - Consumo de S e seletividade em produtos em estado estacionário. Hidrogenólise de sacarídeos em Reator de Leito Gotejante. Influência da velocidade da fase líquida. (a) consumo de S; (b) Seletividade em PE; (c) seletividade em M; (d) seletividade em PGA. 115

Figura 23 - Perfis de concentração em estado estacionário. Hidrogenólise de sacarídeos em Reator de Leito Gotejante. Efeito da variação da velocidade da fase gasosa. (a) S – (sacarideos + glicose+sorbitol);(b) PE – grupo de C_5 a C_2, derivado da hidrogenólise de C-C; (c) M – metanol; (d) PGA – grupo de C_5 a C_2 derivado da hidrogenólise de C-O. Condições fixas: catalisador $Ru(1{,}0\%)/C$; P= 50 bar, T = 473 K, $u_L = 2 \times 10^{-4} m/s$; $y_{H2} = 1{,}0$; $\varepsilon_r = 0{,}47$; $\varepsilon_p = 0{,}33$; $\rho_r = 1100\ kg/m^3$; $\rho_p = 2351{,}8\ kg/m^3$. 117

Figura 24 - Perfis de concentração em estado estacionário. Hidrogenólise de sacarídeos em Reator de Leito Gotejante. Efeito da composiçao da fase gasosa. (a) S – (sacarideos + glicose+sorbitol);(b) PE – grupo de C_5 a C_2, derivado da hidrogenólise de C-C; (c) M – metanol; (d) PGA – grupo de C_5 a C_2 derivado da hidrogenólise de C-O. 119

Condições fixas: catalisador $Ru(1{,}0\%)/C$; P= 50 bar, T = 473 K, $u_L = 2 \times 10^{-4} m/s$; $u_L = 5 \times 10^{-3} m/s$; $\varepsilon_r = 0{,}47$; $\varepsilon_p = 0{,}33$; $\rho_r = 1100\ kg/m^3$; $\rho_p = 2351{,}8\ kg/m^3$.

Figura 25 - Consumo de S e seletividade em produtos em estado estacionário. Hidrogenólise de sacarídeos em Reator de Leito Gotejante. Efeito da composição da fase gasosa. (a) consumo de S; (b) Seletividade em PE; (c) seletividade em M; (d) seletividade em PGA. 120

Figura 26 - Influência da temperatura sobre os parâmetros cinéticos, efetividade e número de Damkohler. (a) $K\gamma$; (b) $\phi\gamma$; (c) $\eta\gamma$ e (d) $Da\gamma$. Em que $\gamma = A, B, C, D, E$ e F. 124

Figura 27 - Influência da velocidade da fase líquida sobre os parâmetros hidrodinâmicos e dispersivos. 125

Figura 28 - Influência da velocidade da fase líquida sobre a perda de carga e tempo espacial. 126

Figura 29 - Influência da variação da velocidade da fase líquida sobre os parâmetros de transferência de massa, efetividade e número de Damkohler. *J = S, PE, M e PGA*; $\gamma = A, B, C, D, E$ e F. 127

Figura 30 - Influência da composição da fase gasosa sobre os parâmetros hidrodinâmicos. 128

Figura 31 - Influência da composição da fase gasosa sobre os parâmetros de transferência de massa: *J = S, PE, M e PGA*. 128

Figura 32 - Influência da composição da fase gasosa sobre os parâmetros cinéticos, efetividade e número de Damkohler. $\gamma = A, B, C, D, E, F$. 129

Figura 33 - Ilustração esquemática do fluxo molar que atravessa um volume infinitesimal do reator de leito gotejante. 161

Figura 34 - Representação gráfica de *ln(k)* versus (1/T) para de terminação da energia de ativação. 166

Figura 35 - Mecanismo de hidrogenólise catalítica de sacarídeos. S – sacarídeos; M – metanol; PE – conjunto de C_5 a C_2 167

derivados da quebra da ligação C-C; PGA – conjunto de C_5 a C_2 derivados da quebra de ligação C-O.

Figura 36 - Esquema reacional da hidrogenólise catalítica de sacarídeos. (a) etapas I, II, III, (b) etapas II, III. 167

Figura 37 - Paridade das concentrações calculadas e experimentais dos componentes da hidrogenólise. Efeito da temperatura. Condições: Ru (1,0% em peso) / carvão ativado, 50,0 bar, 453 K, 473 K. 168

Figura 38 - Viscosidade reduzida, como função da temperatura e pressão reduzida. 170

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Uso de reator de leito gotejante na indústria química.	44
Tabela 2 -	Correlações para cálculo do regime de transição.	51
Tabela 3 -	Constantes e fatores propostos por diversos autores para o cálculo do coeficiente transferência de massa líquido-sólido.	79
Tabela 4 -	Correlações para dispersão axial proposta por diversos autores.	83
Tabela 5 -	Características leito catalítico.	87
Tabela 6 -	Características da fase líquida e gasosa sob condições padrões de 1atm e 20°C, na entrada do reator.	87
Tabela 7 -	Condições operacionais do reator catalítico.	88
Tabela 8 -	Taxa de reação parametrizada e constante cinética combinada.	90
Tabela 9 -	Correlações dos parâmetros do modelo.	93
Tabela 10 -	Variação da temperatura. Consumo, rendimento e seletividade na posição do reator em que a produção de PE é máxima.	112
Tabela 11 -	Variação da temperatura. Consumo, rendimento e seletividade na saída do reator.	113
Tabela 12 -	Variando a composição da fase líquida. Consumo, rendimento e seletividade na posição do reator em que a produção de PE é máxima. (condições de operação T = 473K e P = 50bar).	115
Tabela 13 -	Variando a composição da fase líquida. Consumo, rendimento e seletividade na saída do reator. (condições de operação T = 473K e P = 50bar).	116
Tabela 14 -	Variando a composição da fase gasosa. Consumo, rendimento e seletividade na posição do reator em que a produção de PE é máxima. (condições de operação T = 473K e P = 50bar).	121
Tabela 15 -	Variando a composição da fase gasosa. Consumo, rendimento e seletividade na saída. (condições de operação	121

T = 473K e P = 50bar).

Tabela 16 - Variação percentual nos valores dos parâmetros da modelagem em decorrências da aplicação das diferentes condições operacionais. 131

Tabela 17 - Planilha de cálculos para determinação da energia de ativação média da hidogenólise de sacarídeos. 166

Tabela 18 - Fração mássica dos reagentes e produtos da hidrogenólise de sacarídeos em reator de leito lama. Condições: cat. Ru (1,0 % massa)/carbono ativado (d_p = 200x10^{-6} m), 50,0 bar. Efeito da temperatura. 168

Tabela 19 - Constantes de velocidade da hidrogenólise de sacarídeos Efeito da temperatura Condições: Ru (1.0 % massa)/carbono ativado (d_p = 200x10^{-3} m), 50,0 bar. 169

SUMÁRIO

1	**INTRODUÇÃO**	**18**
2	**REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**	**21**
2.1	HIDROGENÓLISE DE CARBOIDRATOS	21
2.1.1	**Mecanismos de hidrogenólise de Carboidrato**	**22**
2.1.2	**Catalisadores de Hidrogenólise**	**28**
2.1.3	**Efeitos da pressão parcial de hidrogênio, temperatura, tamanho das partículas e promotores**	**31**
2.1.3.1	Tamanho	32
2.1.3.2	Pressão	32
2.1.3.3	Temperatura	33
2.1.4	**Hidrogenação e Hidrogenólise Catalítica de Carboidratos em Operações Contínuas**	**34**
2.2	REATORES DE LEITO GOTEJANTE	35
2.2.1	**Características dos Reatores de Leito Gotejante**	**35**
2.2.1.1	Fenômenos envolvidos em RLG	40
2.2.1.2	Vantagens e desafios do uso de RLG	42
2.2.1.3	Uso de RLG em processos químicos industriais	43
2.2.2	**Hidrodinâmica e Regimes de Fluxo**	**45**
2.2.2.1	Regime de leito gotejante (Trickle Flow Regime)	46
2.2.2.2	Regime pulsante (Pulse flow regime)	47
2.2.2.3	Regime Spray (Spray flow regime)	48
2.2.2.4	Regime de bolhas (Bubbly flow regime)	48
2.2.2.5	Transição de Regime de Fluxo	49
2.2.2.6	Mapeamento de regime de fluxo	51
2.2.3	**Estimação dos Parâmetros Hidrodinâmicos**	**54**
2.2.3.1	Perda de carga	54
2.2.3.2	Retenção de líquido	59
2.2.3.3	Molhabilidade Parcial	65
2.2.3.4	Transferência de Massa	73
2.2.3.4.1	*Transferência de Massa Interna ao Catalisador*	73
2.2.3.4.2	*Transferência de Massa externa ao Poro do Catalisador*	74

2.2.3.5	Dispersão Axial	80
2.2.3.6	Fator de Efetividade	83
3	**MATERIAL E MÉTODO**	**86**
3.1	CINÉTICA DA HIDROGENÓLISE CATALÍTICA DE SACARIDEOS	86
3.2	REATOR DE LEITO GOTEJANTE	87
3.3	ESTABELECIMENTO DO REGIME DE OPERAÇÃO DO PROCESSO	88
4	**MODELAGEM DO REATOR DE LEITO GOTEJANTE**	**90**
4.1	CORRELAÇÕES PARA CÁLCULO DOS PARÂMETROS DO MODELO	91
4.2	PROPRIEDADES DAS FASES FLUIDAS NAS OPERAÇÕES DO REATOR DE LEITO GOTEJANTE	94
4.3	SOLUÇÃO NUMÉRICA DAS EQUAÇÕES DO MODELO	95
5	**RESULTADOS E DISCUSSÃO**	**106**
5.1	PREVISÕES DO COMPORTAMENTO DO RLG EM MODO TRANSIENTE	106
5.2	SIMULAÇÃO DAS OPERAÇÕES EM REGIME ESTACIONÁRIO	109
5.2.1	**Efeito da temperatura**	**109**
5.2.2	**Efeito da velocidade da fase líquida**	**113**
5.2.3	**Efeito da velocidade da fase gasosa**	**116**
5.2.4	**Efeito da composição da fase gasosa**	**118**
5.3	EFEITOS DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS SOBRE OS PARÂMETROS	122
5.3.1	**Efeito da temperatura sobre os parâmetros do modelo**	**123**
5.3.2	**Efeito da velocidade da fase líquida sobre os parâmetros do modelo**	**125**
5.3.3	**Efeito da composição da fase gasosa sobre os parâmetros do modelo**	**127**
6	**CONSIDERAÇÕES FINAIS**	**132**
6.1	CONCLUSÕES	132
6.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	134
	REFERÊNCIAS	**135**
	APÊNDICE A – SOLUÇÃO DO SISTEMA DE EQUAÇÕES	**158**

DIFERENCIAIS REPRESENTATIVOS DA CINÉTICA DE HIDROGENÓLISE CATALÍTICA DE CARBOIDRATOS
APÊNDICE B – PROCEDIMETOS PARA OBTENÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO DO REATOR DE LEITO GOTETANTE 161
APÊNDICE C – CÁLCULO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO MÉDIA PARA OS COMPONENTES DA REAÇÃO DE HIDROGENÓLISE CATALÍTICA DE SACARÍDEOS 166
ANEXO A – CINÉTICA EXPERIMENTAL E MODELO REPRESENTATIVO 167
ANEXO B – DIAGRAMA DA VISCOSIDADE REDUZIDA, COMO FUNÇÃO DA TEMPERATURA E PRESSÃO REDUZIDA 170

1 INTRODUÇÃO

A demanda mundial por petróleo permanece, considerando suas aplicações como fonte de energia e / ou matéria-prima para síntese de produtos no contexto das indústrias química, petroquímica e farmacêutica. No entanto, os elevados custos de produção e os impactos ambientais causados pelo seu uso e transformação fazem com que se utilizem alternativas baseadas na biomassa vegetal, de baixo custo de produção, sustentáveis e com efeitos menos nocivos ao meio ambiente.

O conjunto de biomassas renováveis consiste em vários produtos de diferentes naturezas químicas, como carboidratos, aminoácidos, terpenos, lipídios e, em geral, biopolímeros de altas massas moleculares, como celulose, hemicelulose, quitina, amido e lignina. Esses compostos estão disponíveis em maior escala como materiais vegetais e resíduos do agronegócio. O amido e a biomassa lignocelulósica são matérias-primas sacarídicas, destacando-se por sua estrutura polimérica baseada principalmente em glicose e complementada por outros sacarídeos. Suas macromoléculas e derivados oligoméricos são apresentados como fontes ou intermediários para diferentes processos químicos e bioquímicos (hidrogenação, hidrogenólise, oxidação, fermentação, enzimas, ...).

O processamento catalítico de hidrogenação de polissacarídeos (celulose, amido), dissacarídeos (sacarose, manose, lactose, ...) e monossacarídeos (glicose, frutose, xilose, ...) envolvem mecanismos que incluem reações de hidrólise, hidrogenação e hidrogenólise. Tradicionalmente, a extração de sacarídeos de estruturas poliméricas ocorre na presença de ácidos solúveis diluídos (H_2SO_4, HCl, H_3PO_4, HNO_3, ácidos fórmico e tricloroacético, ácidos oxálico e benzenossulfônico) que geram um meio composto por diferentes oligossacarídeos, dissacarídeos e monossacarídeos. Alternativamente, com catalisadores ácidos sólidos, é possível decompor essas estruturas poliméricas em monossacarídeos, que em uma sequência operacional sob temperatura e pressão moderadas podem ser hidrogenados para formar álcoois poliídricos, especialmente sorbitol. Em condições mais severas de temperatura e pressão, é possível processar a hidrogenólise catalítica de polióis e seus derivados, formando, no caso do sorbitol, polióis de cadeia inferior (xilitol, arabitol, eritritol, glicerol, ...), glicóis (propanodióis, etilenoglicol, ...) e monoálcoois.

Em particular, originado de amido ou celulose por hidrólise química ou enzimática, ou por catálise heterogênea, o monômero de glicose ou seus oligômeros podem ser transformados por hidrogenação de rotas catalíticas que promovem a produção de polióis e seus derivados. A hidrogenólise dos polióis ocorre com a quebra das ligações C-C e C-O e adição de hidrogênio. Neste domínio, os principais ativadores são os catalisadores Ru, Pd, Pt, Ni e Cu, envolvendo os promotores alcalinos e preparados em diferentes suportes como sílica, zeólita, alumina, dióxido de titânio, nanofibras de carbono e carvão ativado.

Reconhecendo que as operações em reatores de lama trifásicos têm a vantagem de operar em regime cinético químico, mas com indicação para produção relativamente pequena, são indicadas operações contínuas em maior escala usando um reator de leito gotejante, para o qual se deve fazer observância à geometria do reator, às condições hidrodinâmicas e à irrigação parcial do leito e de acordo com as limitações devido aos efeitos de transferência de massa.

A hidrogenólise de polióis e glicóis tem sido conduzida principalmente por meio de operações em batelada em reatores de leito de lama sob altas pressões. Assim, a extrapolação para uso em escalas maiores deve requerer avaliações adicionais com vistas a operações contínuas e sob altas pressões. Para descrever o processo contínuo, deve ser considerado um modelo heterogêneo com dispersão axial e molhamento parcial do catalisador, o que é possível por meio de balanços de massa e energia incluindo a cinética de reação, os efeitos de transferência de massa nas interfaces gás-líquido e líquido-sólido, e internos ao catalisador, e considerando a molhabilidade do leito.

Em destaque, a temperatura exerce efeito sobre as interações na superfície do catalisador (reação, adsorção-dessorção), enquanto a velocidade da fase líquida opera sobre as limitações devidas às transferências de massa. Ciente destas influências, observadas as evidências no comportamento operacional do processo contínuo, trabalho é feito de modo a manipular os perfis de concentração dos compostos intermediários e finais do mecanismo reacional do processo de hidrogenólise. Neste procedimento é possível orientar o processo para determinadas seletividades em poliois e glicois.

Estudos experimentais com validações quantitativas, conduzidos no LPC da UFPE, foram realizados em uma unidade piloto de laboratório, procedendo à pressões moderadas e baixas temperaturas. Maranhão (2001) operou com

catalisador de níquel e hidrogênio glicose, frutose e sacarose com catalisador de níquel a 373 K a 413 K e 24 bar, ressaltando a seletividade em sorbitol e manitol. Silva (2003) procedeu a modelagem do processo de hidrogenação catalítica do metilestireno (α-ME), propondo um modelo heterogêneo para descrever o sistema trifásico presente no reator de leito gotejante. Cabral (2006) estudou a reação de hidrogenação da glicose, xilose e lactose em reator de leito gotejante nas condições de 393K a 423K, 10 bar de pressão de H_2, com vasão da fase fluida constante, usando catalisador de Ni (4,81 %)/C. Lima (2011) realizou a oxidação da lactose e do soro de queijo com catalisador de paládio a 90 ^oC e 5 bar, procedendo à produção do ácido lactobionico. Melo (2015) realizou simulações para um reator de leito gotejante contínuo operando a hidrogenólise do glicerol com catalisador de rutênio. Ele consolidou suas previsões usando dados de linha de base da cinética experimental com o catalisador Ru (3%) Ca (5%) / Carvão ativado.

No presente trabalho, foram fixados no âmbito do objetivo geral, primeiro realizar avaliações cinético-operacionais do comportamento experimental da hidrogenólise de sacarídeos em batelada com um catalisador de Ru/C, para em seguida caracterizar de forma quantitativa o processo continuo de conversão dos sacarídeos e produção de poliois em reator de leito gotejante.

De modo específico, inicialmente buscou-se estabelecer condições de temperatura e pressão adequadas para as operações, nas quais foram propostas taxas de conversão dos sacarídeos e de produção de polióis e metanol.

Na sequência, conhecidas as taxas de reação, objetivando a concepção do processo continuo, foi formulado um modelo preditivo dinâmico da operação em um reator de leito gotejante, construído com determinadas dimensões e características para fins de processamento isotérmico sob pressão elevada.

Estabelecida a condição dentro do regime de leito gotejante, foi possível prever variações da seletividade de produtos (metanol, poliois, glicóis e monoálcoois) com a velocidade da fase líquida, mantendo-se as demais condições de pressão, temperatura e tipo de catalisador. Interferindo no processo através da razão da composição da fase gasosa H_2/N_2 busca-se estabelecer uma razão estequiométrica adequada promovendo economia pelo uso racional de H_2 sob pressão parcial.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 HIDROGENÓLISE DE CARBOIDRATOS

Como um recurso abundante e renovável baseado em carbono, a biomassa fornece uma matéria-prima promissora (e uma alternativa ao petróleo) para produzir produtos químicos de valor agregado e combustíveis de alta densidade energética (CARATZOULAS et al., 2014; CORMA; IBORRA; VELTY, 2007; WALKER et al., 2019; WU et al., 2016). No entanto, a biomassa de origem renovável contém uma quantidade significativa de oxigênio e, consequentemente, os fluxos de reagentes bioderivados possuem densidade de energia reduzida, menor estabilidade hidrotérmica e química, assim como maior acidez comparada às biomassas de origem fósseis (GILKEY; XU, 2016; MENG et al., 2015; WALKER et al., 2019). Por conseguinte, a produção de produtos químicos com funções idênticas ou semelhantes como blocos de construção atuais ou combustíveis de alta densidade de energia a partir de biomassa envolve reações de desoxigenação catalítica removendo funcionalidades de oxigênio seletivamente (METTLER; VLACHOS; DAUENHAUER, 2012). Estes casos, as reações envolvem hidrogenólise, desidratação (CHHEDA; HUBER; DUMESIC, 2007; WANG; NOLTE; SHANKS, 2014), reforma (DAVDA et al., 2005), ou pirólise (HUBER; IBORRA; CORMA, 2006). Entre essas, a hidrogenólise oferece uma abordagem atraente para reduzir e remover grupos funcionais de oxigênio em moléculas derivadas de biomassa por etapas de ruptura das ligações C – O e C – C e usam hidrogênio como um redutor limpo e de baixo custo (YUN; BERDUGO-DÍAZ; FLAHERTY, 2021).

Uma reação é chamada de hidrogenólise quando ocorre a adição do hidrogênio através de uma ligação sigma. Essa reação pode ocorrer, por exemplo, quando há a quebra de uma ligação carbono-heteroátomo como O, N, S ou halogênios, por exemplo, ou entre uma ligação carbono-carbono (CONNOR; ADKINS, 1932). Tais quebras ocorrem mais facilmente nas ligações polarizadas, neste caso ligando um carbono-heteroátomo, do que nas não polarizadas como carbono-carbono (BRAINER NETO, 2012). As reações dos oxigenados com hidrogênio sobre catalisadores metálicos ou não metálicos não apenas promovem ruptura das ligações C – O e C – C, mas também transferem simultaneamente

átomos de hidrogênio para ligações insaturadas, o que aumenta a estabilidade química dos produtos (YUN; BERDUGO-DÍAZ; FLAHERTY, 2021). A hidrogenólise é favorecida na presença de catalisadores sólidos ativos com grande área da superfície contendo o metal. Geralmente são utilizados catalisadores metálicos pertencentes ao grupo VIIIB, tais como Ni, Ru, Pt, Pd e Rh (RUPPERT; WEINBERG; PALKOVITS, 2012; SCHMAL, 2012; ZHANG; WILSON; LEE, 2016).

A hidrogenólise da ligação sigma C-O é considerada a mais importante reação de ruptura. Durante a hidrogenólise de álcoois, o grupo OH é substituído por um átomo de hidrogênio, as vezes denominada desoxigenação ou redução para alcanos. A hidrogenólise das ligações C-O é favorecida pela formação de um íon carbânio estável, ligado ao grupo de saída como, por exemplo, a hidroxila (OH^{-}). Já a hidrogenólise das ligações carbono-carbono requer condições mais severas para a quebra dessas ligações, por ser uma ligação não polarizada (BRAINER NETO, 2012; CONNOR; ADKINS, 1932; YUN; BERDUGO-DÍAZ; FLAHERTY, 2021).

Os catalisadores metálicos suportados podem ainda ter caráter bifuncional ou multifuncional. Tanto nas hidrogenações como nas desidrogenações, podem ocorrer reações sobre os metais – características da hidrogenação e desidrogenação -, como também sobre os suportes, onde ocorrem reações de isomerização, desidratação ou craqueamento (RUPPERT; WEINBERG; PALKOVITS, 2012; SCHMAL, 2012; YUN; BERDUGO-DÍAZ; FLAHERTY, 2021).

As taxas relativas de transferência de hidrogênio e etapas de hidrogenólise influenciam a composição dos intermediários reativos presentes nas superfícies do catalisador e, conseqüentemente, a distribuição dos produtos formados pela subseqüente clivagem da ligação C – O ou C – C (YUN; BERDUGO-DÍAZ; FLAHERTY, 2021). Portanto, o conhecimento dos mecanismos das reação mais relevantes, predominantes na ruptura das citadas ligações e os requisitos em termos de sítios ativos para essas etapas são necessários para projetar catalisadores e operar reatores que transformam biomassa em substitutos desejados para produtos petroquímicos.

2.1.1 Mecanismos de hidrogenólise de Carboidrato

A produção e valorização de polióis a partir de compostos derivados de biomassa têm ocupado espaço cada vez maior em biorrefinarias (ISIKGOR; BECER,

2015; JIN et al., 2016; KIM et al., 2019; NAKAGAWA et al., 2020), assim como motivou o desenvolvimento de pesquisas recentes em reações de hidrogenólise seletiva.

A conversão seletiva de glicerol, xilitol, eritritol ou sorbitol em blocos de construção químicos oferece oportunidades significativas para melhorar a viabilidade dos processos que produzem produtos químicos renováveis e biocombustíveis (BOZELL; PETERSEN, 2010; GUMINA et al., 2018). Especificamente, a formação de α, ω- dióis como etilenoglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol e 1,6-hexanodiol oferece uma via alternativa para formar produtos químicos essenciais para a indústria de polímeros (GUMINA et al., 2018). A produção de cadeia mais longa ou número ímpar de carbono α, ω- dióis (por exemplo, 1,5-pentanodiol) não prontamente disponíveis a partir de produtos petroquímicos também pode levar a poliésteres ou poliamida com propriedades únicas (YUN; BERDUGO-DÍAZ; FLAHERTY, 2021).

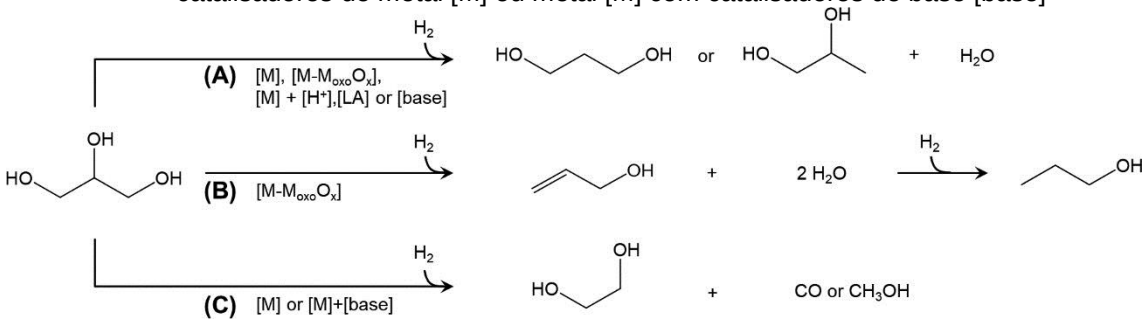
O glicerol fornece um modelo ideal para examinar os mecanismos de reação, comparar taxas e seletividades para a ruptura da ligação C – O e C – C e examinar os fatores que influenciam a regiosseletividade dessas reações em polióis. Conceitos desenvolvidos usando glicerol como base de teste podem ser estendidos para hidrogenólise de polióis maiores, com maior complexidade, mas também com potencial para produzir produtos de maior valor (eritritol, xilitol, sorbitol). Apesar da relativa simplicidade do glicerol, as vias de reação e etapas elementares relatadas para clivar ligações C – O são complexas devido em parte à natureza bifuncional da maioria dos catalisadores examinados (YUN; BERDUGO-DÍAZ; FLAHERTY, 2021).

A hidrogenólise de polióis representa uma rota potencial para produzir produtos químicos de valor agregado, como α, ω- dióis, polióis de cadeia mais curta, álcoois insaturados, monoálcoois ou alcanos. Os polióis possuem vários grupos hidroxila quimicamente semelhantes; portanto, as reações de hidrogenólise formam uma mistura diversa de produtos, dependendo das taxas e localizações relativas da clivagem da ligação C – O e C – C, bem como dos eventos de abstração H. Conforme Figura 1, a ruptura das ligações C – O produz polióis com menos grupos hidroxila e água em metais e óxidos de metal, mas também álcoois alílicos (ou alceno de dióis). A ruptura da ligação C – C dos polióis cria álcoois e polióis de cadeia mais curta que pode reagir posteriormente após a ruptura da ligação C-C e

C-O ao longo das vias para polióis ou álcoois (YUN; BERDUGO-DÍAZ; FLAHERTY, 2021).

A ativação da ligação O – H é um recurso comum para a adsorção de glicerol nas superfícies do catalisador. Após um catalisador de metal em condições neutras e básicas, o glicerol se liga ao sítio de metal por meio de η_1(O)-alcóxido por clivagem de O-H no grupo hidroxila terminal (AUNEAU et al., 2011; FAHEEM et al., 2016; SALCICCIOLI; VLACHOS, 2011).

Figura 1 - Diferentes vias de hidrogenólise de glicerol: (A) Hidrogenólise de ligações C – O em metal [M], catalisadores de metal [M] com ácido de Brønsted Lewis [H +], catalisadores de ácido Lewis [LA] ou de base [base] ou catalisadores de óxido de metal oxofílico [M-M_{oxo} O_x]; (B) Desoxidesidratação em catalisadores de óxido de metal oxofílico [MMoxo O_x]; e (C) Hidrogenólise de ligação C–C em catalisadores de metal [M] ou metal [M] com catalisadores de base [base]



Fonte: Yun; Berdugo-Díaz e Flaherty, (2021).

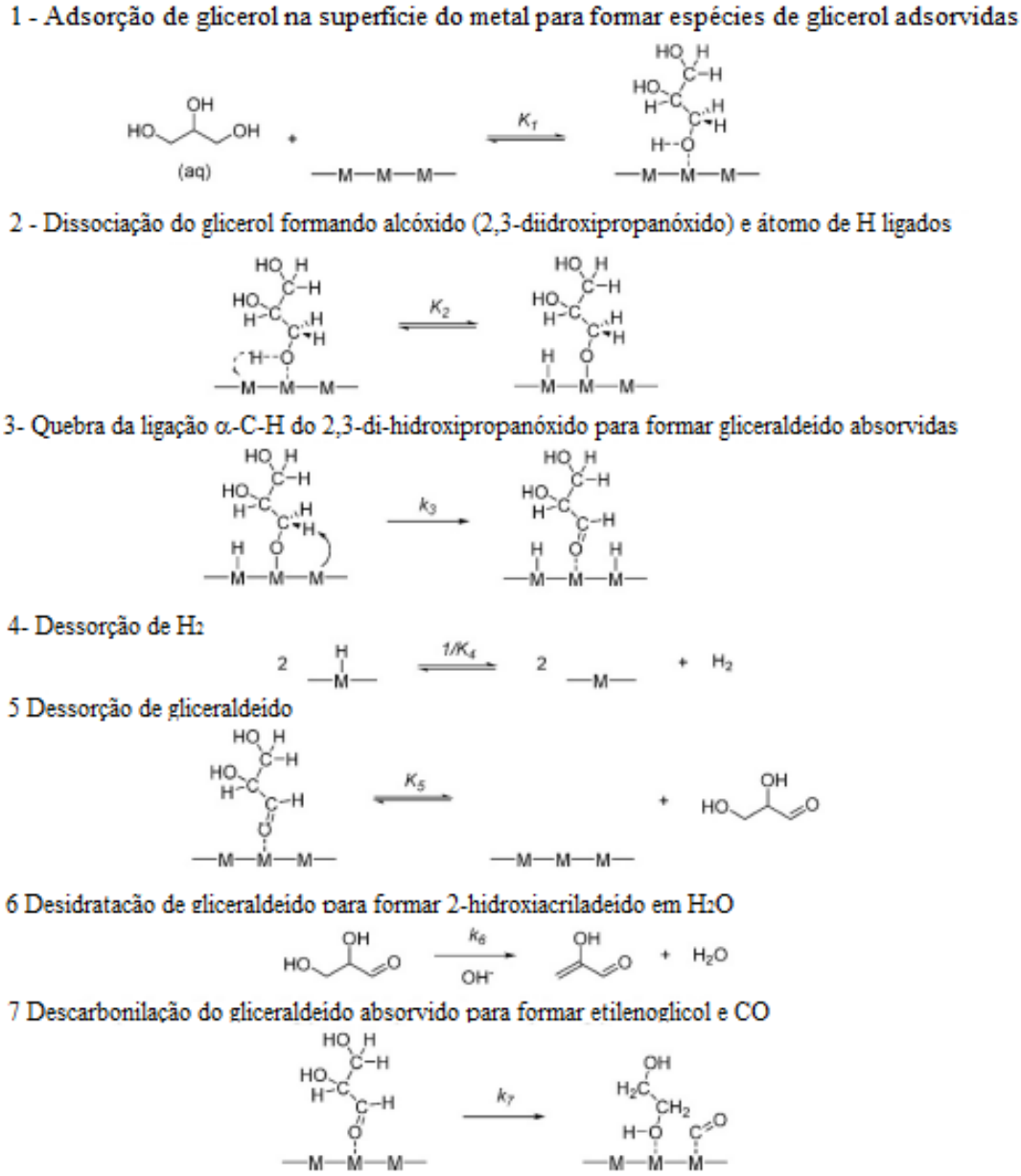
A desidrogenação subsequente produz intermediários de aldeído com estrutura η_2(C,O)-aldeído que sofre ainda a clivagem da ligação C–O. A clivagem da ligação C–C ocorre após outras desidrogenações de espécies η_2(C,O)-aldeído (AUNEAU et al., 2011; FAHEEM et al., 2016; SALCICCIOLI; VLACHOS, 2011). Na presença de funções ácidas com sítios de metal, o glicerol adsorve com η1(O)-alcóxido no ácido de Lewis ou sítio de ácido de Brønsted (COPELAND et al., 2013; FOO et al., 2014; GARCÍA-FERNÁNDEZ et al., 2017), e as etapas de desidratação subsequentes envolvem diferentes ligações C–O. Em um caso particular, num catalisador de óxido de metal oxofílico, os polióis vicinais formam η_2(O, O)-diolatos em óxidos de metal oxofílico parcialmente reduzidos e, em seguida, clivam as ligações C–O (AHMAD; CHAPMAN; NICHOLAS, 2011; XI et al., 2020).

Montassier et al. (1991) propuseram um mecanismo envolvendo a desidrogenação de glicerol a gliceraldeído seguida por desidratação e hidrogenação em catalisador Ru /C.(119) O glicerol pode se ligar às superfícies metálicas por meio da ruptura da ligação O – H para formar η1(O)-alcóxidos. Subsequentemente, a

desidrogenação cineticamente relevante ocorre para formar intermediários η2 (C, O)-gliceraldeído. A clivagem da ligação C–O, mais provavelmente no grupo hidroxila terminal, e a hidrogenação ocorre para formar 1,2-propanodiol.

Conforme esquema apresentado na Figura 2, Sun, Wang e Liu (2017) propuseram um mecanismo sequencial de etapas elementares para a hidrogenólise do glicerol.

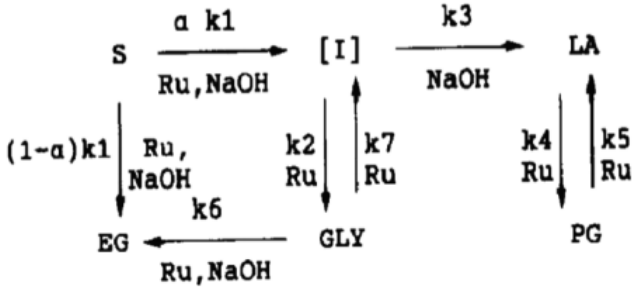
Figura 2 - Etapas elementares para hidrogenólise de glicerol em uma superfície de metal.



Fonte: SUN; WANG; LIU, 2017.

Tronconi et al. (1992) utilizaram um catalisador Ru(5%)/C em meio alcalino, na presença de hidróxido de sódio como lpromotor, e verificaram duas rotas possíveis a partir do sorbitol, conforme esquema apresentado na Figura 3.

Figura 3 - Mecanismo da hidrogenólise de sorbitol: S– sorbitol; EG– etileno glicol; I– intermediários; GLY– glicerol; LA– ácido lático; PG – propanodiol.

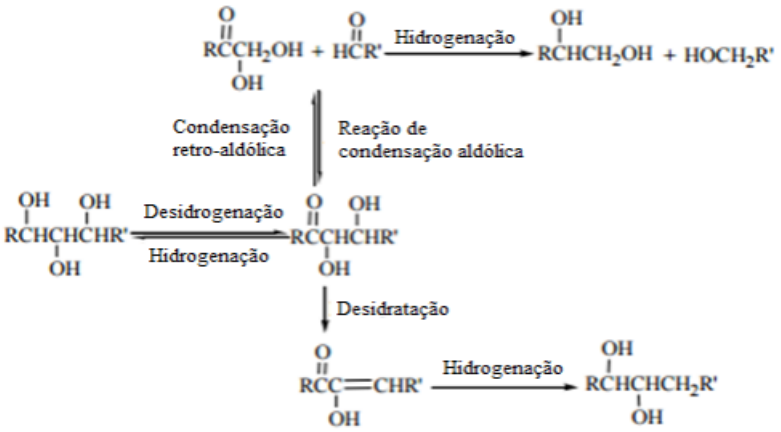


Fonte: Tronconi et al. (1992).

De acordo com a Figura 3, a primeira rota sugere que a ação combinada do catalisador com o promotor básico produz diretamente etileno glicol. Na segunda, este efeito produz intermediários como o ácido lático devido à presença do hidróxido de sódio, que em seguida é convertido pela ação do rutênio em 1,2- propanodiol. Por outro lado, ainda estes intermediários podem produzir glicerol pela ação do catalisador que em seguida é convertido em etileno glicol pela ação combinada do catalisador-promotor alcalino (TRONCONI et al., 1992).

Wang, Hawley e Furney (1995) propuseram um mecanismo para as reações de hidrogenólise de polióis. Neste mecanismo, a reação de retro- condensação aldólica é predominante na quebra das ligações entre carbonos (Figura 4).

Figura 4 - Mecanimos de hidrogenólise de poliois.

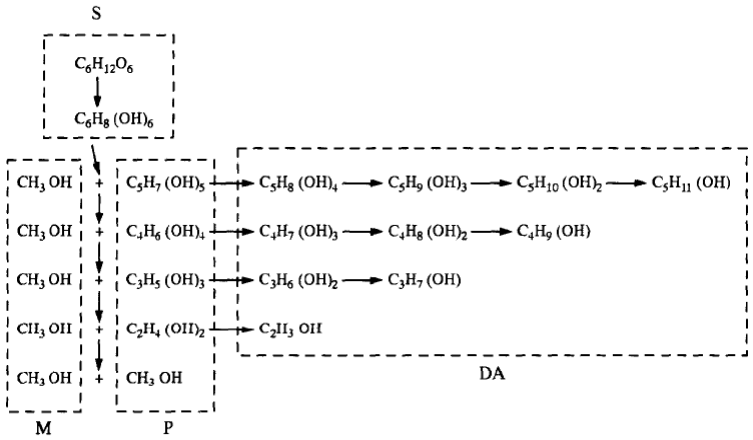


Fonte: Wang, Hawley e Furney (1995).

De acordo com o mecanismo proposto, o efeito de promoção do óxido de cálcio é causado por OH - (liberado quando o CaO reage com a água), que pode catalisar a condensação retro-aldol do aldeído intermediário para gerar glicóis. No entanto, a condensação retro-aldol é o segundo passo para a hidrogenólise de sorbitol e só ocorre após sua desidrogenação para alguns aldeídos intermediários. Dessa forma, por meio da combinação com um catalisador metálico, (Ru/CNFs, CaO) pode ocorrer a promoção da hidrogenólise do sorbitol.

Abreu, Lima e Zoulalian (1995) estudaram a hidrogenólise catalítica do amido de milho em reator de leito de lama descontínuo, sob condições: catalisador de Ru(1%)/C, pressão de 50,0 bar de H_2, nas temperaturas de 453 K, 473 K e 493 K e propuseram o mecanismo dado pela Figura 5.

Figura 5 - Mecanismo de hidrogenólise de sacarídeos: S: amido, oligômeros, glicose; M: metanol; P: polióis; DA: glicóis e monoálcois.



Fonte: Abreu; Lima; Zoulalian, (1995)

A primeira etapa do mecanismo envolve a decomposição do amido em produtos como a glicose que, por sua vez, pode ser extraída em grande quantidade, utilizando-se geralmente ácido sulfúrico e/ou clorídrico diluído (AUNEAU et al., 2014; LIU et al., 2018; ZHANG et al., 2019). A glicose obtida no processo sofre hidrogenação catalítica formando sorbitol (LIU; LIU; ZHANG, 2019; WERPY; PETERSEN, 2004). Por meio da hidrogenólise catalítica do sorbitol, pode ser convertido em produtos de relevante importância industrial, como o propileno glicol, o etileno glicol e os butanodióis, glicerol, ácidos orgânicos e álcoois (CAI et al., 2020; GUMINA et al., 2018; SHANTHI et al., 2018).

2.1.2 Catalisadores de Hidrogenólise

A hidrogenólise de carboidratos como sorbitol para produzir glicóis requer a quebra seletiva de ligações C-C e C-O. Normalmente esse processo se dá pelo emprego de catalisadores suportados com teores de metais nobres como Ru (ABREU; LIMA; ZOULALIAN, 1995; AUNEAU et al., 2014; DEUTSCH; LAHR; SHANKS, 2012; FERREIRA; SILVA; FERREIRA, 2013; GUO et al., 2015; MURILLO LEO et al., 2016; SUN; LIU, 2011; ZHAO et al., 2010), Pd (HAUSOUL et al., 2015; JIA; LIU, 2015; RIVIÈRE et al., 2017; SUN; LIU, 2011), Pt (BANU et al., 2011) e metais comuns como Ni (CAI et al., 2020; SILVA, 2019; SUN; LIU, 2014; ZHANG et al., 2014) e Cu (JIN et al., 2015; SUN; LIU, 2014; WANG et al., 2019), geralmente com a promoção de aditivos básicos como CaO, $Ca(OH)_2$ e NaOH. Diversos tipos de suportes aplicados para esse fim, como por exemplo: sílica, zeólita, alumina, dióxido de titânio, nanofibras de carbono, carvão ativado, dentre outros. Para favorecer o processo, é importante uma considerável dispersão do metal no suporte e a interação do mesmo no meio reacional (SILVA, 2019). O carvão ativado é bastante utilizado como suporte aos catalisadores, pois ele possui características importantes como elevada superficial elevada, assim como boa estabilidade a temperaturas e a pressões elevadas (LIU; LIU; ZHANG, 2019; SCHMAL, 2012; ZHAO et al., 2010). O tipo de metal e seus teores nos catalisadores suportados influenciam diretamente na conversão e na seletividade da hidrogenólise (ROSS, 2011). Os catalisadores de rutênio, mesmo sendo um metal de alto valor, são atrativos para o processo de hidrogenólise de sorbitol, em termos de seletividade para glicóis, pois pequenas quantidades podem proporcionar altas conversões (GUO et al., 2015; ZHAO et al., 2010).

Kusunoki et al. (2005) reportaram vários metais nobres (Ru, Rh, Pt e Pd) com 5% em massa suportados em carvão ativado, sobre as seguintes condições: 20% em massa de glicerol em 20 mL de solução aquosa, pressão inicial de 8 MPa, tempo de reação igual a 10 h e massa de catalisador igual a 150 mg. A atividade catalítica da reação de hidrogenólise para diferentes metais decresce na seguinte ordem: Ru/C >> Pt/C > Pd/C > Rh/C. Nesse caso, o catalisador Ru/C apresentou uma conversão de 6,3% enquanto que o catalisador Pt/C que foi o segundo metal mais reativo dos testados apresentou um valor de conversão igual a 1,1%. Entretanto, o catalisador Ru/C apresentou a menor seletividade para 1,2-propanodiol, entre os

catalisadores testados, apresentando-se na seguinte ordem decrescente de seletividade: Pd/C > Pt/C > Rh/C >> Ru/C, com valores iguais a 93,1; 87,6; 58,6 e 17,9 respectivamente (KUSUNOKI et al., 2005).

Auneau et al. (2011) verificaram a atividade catalítica do irídio na hidrogenólise da glicerina e o efeito da adição de hidróxido de sódio na reação. As condições da reação foram: volume reacional de 6 mL com 5% em massa de glicerol, 30 mg de catalisador, temperatura de 180 °C, por 12 h de reação, pressão de 50 bar de H_2 e diluição testada para hidróxido foi de 0,1 M. Sem adição de hidróxido obteve-se uma conversão de 5,6% e uma seletividade em 1,2-propanodiol de 1%, enquanto a solução de 0,1M de hidróxido de sódio obteve-se 12,1% e 10%, respectivamente (AUNEAU et al., 2011).

Sun et al. (2011) realizam a hidrogenólise do xilitol sobre catalisadores de Ru, Rh, Pd e Pt suportados em carvão ativado ou em óxidos diversos. A reação foi realizada a temperaturas entre 433 e 513 K, sob pressão na faixa de 0,5 a 10 Mpa de H_2, com adição de $Ca(OH)_2$, $Mg(OH)_2$ ou $CaCO_3$ ao meio reacional. Os catalisadores foram seletivos para a obtenção de 1,2 propilenoglicol e monoetilenoglicol, sendo os sólidos de Ru/C apresentaram maiores atividades e seletividades de glicóis que os Ru suportados em TiO_2, ZrO_2, Al_2O_3 e Mg_2AlO_x. Os efeitos observados foram atribuídos às propriedades ácidas e básicas dos metais e suportes para a hidrogenação/desidrogenação, que influenciam diretamente o caminho da reação. Uma grande dependência da atividade e seletividade com relação à temperatura de reação, pressão de H_2 e valores de pH foram também observadas.

Maris e Davis (2007) sugeriram a quebra da ligação C-C catalisada principalmente por metal em Ru/C em vez da clivagem da ligação C-C catalisada por base, ao mostrar que a adição de base (CaO) aumenta principalmente a taxa de consumo total de glicerol por meio da clivagem da ligação C-O e C-C por um fator de 50, enquanto a adição de base mostra o efeito menos promocional na taxa de formação de etilenoglicol por meio da clivagem da ligação C-C apenas por um fator de 2 (0,1 M $C_3H_8O_3$ em H_2O, 0,8 M CaO, 4,0 MPa H_2 , 473K).

Wang et al. (2013) também propuseram a quebra da ligação C-C catalisada por metal em catalisadores de metais nobres (Ru, Rh, Pt ou Pd) suportados em ZrO_2, como evidenciado pela seletividade distinta em etilenoglicol (5,5-21,0%) e na

conversão (20,4- 22,9%), sugerindo que os locais básicos no ZrO_2 têm influência mínima na quebra da ligação C-C (1,1 M $C_3H_8O_3$ em H_2O, 6,0 MPa H_2, 473K).

Checa et al. (2012) testaram a atividade catalítica de diferentes metais na hidrogenólise do glicerol. Os metais utilizados foram: Rh, Pt, Pd e Au suportados em óxido de zinco. A reação foi realizada sobre as seguintes condições: volume reacional igual a 20 mL de solução aquosa de glicerol com concentração igual a 1,36 M, 30 mg de catalisador, temperatura igual a 180 °C e pressão de hidrogênio igual a 20 bar, agitação de 1000 rpm e tempo de reação igual a 12 h. Os sistemas Pt e Rh suportados apresentaram os melhores resultados de conversão, com valores de conversão igual a 6,6% e 4,9%, respectivamente.

Yang et al. (2015) realizaram um estudo da produção catalítica de 2,5-dimetilfurano a partir de 5-hidroximetilfurfural em presença do catalisador Ni/Co_3O_4. Sob condições de temperatura de 130 °C e pressão de 1,0 MPa, foi observada uma produção de 76% de 2,5-dimetilfurano.

Wang et al. (2015) estudaram a hidrogenólise do sorbitol para glicerol e glicóis utilizando catalisadores M/MgO (M = Ni; Co; Cu). De acordo com a atividade e seletividade observadas, sugeriram uma via de reação da hidrogenólise do sorbitol para polióis C_2/C_3 e uma maior degradação dos polióis C_2/C_3 sob condições hidrotérmicas de hidrogenação sobre o catalisador M-MgO. De um modo geral, destacaram que a capacidade de hidrogenólise utilizando os catalisadores de Cu e Co na quebra de ligações C-C é considerada fraca, enquanto que o catalisador de Ni favorecia fortemente a clivagem C-O. Logo, o Cu e o Co são catalisadores adequados para a conversão de glicerol em propileno glicol com alta seletividade, sem quebra de ligação C-C. Quando foi adicionado MgO, a atividade e a seletividade para os polióis inferiores aumentaram para todos os catalisadores, sugerindo que o metal e o MgO desempenham papéis importantes na promoção da reação. Quando $Ca(OH)_2$ foi adicionado, a atuação na reação foi melhorada significativamente.

Silva (2019) estudou o processo de hidrólise, hidrogenação e hidrogenólise a partir do amido de milho, levando em consideração diferentes tipos de catalisadores, o teor de metal na sua superfície, a pressão, a temperatura e a influência do meio ácido/básico sobre as reações. Para as reações de hidrogenólise, com o catalisador bimetálico, observou que o aumento da temperatura favoreceu a conversão do sorbitol que chegou até 71,6 %, com seletividades de 40,7 % em 1,2- propanodiol,

26,5 % em etileno glicol e 25,8 % em glicerol a 220 ^{o}C. Para o catalisador trimetálico, a conversão do sorbitol foi a mais baixa observada dentre os três catalisadores avaliados, com a seletividade mais alta em produtos voláteis (44,8 %).

Guo et al (2015) observaram conversão completa do sorbitol e 60 % de seletividade para glicóis, usando catalisador Ru/CNTs promovido por WO_x na presença de $Ca(OH)_2$ em 478 K. Cai, et al (2020) estudaram os efeitos do catalisador $Ni/La_2O_3/ZrO_2$ para a hidrogenólise de sorbitol. A introdução de um promotor alcalino melhorou a dispersão de Ni, devido à forte interação entre Ni^{2+} e o promotor alcalino. Ao otimizar o processo, observaram maior seletividade de produtos-alvo (etilenoglicol, 1,2-propanodiol e glicerol) de 74,8 % usando o catalisador $(10\%)Ni/(5\%)La_2O_3/ ZrO_2$, nas condições de 220^{o}C, 4 MPa de H_2 pressão e um tempo de 4 h de reação.

A adição de segundo metal ou funcionalidade de ácido pode aumentar a seletividades para a quebra da ligação C – O sobre a clivagem C – C, alterando a estabilidade e os modos de coordenação preferidos das espécies de superfície reativas e introduzindo funções catalíticas adicionais que modificam o mecanismo (YUN; BERDUGO-DÍAZ; FLAHERTY, 2021).

Amada et al., (2011) relataram que a taxa de consumo de glicerol e seletividades de produto para 1,2- e 1,3-propanodióis permaneceram constantes para o catalisador $Ir\text{-}ReO_x$ / SiO_2 quando a razão de H+ para locais de Ir aumentou de 1 para 12,4 pela adição de H_2SO_4. Em contraste com estes resultados, as taxas de hidrogenólise de glicerol aumentaram quando um co-catalisador ácido (Amberlyst 15 ou Nb_2O_5) foi adicionado ao Ru/C, que forneceu evidências para o processo de reação por desidratação catalisada por ácido seguida por hidrogenação sobre Ru/C (BALARAJU et al., 2009; MIYAZAWA et al., 2007).

2.1.3 Efeitos da pressão parcial de hidrogênio, temperatura, tamanho das partículas e promotores

A definição das características do catalisados como tamanho das partículas, suporte e promotores, bem como as condições de operação, temperatura e pressão, podem exercer influência significativa nos rendimentos do processo de reação catalítica.

2.1.3.1 Tamanho

O tamanho das nanopartículas de metal também influencia as taxas de renovação e a posição intramolecular para a ruptura da ligação C – C. Diversos publicações explicaram as diferenças nas taxas e seletividades para a ruptura da ligação C–C em alcanos em partículas de diâmetros diferentes como consequência do impedimento estérico, em razão dos átomos de metal subcoordenados se ligarem fortemente e romperem ligações C – C em posições substituídas (BOND; SLAA, 1994; GOODMAN, 1982; KALAKKAD et al., 1993; SINFELT; YATES, 1967).

As taxas de hidrogenólise e seletividades diferem entre os catalisadores compostos de nanopartículas de metal em um suporte inerte e as mesmas nanopartículas presentes em um ácido sólido (por exemplo, aluminossilicatos), isso porque o ácido de Brønsted catalisa a isomerização de alcenos formados por desidrogenação de alcano. Como resultado, as ligações C – C rompem dentro dos isômeros derivados do reagente inicial e produzem distribuições distintas de produtos (MCVICKER et al., 2002).

Wang et al (2019) realizaram testes em catalisadores de Cu/C para observar a influência do tamanho das partículas e da presença de $Ca(OH)_2$ na hidrogenólise de sorbitol. Segundo os autores a variação do tamanho das partículas não apresenta efeito aparente na seletividade para quebra C_3/C_3 e C_2/C_4. Por outro lado, a variação da equivalência de $Ca(OH)_2$ tem profundo relevante na seletividade.

2.1.3.2 Pressão

As taxas e seletividades para a ruptura de ligações C – C em posições com substituição distinta (por exemplo, ligações 2C– 2C *vs* ligações 3C– 2C) ou em diferentes posições intramoleculares em um determinado alcano dependem da pressão de hidrogênio e do temperatura do reator (YUN; BERDUGO-DÍAZ; FLAHERTY, 2021). As razões das taxas de quebra da ligação C-C em posições endocíclicas não substituídas para substituídas em metil ciclohexano, 1,3-dimetil ciclohexano e n-propil ciclohexano aumentaram com a pressão de hidrogênio em catalisadores de Ir/SiO_2 (20 KPa cicloalcano, 0,1-6 MPa de H_2, 593 K) porque os estados de transição que quebram a ligação C-C nas posições substituídas

possuem menos átomos de H do que aqueles que clivam as ligações C-C nas posições não substituídas (FLAHERTY; UZUN; IGLESIA, 2015).

Zhao et al (2010) ao realizar estudos da influência da pressão de hidrogênio na hidrogenálise de sorbitol, empregando Ru/CFNs, observou que na faixa de 6,0 a 8,0 MPa houve aumento da conversão de sorbitol, por outro lado, na faixa 8,0 a 10,0 MPa foi observada um leve diminuição da conversão de sorbitol.

2.1.3.3 Temperatura

Diversos estudos realizaram hidrogenólise de sorbitol utilizando temperatura de reação que variaram de 473 a 493 K para favorecimento do processo (JIA; LIU, 2015; TANG et al., 2021; WANG et al., 2015; ZHANG; WILSON; LEE, 2016). Banu et al. (2011) estudaram o efeito da temperatura (variando de 473 a 503 K), no processo de hidrogenólise do sorbitol utilizando catalisador de níquel suportado em zeólita NaY. Observaram que, inicialmente, ocorreu um aumento considerável na conversão em torno de 473 a 493 K, mas o aumento não foi significativo entre 493 e 503 K. A seletividade para 1,2-propanodiol aumentou sensivelmente com o aumento da temperatura. Posteriormente, realizaram as demais análises utilizando a temperatura fixa de 493 K para favorecer o processo, visto que em temperaturas superiores não ocorria um aumento significativo da conversão; e que em temperaturas abaixo desse valor, ocorria uma diminuição da conversão do sorbitol (BANU et al., 2011).

Silva (2019) avaliou o processo de hidrólise, hidrogenação e hidrogenólise a partir do amido de milho. Segundo o autor, no processo de hidrólise-hidrogenação, realizado de forma direta, observou-se uma conversão do amido de 100%, com a concentração de sorbitol chegando a 71,1 g L^{-1} com o catalisador Ni-(10%)-Ru-(2%)/C2 na temperatura de 200ºC, em 4h de reação. Nestas reações, o aumento da temperatura e do teor de rutênio favoreceram a formação de sorbitol. Para as reações de hidrogenólise, com o catalisador bimetálico, observou-se que o aumento da temperatura favoreceu a conversão do sorbitol que chegou até 71,6%, com seletividades de 40,7% em 1,2-propanodiol, 26,5% em etileno glicol e 25,8% em glicerol a 220 ºC.

Auneau et al (2014) realizaram estudos da hidrogenólise de xilitol em meio alcalino para produzir principalmente etileno e propilenoglicóis, usando catalisador Ru/C em reator de leito gotejante. Segundo os autores o aumento da concentração

de base no intervalo considerado (razão molar xilitol/NaOH = 0,1-0,2) também aumenta a conversão de xilitol acelerando a reação de retro-condensação sem degradar significativamente os intermediários. Observaram também, que entre a faixa de pressão 40 a 80 bar houve uma maior seletividade para EG e 1,2-PDO em 60 bar.

2.1.4 Hidrogenação e Hidrogenólise Catalítica de Carboidratos em Operações Contínuas

Dias da Silva (2003) procedeu a modelagem do processo de hidrogenação catalítica do metilestireno (α-ME), propondo um modelo heterogêneo para descrever o sistema trifásico presente no reator de leito gotejante. O modelo desenvolvido permitiu prever perfis de concentrações ao longo do reator e respostas transientes dos reagente H_2 α-ME nas fases fluidas e sólida em consequência de estímulos transientes em forma de degrau positivo de concentração introduzido na alimentação da fase gasosa e líquida.

Maranhão e Abreu (2005) utilizaram um sistema reativo com catalisador de níquel, hidrogênio, glicose, frutose e sacarose, 373 K, 413K e 24 bar. Eles ressaltaram a seletividade em sorbitol e manitol. Observaram conversões de glicose de 44 % a 413 K. No processamento da sacarose, produções consecutivas de monossacarídeos e polióis levaram a rendimentos de 24 % para sorbitol e manitol a 413 K.

Cabral (2006) estudou a reação de hidrogenação da glicose, xilose e lactose em reator de leito gotejante nas condições de 393 K a 423K, 10 bar de pressão de H_2, com vasão da fase fluida constante, usando catalisador de Ni (4,81)/C. Segundo o autor, foi obtido conversão de 24,6 % para hexose com rendimentos em sorbitol de 12,9 % e conversão de 17,2 %para a pentose com rendimentos em xilitol de 17,5 %. O dissacarídeo lactose é 14,9 % convertido com rendimento em monossacarídeos e lactitol de 17,67 % e 26,48 %, respectivamente.

Melo (2015) realizou simulações em reator contínuo do tipo leito gotejante, empregando dados experimentais da hidrogenólise de glicerol. Os resultados de sua análise mostraram conversões de 86 % do glicerol, rendimento de 38 % e seletividade de 20 % para o etilenoglicol (Ru(3 %)Ca(5 %)/C) e conversão de 95 % com rendimento de 58 % e seletividade de 42 % em 1,2-propandiol (Ru(4 %)/C).

Manuale et al., (2018) realizaram estudos experimentais da hidrogenólise de glicerol em glicóis em reatores trifásicos de fluxo contínuo. As variações de temperatura e pressão indicaram um valor máximo 97 % (a 230 °C e 14 bar) na seletividade para 1,2-propanodiol (MANUALE et al., 2018). Sepúlveda et al (2017) estudaram a reação de hidrogenólise do glicerol em um reator de leito contínuo de fluxo contínuo utilizando catalisadores de cromita de cobre e Cu/Al_2O_3. Verificou-se baixa conversão em temperaturas inferiores a 190 °C. Quando o sistema estava na faixa de temperatura de 210-230 °C, a conversão de glicerol foi completa e a seletividade ao propileno glicol foi estável em cerca de 60-80 % durante todo o período de reação de 10h, independentemente do nível de pressão de hidrogênio (1 a 20 atm).

2.2 REATORES DE LEITO GOTEJANTE

Reatores de leito gotejante (RLGs) são reatores de leito fixo em que os reagentes de fases gasosa e líquida fluem no sentido vertical sobre um leito de partículas sólidas de catalisador. Possuem característica particulares, em relação ao modo de operação, sob baixa intensidade da fase líquida e gasosa apresentando fenômeno próprio da molhabilidade parcial das partículas sólidas.

2.2.1 Características dos Reatores de Leito Gotejante

Quanto a sua configuração, eles podem ser categorizados em três formas (RANADE; CHAUDHARI; GUNJAL, 2011):

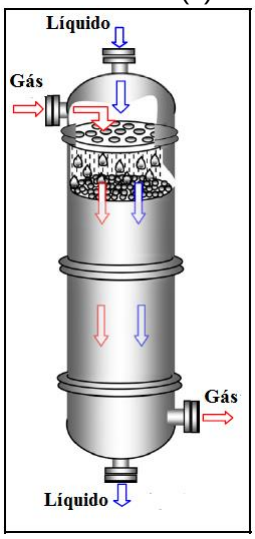
- Reatores convencionais de leito gotejante: compreendendo leitos empacotados aleatoriamente de partículas de catalisador poroso (LÄMMERMANN et al., 2018; MEDEROS; ANCHEYTA, 2007; RANADE; CHAUDHARI; GUNJAL, 2011).
- Reatores de leito gotejante semiestruturados: compreendendo acondicionamento não aleatório de partículas ou catalisador revestido em embalagem estruturada ou reatores monolíticos compreendendo um grande

número de pequenos canais revestido com uma camada de catalisador (MEWES; LOSER; MILLIES, 1999).

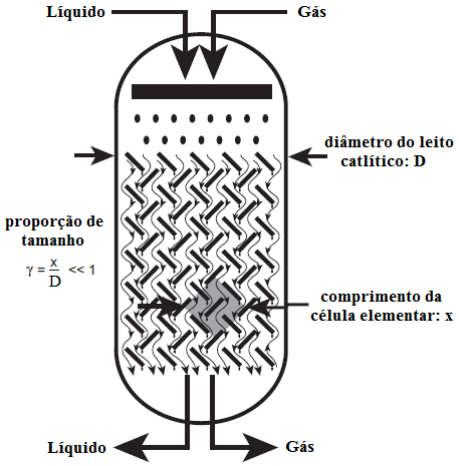
- Reator de micro-leito: compreendendo uma série de microcanais embalados com partículas de catalisador (AL-RIFAI et al., 2016; KASHID; KIWI-MINSKER, 2009; LOSEY; SCHMIDT; JENSEN, 2001).

A Figura 6 mostram esquemas das configurações dos reatores de leito gotejante convencional, reator de leito semiestruturado e reator de micro-leito.

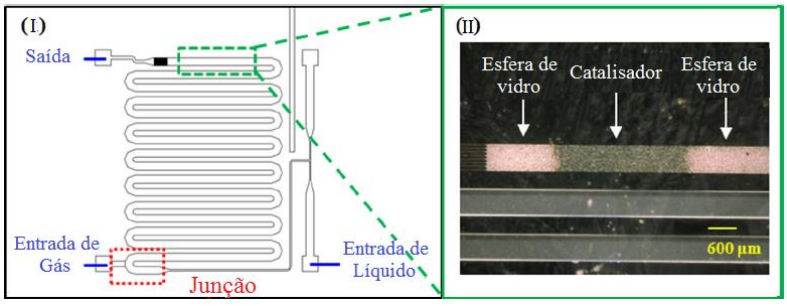
Figura 6 - Representação esquemática dos reatores de leito gotejante: (a) RLG convencional. (b) RLG estruturado; (c) Micro-reator de leito gotejante.



(a)



(b)



(c)

Fontes: (a) Ranade et al. (2011); (b) Mewes et al. (1999); (c) Al-Rifai et al., (2016).

Os reatores de leito estruturados e de micro-leito apresentam algumas vantagens em relação ao convencional. A forma estruturada do leito permite maior resistência mecânica às partículas, maior uniformidade de escoamento na fase fluida, no entanto este tipo de configuração exige limite de carga de catalizador e pressão (MEWES; LOSER; MILLIES, 1999). Os micro-leitos apresentam como

principal vantagem o uso de partículas muito pequenas, permitido maiores taxas de transferência de calor e massa, no entanto, o custo inicial e dificuldades operacionais (entupimento e limpeza) são algumas das desvantagens em relação aos reatores leito de gotejante convencionais (LOSEY; SCHMIDT; JENSEN, 2001). Diversas pesquisas têm sido desenvolvidas para melhoria no desempenho dos reatores trifásicos, no entanto, a grande maioria dos processos industrias utilizam a configuração convencional de leito gotejante (AZARPOUR; REZAEI; ZENDEHBOUDI, 2021; MEDEROS; ANCHEYTA, 2007; RANADE; CHAUDHARI; GUNJAL, 2011). Particularmente, o foco principal do estudo do presente trabalho está no “reator convencional de leito gotejante”, que referimos apenas como reator de leito gotejante. As demais configurações fogem do escopo dessa pesquisa.

Em reatores de leito gotejante, catalisador suportado em material inerte é usado para fornecer resistência mecânica as partículas *(pellets)*. Várias formas de catalisadores como esférica, cilíndrica, extrudados e trilobos são usadas na prática. Em alguns casos, formatos de partículas, como tubos cilíndricos, anéis Raschig e fios medidores, anéis de palheta e filamentos, promovem menor perda de carga (à custa de menor carga de catalisador), são usados (AL-DAHHAN et al., 1998; BOYER; VOLPI; FERSCHNEIDER, 2007; LÄMMERMANN et al., 2018; RANADE; CHAUDHARI; GUNJAL, 2011). Um RLG pode ter 10-30 m de altura, montado com uma ou várias seções de leito fixo de partículas de catalisador (MEDEROS; ANCHEYTA; CHEN, 2009). O leito do catalisador é geralmente apoiado numa placa de peneira (com tela de arame). As fases gasosa e líquida são alimentadas ao leito do reator através do distribuidor apropriado. Distribuição adequada das fases de fluido no leito catalítico frequentemente controla o desempenho do reator e a eficiência da transferência de calor. Os distribuidores de líquidos são geralmente na forma de múltiplos bicos divisores com aberturas em várias posições radiais com entrada central (AZARPOUR; REZAEI; ZENDEHBOUDI, 2021; MEDEROS; ANCHEYTA; CHEN, 2009; RANADE; CHAUDHARI; GUNJAL, 2011). Outros tipos como distribuidor de tampa, distribuidor de placa de peneira ou leito de partículas finas também são usados no topo da coluna para obter uma distribuição uniforme. Em alguns reatores de leito gotejante grandes, a redistribuição das fases reagentes é necessária para evitar a formação de pontos quentes dentro dos reatores (RANADE; CHAUDHARI; GUNJAL, 2011).

Os reatores de leito gotejante operam de moderadas a altas pressões, até 300 bar, sendo em sua maioria na faixa de 20-30 bar (AL-DAHHANK et al., 1998; BOYER; VOLPI; FERSCHNEIDER, 2007). As reações conduzidas nesse tipo de reator requerem altas temperaturas, que favorecem o aumento da expansão do gás e impedem que o reagente gasoso se dissolva completamente no líquido. Elevadas pressões atuam contra isso e ajudam a aumentar a solubilidade. Contudo, efeitos da pressão de operação podem conduzir alterações nos diferentes parâmetros hidrodinâmicos (perda de carga, retenção liquida e eficiência de molhamento), por isso são consideravelmente importantes para a projeção e proposição de aumentar a escala (NIGAM; LARACHI, 2005).

O controle de temperatura pode ser realizado usando camisas externas ou serpentinas de resfriamento internas. Em alguns casos, os fluxos de gás e/ou líquido são reciclados para aumentar a eficácia da velocidade do fluido para controlar a temperatura e também manipular a níveis de conversão desejada (MEDEROS; ANCHEYTA; CHEN, 2009; RAMACHANDRAN, 1983). Os reagentes não convertidos e os produtos formados são retirados do fundo do reator. A parte inferior, portanto, consiste em um separador de líquido e gás. Para processamento de grande volume, vários reatores podem ser operados em série ou paralelo (AZARPOUR; REZAEI; ZENDEHBOUDI, 2021; RANADE; CHAUDHARI; GUNJAL, 2011).

Em um RLG, o líquido goteja as partículas de catalisador como filmes ou riachos, enquanto o gás é distribuído como uma fase contínua para baixo ou para cima com base em sua configuração mais eficiente (LÄMMERMANN et al., 2018; MEDEROS; ANCHEYTA; CHEN, 2009; RANADE; CHAUDHARI; GUNJAL, 2011).

A operação concorrente ascendente promove melhor mistura axial e radial que a operação descendente devido a transferência de massa e de calor entre líquido e sólido serem maiores. Este uso é aconselhável para reações altamente exotérmicas em que o calor tem que ser removido do reator continuamente (KUNDU; SAROHA; NIGAM, 2001). Essa forma de operação de fluxos resulta em inundação do leito catalítico, que é raramente empregado em aplicações industriais em comparação com os TBRs de fluxo descendentes (AL-DAHHAN et al. 1997).

Por sua vez, a operação concorrente descendente é usada geralmente em reatores industriais devido às vantagens do ponto de vista da distribuição de líquidos, eficiência de molhamento e estabilidade térmica, melhor estabilidade

mecânica, relativamente baixa perda de carga e ausência de inundações (LATIFI, 1988).

Quando o escoamento é descendente para as fases gás e líquido e de acordo com as características de empacotamento do leito são observados basicamente quatro regimes de escoamento, são eles: gotejante, pulsante, spray e borbulhante (NG; CHU, 1987). Os reatores industriais operam tanto na região de transição entre o gotejante e o pulsante, quanto no regime de fluxo pulsante, devido à alta interação gás-líquido nesses regimes (AZARPOUR; REZAEI; ZENDEHBOUDI, 2021).

Os regimes mencionados acima podem ser amplamente categorizados dentro de duas classes principais: regime de baixa interação e de alta interação. O de baixa interação (gotejante) não existe no modo de operação ascendente. Por outro lado, o uso de regime de alta interação (bolha, pulsante e spray) tem sido sugerido para os modos de operação ascendente e descendente (RANADE; CHAUDHARI; GUNJAL, 2011). Há diferença entre os regimes de escoamento nos dois modos de operação, porém, o domínio de regime pulsante é maior para o modo concorrente ascendente quando comparado ao modo de operação descendente (SAROHA; KHERA, 2006).

O reator trifásico de leito gotejante, que opera com as fases fluidas de modo descendente concorrente sob regime de baixa interação funciona com baixas velocidades de escoamento, tanto das fases fluidas, a fase gasosa preenche a maior parte dos espaços vazios da coluna vertical, enquanto o líquido escoa laminarmente entre as partículas do leito (MEDEROS; ANCHEYTA; CHEN, 2009). 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 líquido (AL-DAHHAN et al., 1998; RANADE; CHAUDHARI; GUNJAL, 2011). Os parâmetros representativos dos fenômenos hidrodinâmicos 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 (AZARPOUR; REZAEI; ZENDEHBOUDI, 20 21). 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 (MARANHÃO, 2001).

2.2.1.1 Fenômenos envolvidos em RLG

Quando os reagentes nas fases gasosa e líquida fluem sobre um leito catalítico, vários processos que ocorrem em macro, meso-escala e micro-escala controlam as taxas gerais de reações químicas envolvidas no processo. Dependendo do grau de umedecimento, os reagentes gasosos atingem a superfície do catalisador pela fase líquida ou por contato direto (RANADE; CHAUDHARI; GUNJAL, 2011). A difusão intrapartícula do gás dissolvido e reagentes líquidos, adsorção na superfície do catalisador e as reações químicas ocorrem simultaneamente nas partículas do catalisador. Os produtos se difundem de volta a partir dos locais através da difusão intrapartícula para as fases líquidas e gasosas (MEDEROS; ANCHEYTA; CHEN, 2009). No caso da fase líquida, há uma complexidade adicional devido a existência de líquido estagnado entre as partículas de catalisador. A fração de volume líquido no reator de leito de gotejante é geralmente caracterizado como retenção de líquido dinâmico e líquido estático *holdup* (LAPPALAINEN et al., 2008). A troca entre estes duas quantidades freqüentemente determinam a distribuição efetiva do tempo de residência nos reatores de leito gotejante (AL-DAHHAN et al., 1997). A configuração das partículas afeta o fluxo dentro do leito e controla a queda geral de pressão, frações de volume líquido (estático e dinâmico) e, portanto, eficiência de molhabilidade, calor, e taxas de transferência de massa (AL-DAHHAN et al., 1997; AZARPOUR; REZAEI; ZENDEHBOUDI, 2021).

Vários regimes de fluxo diferentes, como fluxo gotejante, fluxo pulsante e regimes de fluxo de spray podem existir nos reatores de leito gotejante devido aos diferentes níveis de interações interfásicas (LÄMMERMANN et al., 2018). As propriedades físicas das fases gasosas e líquidas (e sua variação com a pressão e temperatura), características de empacotamento (tamanho, configuração, características de umedecimento, etc.), projetos de distribuidores, tamanho do reator e taxas de fluxo das fases gasosa e líquida influenciam os regimes de fluxo prevalecentes em qualquer operação de leito gotejante (RANADE; CHAUDHARI; GUNJAL, 2011).

Para qualquer regime de fluxo prevalecente, a distribuição dos reagentes da fase líquida no leito depende da qualidade da distribuição de líquido na entrada, variação geral na porosidade do leito, molhabilidade e forças capilares (LÄMMERMANN et al., 2018). Projeto de distribuidor de gás líquido, localização do distribuidor e camada superior da embalagem são parâmetros importantes para alcançar uma distribuição uniforme e para aumentar a utilização eficaz do leito catalítico. Configuração do leito (tamanho e forma das partículas, forma de empacotamento, não uniformidade da porosidade, e relação diâmetro da partícula por diâmetro da coluna) influencia significativamente a possível canalização e má distribuição de líquido dentro do reator (NIGAM; LARACHI, 2005; RANADE; CHAUDHARI; GUNJAL, 2011).

Diferentes arranjos de empacotamento locais existem em reatores de leito empacotados aleatoriamente e a natureza dos vazios formados entre as partículas afeta a estrutura do fluxo dentro do vazio e, portanto, controla as taxas de mistura, calor e transporte de massa (LÄMMERMANN et al., 2018). Também afeta a retenção de líquido estagnado e dinâmico no leito. Para reações exotérmicas, este fenômeno é importante onde o ressecamento de partículas pode levar à formação de pontos de acesso locais. Pontos quentes locais podem levar ao descontrole da temperatura, apresentando problemas de segurança (LATIFI, 1988). A evaporação do solvente proporciona complexidades adicionais nas taxas de transferência de calor e massa, na maioria das vezes provando benefícios para o controle de temperatura. A análise desses processos requer consideração cuidadosa do fluxo, mistura e outros processos de transporte que ocorrem em torno de um aglomerado de partículas (NIGAM; LARACHI, 2005).

A manipulação do tamanho e forma das partículas (esféricas, cilíndricos, trilobos e assim por diante) podem permitir algum grau de controle sobre a mistura e taxa de transporte. Uso de empacotamento estruturado em reatores de leito de gotejamento foi desenvolvido para obter melhores controles sobre as características de empacotamento local e, portanto, sobre a mistura local e taxas de transporte (AZARPOUR; REZAEI; ZENDEHBOUDI, 2021).

As condições de umedecimento parcial afetam as taxas de reação de várias maneiras, dependendo das condições de reação e das propriedades dos fluidos. Para controle cinético de reações, as taxas de reação são diretamente proporcionais à extensão da umedecimento de partículas (ILIUTA; LARACHI; GRANDJEAN,

1999). A condição de umedecimento parcial influencia a transferência de massa do gás e fases líquidas para sítios catalíticos disponíveis na partícula (superfície externa e poros internos) (MEDEROS; ANCHEYTA; CHEN, 2009). As taxas de transferência de massa de gás-partículas são significativamente aumentadas para direcionar o acesso de reagentes gasosos através da superfície não umedecida. Análise das taxas de reação sob condição de umedecimento parcial é extremamente complexo devido ao solvente e condensação/evaporação de substrato, variação de temperatura local e, portanto, as taxas de difusão, adsorção e reação (RANADE; CHAUDHARI; GUNJAL, 2011).

Em micro-escala, a compreensão da interação de sítios e espécies adsorvidas e mecanismo de transformações químicas usando uma abordagem de modelagem microcinética ajuda no desenvolvimento de modelos cinéticos realistas que podem ser usados para otimizar o desempenho geral dos reatores (AZARPOUR; REZAEI; ZENDEHBOUDI, 2021; RANADE; CHAUDHARI; GUNJAL, 2011).

Assim, o aumento em novas aplicações de reatores do tipo leito gotejante exige uma compreensão aprofundada dos fenômenos físicos e químicos envolvidos no contato entre as fases gasosas, assim como das ferramentas de engenharia para permitir alcance de melhores desempenhos na manipulação e controle das operações envolvidas. A inter-relação da cinética de reação e transferência de massa torna a análise do desempenho dos RLGs bastante complexa (AL-DAHHAN et al., 1997).

2.2.1.2 Vantagens e desafios do uso de RLG

Uma das principais vantagens dos reatores de leito gotejante é a sua simplicidade em operação sob condições de alta temperatura e pressão necessárias para a maioria dos processos catalíticos em escala industrial. Esta operação simples não requer unidade desacoplada para separação de catalisador e também é benéfica por provocar menor atrito no catalisador. Uma ampla faixa de tamanhos de partícula (0,5 a 12 mm de diâmetro) pode ser usada em reatores de leito gotejante (MEDEROS; ANCHEYTA; CHEN, 2009). Para tamanhos de partícula mais baixos, a perda de carga pode ser mais alta (AL-DAHHAN et al., 1997). Por outro lado, para partículas maiores, as taxas de reação podem ser limitadas por transferência de

massa intrapartícula e transferência de calor. No entanto, a energia total consumida é frequentemente menor porque os sólidos não estão suspensos como em um reator de leito de lama ou reator de leito fluidizado (RANADE; CHAUDHARI; GUNJAL, 2011). As condições de fluxo pistão são mais favoráveis em reatores de leito gotejante em comparação com outros reatores de fluxo trifásico, portanto, maiores conversão e seletividade são possíveis (AZARPOUR; REZAEI; ZENDEHBOUDI, 2021). Em leitos gotejantes, as reações homogêneos colaterais são minimizadas devido ao menor acúmulo de líquido. Da mesma forma, o rendimento superior por unidade de volume do reator pode ser alcançado devido ao maior tempo espacial em comparação com os reatores de leito de lama (AL-DAHHAN et al., 1997; KUNDU; SAROHA; NIGAM, 2001).

Gradientes de temperatura radiais podem ser significativos em reatores de leito de gotejante, tornando um desafio controlar reações altamente exotérmicas em operações de grande escala. Devido às taxas de fluxo de líquido mais baixas, umedecimento, distribuição não uniforme de líquido e má distribuição de líquido podem levar a desempenho geral inferior do reator (AL-DAHHAN et al., 1997; MEDEROS; ANCHEYTA; CHEN, 2009). O umedecimento parcial do catalisador também pode favorece as reações colaterais da fase gasosa, a formação de pontos de acesso ou mesmo as condições de temperatura de fuga. No entanto, esses problemas podem ser reduzidos usando resfriamento, excesso de solventes e redistribuidores de líquidos (AZARPOUR; REZAEI; ZENDEHBOUDI, 2021). Reatores de leito gotejante oferecem várias vantagens em comparação com outros reatores multifásicos, especialmente para operações de grande volume e, portanto, são escolhidos para uma ampla variedade de processos nas indústrias química e de petróleo (RANADE; CHAUDHARI; GUNJAL, 2011).

2.2.1.3 Uso de RLG em processos químicos industriais

Reatores de leito gotejante (RLGs) são os reatores mais comumente utilizados entre os sistemas de reação trifásica na indústria. Eles são usados em produtos químicos, petroquímicos, petróleo, tratamento de resíduos, processos eletroquímicos, química fina e bioquímicos (AL-DAHHAN et al., 1997). Esses reatores contribuem significativamente para a fabricação de combustíveis mais limpos por reações de hidrodessulfurização (HDS) e hidrodenitrogenação (HDN) em

refinarias. Vários outros tipos de reações envolvendo hidrogenação, oxidação, alquilação e cloração são realizadas vantajosamente em reatores de leito gotejante. Eles também podem ser empregados para a absorção de gás na reação líquido quando há uma razão muito alta ou muito baixa de vazões de líquido para gás (MEDEROS; ANCHEYTA; CHEN, 2009).

Alguns exemplos de aplicações industriais de reatores de leito de gotejante foram listados por Ranade et al. (2011), apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Uso de reator de leito gotejante na indústria química.

Tipo de reação	**Processo**	**Catalisador**	**Pressão (MPa)**	**Temperatura (K)**
Oxidação	Oxidação de etanol	Pd/Al	2	343-373
	Oxidação úmida de fenol	Pt/Al_2O_3	3-10	100-200
	Oxidação de ácido fórmico/ oxidação de matéria orgânica em tratamento de água/ oxidação de fenol	Co/SiO_2-AlO_2, CuO	0,1-1,5	300-403
Processamento de petróleo	Hidrodessurização, hidrodenitrificação, hidrodesmetalisação	Mo-Ni	20-80	593-653
Reação de hidrogenação	Hidrogenação de várias frações do petróleo, nitrocompostos, compostos carbonílicos, ácido carboxílicos para álcoois (ácido adípico para 1,6 hexanodiol).	Pd, Pt, Ni, Cu	3-10	323-423
	Hidrogenação seletiva de acetileno para separação compostos derivados de C_4 na presença de butadieno	Au/Al, Pd/Al_2O_3	0,1-2,5	313-523
	Hidrogenação de crotonaldeído e alfa-metilestireno para cumeno	(0,05%)Pd/Al_2O_3	0,1-5	373-773
	Hidrogenação de 2-butano 1,4-diol	Ni	10-30	350-450
	Hidrogenação de anilina para ciclohexilanilina	Pd/Al_2O_3	3-20	298-313
	Hidrogenação de glicose para sorbitol	Ru/C	8	373-393
	Hidrogenação de anidrido málico	Níquel de Raney, Pt/C	1-5	200-400
	Hidrogenação de extrato da	$Ni-Mo/Al_2O_3$	7	593-623

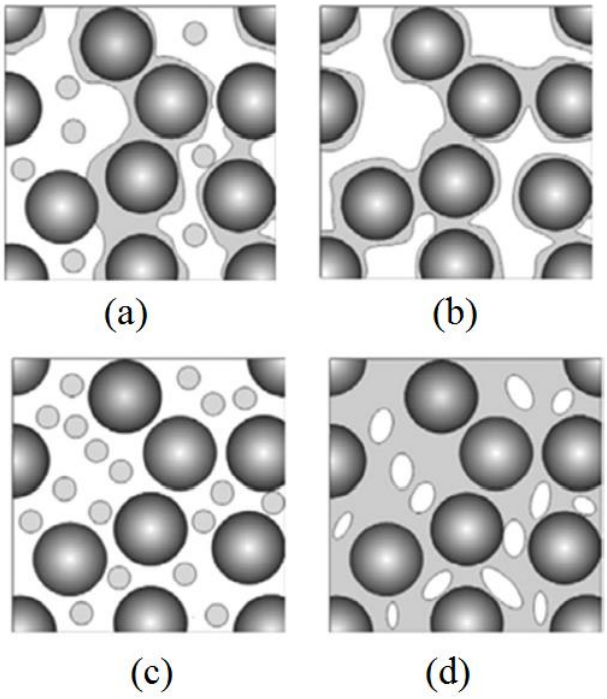
	liquefação do carvão			
Esterificação	Esterificação de acetona e butanol	Ác.forte resina de troca iônica		
Síntese de F-T	Reação de Fischer-Tropsch	Co/TiO_2	10-50	450-650

Fonte: Ranade et al. (2011).

2.2.2 Hidrodinâmica e Regimes de Fluxo

Os reatores de leito gotejante são compostos por uma rede de poros de formas complexas formadas por partículas de catalisador empacotadas aleatoriamente. Quando o fluido é sujeito a escoar através tal rede, de preferência flui através do caminho que oferece menos resistência. Isso geralmente resulta em velocidade não homogênea e distribuição de fase no leito. Diferentes regimes de fluxo são observados mesmo em fluxo monofásico através de leito empacotado (NG; CHU, 1987).

Figura 7 - Regime de fluxo em Reator de Leito Gotejante. Regime de fluxo em reator de leito gotejante. (a) regime de fluxo gotejante; (b) regime de fluxo pulsante; (c) regime de fluxo spray; (d) regime de fluxo de bolha.



Fonte: Gunjal et al., (2005)

Apesar de taxas de fluxo de gás e líquido, o regime de fluxo predominante também é uma função de parâmetros como dimensões do reator, tamanho e forma das partículas, método de empacotamento e propriedades termofísicas das fases gasosa e líquida (BURGHARDT et al., 1995; NARASIMHAN et al., 2002).

A classificação mais ampla dos fluxos de duas fases nos reatores de leito fixo é com base na natureza do fluxo de fases individuais, contínua, semicontínua e fluxo disperso. Quatro regimes de fluxo distintos foram identificados em reatores de leito de gotejamento (GUNJAL et al., 2005; RAJASHEKHARAM; JAGANATHAN; CHAUDHARI, 1998): Regime de leito gotejante *(Trickle flow regime)*; Regime pulsante *(Pulse flow regime)*; Regime *Spray (Spray flow regime)* e Regime de bolhas *(Bubbly flow regime)*.

Os nomes desses regimes de fluxo indicam suas características típicas, os quais são mostrados esquematicamente na Figura 7. As características de fluxo desses regimes são bastante distintas e, portanto, é importante compreende-las.

2.2.2.1 Regime de leito gotejante (Trickle Flow Regime)

O regime de fluxo de gotejamento existe em baixas taxas de fluxo de líquido e gás moderado, onde o líquido flui na forma de filmes ou riachos sobre as partículas do catalisador. Em baixas taxas de fluxo de líquido, as forças inerciais são mais fracas em comparação com as forças de superfície locais e o espalhamento do líquido é controlado principalmente pela pressão capilar. Consequentemente, fase líquida flui na forma de riachos (GUNJAL et al., 2005). No entanto, em taxas de fluxo mais altas, as forças inerciais tornam-se importantes em comparação às forças interfaciais (adesão, capilar); resultando na formação de filme sobre a superfície do catalisador (RAMACHANDRAN, 1983). A natureza espumante da fase líquida afeta significativamente os limites do regime de fluxo. Nesses casos, importância das forças de superfície deve ser considerada juntamente com as forças inerciais e viscosas (CHARPENTIER; FAVIER, 1975; GIANETTO; SPECCHIA; BALDI, 1973; TALMOR, 1977). A região de regime de fluxo de gotejamento alarga-se com o aumento do tamanho da partícula, diminuição da viscosidade do líquido e tensão superficial. Uma baixa perda de carga, baixa vazão de gás-líquido, menos atrito do catalisador, e adequação para espuma de líquidos são algumas das vantagens da operação de fluxo de gotejamento (MEDEROS; ANCHEYTA; CHEN, 2009).

Umedecimento de partículas pode ser vantajoso ou desvantajoso, dependendo do tipo de reação. No regime de fluxo lento, as taxas de transferência de calor e massa são mais pobre em comparação com os outros regimes de fluxo. Apesar desses problemas, muitos processos industriais operam neste regime para atingir os objetivos específicos do processo (como maior conversão e produtividade) (RANADE; CHAUDHARI; GUNJAL, 2011).

2.2.2.2 Regime pulsante (Pulse flow regime)

A transição do regime de fluxo de gotejamento para pulso ocorre com aumento da taxa de fluxo de gás ou de líquido. No regime de fluxo de pulso, o caminho local do fluxo da fase gasosa é bloqueado por bolsas/plugues de líquido, o que resulta na formação de zonas alternativas enriquecidas com gás e líquido. Nas zonas enriquecidas com líquido, ocorrem partículas completamente umedecidas sob este regime de fluxo (WILD et al., 1993). Regime de fluxo de pulso limites são significativamente afetados pelas propriedades do líquido, ou seja, a formação de espuma ou não espumante (FUKUSHIMA; KUSAKA, 1977). No caso de líquido sem espuma, enriquecido com gás líquido as zonas são bastante distintas e visíveis. Bolhas de menor tamanho ficam presas nas “*lesmas*” líquidas. No caso de um líquido espumante, as “*lesmas*” líquidas contêm grandes dimensões de bolhas de gás e a fração de gás em bandas ricas em líquidos também são significativas. Nesse caso, tendência de transição do fluxo de pulso para o regime de fluxo borbulhante aumenta com o aumento da natureza espumante do líquido (TALMOR, 1977).

A maioria dos reatores industriais de leito de gotejante são operados próximos ao limite do regime de fluxo de gotejamento para pulso, aproveitando as vantagens de ambos os regimes operacionais (SATTERFIELD, 1975).

O regime de fluxo de pulso tem vantagens em termos de umedecimento e utilização eficaz do leito do catalisador e maiores taxas de transferência de calor e massa. No entanto, a aplicabilidade para o regime de fluxo de pulso é relativamente menor do que outros regimes de fluxo, como regimes de fluxo gotejante, spray e borbulhante. Leitos gotejantes de grande diâmetro são difíceis de operar em regime de fluxo de pulso (MEDEROS; ANCHEYTA; CHEN, 2009). A operação cíclica forçada pode ser uma forma alternativa para tais casos, a fim de se obter alguns dos

benefícios associados com o regime de fluxo de pulso (RANADE; CHAUDHARI; GUNJAL, 2011).

2.2.2.3 Regime Spray (Spray flow regime)

Em altas taxas de fluxo de gás e baixas taxas de fluxo de líquido, filme líquido em regime de fluxo gotejante está sujeito a alto cisalhamento devido à velocidade de escorregamento relativamente maior. Sob certas condições, a fase líquida perde sua natureza semicontínua e flui na forma de gotículas. Este regime é denominado regime de “fluxo de pulverização” (GUNJAL et al., 2005). Isto é difícil de identificar, medir o limite exato entre o fluxo de gotejamento e os regimes de fluxo de pulverização.

O regime de fluxo de pulverização normalmente ocorre em $V_G > 1{,}25 kg/m^2 s$ e $V_L < 12 kg/m^2 s$. O número de Reynolds típico da fase gasosa é maior do que 100 (SIE; KRISHNA, 1998). O limite entre o regime de fluxo gotejante e os regimes de fluxo de *spray* é bastante sensível ao diâmetro da partícula e tensão superficial em comparação com outros parâmetros. Devido as taxas de fluxo de gás mais altas, a reciclagem de gás é necessária se for operado sob regime de fluxo de *spray*. Baixa retenção de líquido, altas taxas de transferência de massa gás-líquido e baixas espumabilidade são características típicas deste regime de fluxo (ILIUTA; LARACHI; GRANDJEAN, 1999; MIDOUX; FAVIER; CHARPENTIER, 1976).

2.2.2.4 Regime de bolhas (Bubbly flow regime)

Em baixas taxas de fluxo de gás e altas taxas de fluxo de líquido, o líquido ocupa toda a região do vazio espaço no leito embalado e torna-se uma fase contínua. O gás flui como uma fase dispersa na forma de bolhas. Este regime de fluxo é conhecido como fluxo de borbulhamento. Desta forma, uma interação íntima entre as fases é possível às custas de uma maior perda de carga. Maior retenção de líquido leva a mistura de volta que pode não ser adequada para algumas das reações. Leito completamente molhado e altas taxas de transferência de calor e massa são algumas das vantagens deste regime de fluxo e é adequado para casos em que a fase líquida é um componente limitante e as reações são altamente exotérmicas. Este regime de fluxo ocorre tipicamente em $V_G < 0{,}75 kg/m^2 s$ e $V_L >$

$12kg/m^2s$ (SIE; KRISHNA, 1998). No entanto, os limites do regime de fluxo não dependem apenas das taxas de fluxo de gás líquido, também são função das características do leito e propriedades do fluido (BANSAL; WANCHOO; SHARMA, 2005; CHARPENTIER; FAVIER, 1975; SAROHA; NIGAM, 1996).

2.2.2.5 Transição de Regime de Fluxo

Na prática industrial, os reatores são frequentemente operados perto da transição de fluxo limite entre os regimes de fluxo de gotejamento e pulso. Isso proporciona melhores taxas de transferência de massa, utilização de catalisador e aumenta a capacidade de produção (GUNJAL et al., 2005; MEDEROS; ANCHEYTA; CHEN, 2009; RANADE; CHAUDHARI; GUNJAL, 2011). Por isso é importante ter uma estimativa adequada e precisa do regime limite de fluxo gotejante e pulsante. Vários estudos se concentraram na identificação das estruturas de reator e dos parâmetros operacionais que proporcional o regime de transição (ATTOU; FERSCHNEIDER, 2000; GROSSER; CARBONELL; SUNDARESAN, 1988; HOLUB; DUDUKOVIĆ; RAMACHANDRAN, 1993).

Vários métodos experimentais têm sido usados para detectar a transição de regime de fluxo gotejante para pulsante. A maioria dos estudos anteriores foram baseados em observações visuais (AZARPOUR; REZAEI; ZENDEHBOUDI, 2021). Uma mudança na perda de carga ou retenção de líquido também podem indicar regime de transição para pulso (BANSAL; WANCHOO; SHARMA, 2005; BURGHARDT et al., 1995; CHOU; WORLEY; LUSS, 1977; SICARDI; GERHARD; HOFFMANN, 1979). Vários sensores online e técnicas de imagem têm sido usados para a identificação de transição de regime de fluxo, tais como: sondas de condutividade (TSOCHATZIDIS; KARABELAS, 1994), microeletrodos (LATIFI et al., 1989), parede flutuações de pressão (CHOU; WORLEY; LUSS, 1977; GUNJAL et al., 2005), tomografia computadorizada (TC), imagem por ressonância magnética (IRM) (LUTRAN; NG; DELIKAT, 1991; SEDERMAN; GLADDEN, 2001), entre outras técnicas.

Estudos experimentais identificaram vários parâmetros-chave do sistema que influenciam a transição de regime. Alguns deles são o diâmetro da partícula e seu fator de forma, porosidade do leito e propriedades da fase líquida e gasosa (viscosidade, densidade, tensão superficial, ângulo de contato), diâmetro da coluna,

e parâmetros operacionais como pressão, temperatura e taxa de fluxo de gás ou líquido (BAKER, 1954; BANSAL; WANCHOO; SHARMA, 2005; WILD et al., 1993). O início do regime de fluxo de pulso é geralmente calculado com base na velocidade do líquido para a transição na taxa de fluxo de gás dada. As propriedades do fluido podem ser agrupados na forma dos seguintes números adimensionais

$$\lambda = \left(\frac{\rho_G}{\rho_{ar}}\frac{\rho_L}{\rho_{H_2O}}\right)^{1/2} \tag{2.01}$$

$$\xi = \left(\frac{\sigma_{H_2O}}{\sigma_L}\right)^{3,5}\left(\frac{\mu_L}{\mu_{H_2O}}\right)^{0,5}\left(\frac{\rho_{H_2O}}{\rho_L}\right)^{1/3} \tag{2.02}$$

que podem estar relacionados à transição do regime de fluxo (BANSAL; WANCHOO; SHARMA, 2005).

Poucas tentativas foram feitas para desenvolver modelos e correlações com base em compreensão física da transição. Wammes e Westerterp (1990) propuseram uma correlação com base em um critério que admite que transição ocorrendo em algum *holdup* dinâmico crítico e está relacionado aos parâmetros operacionais como segue:

$$j_G^{0,26} = \frac{C}{\beta_{t,tr}\rho_G^{0,04}} \tag{2.03}$$

Em que, C = 0,27 para a água-N_2 e 0,32 para 40% de etilenoglicol-N_2. j_G é a velocidade superficial do gás em m/s e $\beta_{t,tr}$ denota a saturação líquida total (razão de retenção de líquido estático+dinâmico por fração de volume vazio) (WAMMES; WESTERTERP, 1990).

Outro critério é proposto por Holub et al. (1993) com base na perda de estabilidade do filme líquido laminar durante o início do regime de fluxo de pulso. Um critério fenomenológico é desenvolvido com base na instabilidade das ondas na superfície do filme líquido aparece devido ao alto cisalhamento exercido pelo estágio do gás. Para este efeito, o critério de Kapitza é usado para calcular a ocorrência de ondas de superfície e está relacionado aos parâmetros operacionais nas seguintes formas (HOLUB; DUDUKOVIĆ; RAMACHANDRAN, 1993):

$$\frac{2,90 Re_L E_1^{5/11}}{\psi_L^{0,17} Ga_L^{0,41} Ka^{1/11}} \leq 1$$

$$\psi_L^{0,17} = \frac{1}{\rho_L g}\frac{dP}{dZ} + 1 \tag{2.04}$$

$$2{,}8 < Ga_L < 6{,}3$$

$$1 < \psi_L < 55$$

Em que o número de Galileu, $Ga_L = d_p^3 \rho_L^2 g \varepsilon^3 / \mu_L^2 (1-\varepsilon)^3$ e o número Kapitza, $Ka = \sigma_L^3 \rho_L / \mu_L^4 g$. Este modelo semi-empírico requer conhecimento da perda de carga da fase e constante de Ergun E_1 e é adequado para estimativa do limite do regime de fluxo para os reatores operados sob condições próximas da pressão atmosférica.

Correlações relevantes podem ser usados para estimar o regime de transição, as quais estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Correlações para cálculo do regime de transição.

Correlações		Autor
$\frac{u_{L,t}}{\varepsilon\sqrt{d_p}} = 0{,}045\left(\frac{u_G}{a_s}\right)$		Blok et al. (1983)
$\frac{L_t \lambda \psi \Phi}{G} = \left(\frac{G}{\lambda}\right)^{-1{,}25}$	$\Phi = \frac{1}{4{,}76 + 0{,}5\frac{\rho_G}{\rho_L}}$ $\psi = \frac{\sigma_{H_2O}}{\sigma_L}\left[\frac{\mu_L}{\mu_{H_2O}}\left(\frac{\rho_{H_2O}}{\rho_L}\right)^2\right]^{1/3}$	Larachi et al. (1993)
$L_t \lambda \psi = 4{,}864\left(\frac{G}{\lambda}\right)^{-0{,}337}$	$\frac{G}{\lambda\varepsilon} = 1$	Wang et al. (1994)
$L_t = min\left[\frac{10^3 G}{\lambda\psi};\ 5{,}43\frac{\varepsilon}{\psi}\left(\frac{\lambda\varepsilon}{G}\right)^{0{,}22}\right]$		Dudukovic & Mills (1986)
Para líquidos Newtonianos: $\left(\frac{L_t}{G}\right)\lambda\xi\left(\frac{S_2}{S_1^2}\right)^{1/4} = 5{,}73\left(\frac{G}{\lambda\varepsilon}\right)^{-4/3}$ Para líquidos não-Newtonianos (viscoso-inelásticos): $\left(\frac{L_{t,vi}}{G}\right)\lambda\xi'\left(\frac{S_2}{S_1^2}\right)^{1/4} = 5{,}73\left(\frac{G}{\lambda\varepsilon}\right)^{-4/3}$ Para líquidos não-Newtonianos (elásticos): $L_{t,ve} = L_{t,vi}(1+\sqrt{2}We^{-2})$	$S_1 = \frac{a_s d_p}{\varepsilon}$ $S_2 = \left(\frac{1}{d_{ps}}\right)^{\frac{1}{\Phi}}$ $\frac{L_t \lambda \psi \Phi}{G} = \left(\frac{G}{\lambda}\right)^{-1{,}25}$ $We = \lambda_{eff}\hat{\gamma}_w$ $\lambda_{eff} = \frac{N_1}{2\hat{\gamma}_w \tau}$ $\hat{\gamma}_w = \frac{3n+1}{4n}\frac{8u_L}{\varepsilon De}\frac{k_i}{2}$	Bansal et al. (2005)

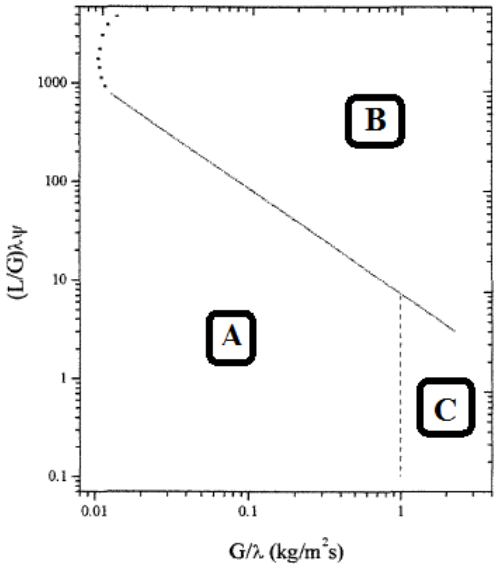
Fonte: O autor (2021)

2.2.2.6 Mapeamento de regime de fluxo

O diagrama de Charpentier e Favier relaciona as velocidades mássicas das fases fluidas e leva em consideração suas propriedades físico-químicas, na

definição dos limites entre três regiões, onde ocorrem os diferentes tipos de escoamento (Figura 8).

Figura 8 - Diagrama de Charpentier e Favier para regime de escoamento em reator de leito gotejante. (A)- regime gotejante; (B)- regime pulsante; (C)- regime de fluxo de spray.



Fonte:Charpentier e Favier, 1975.

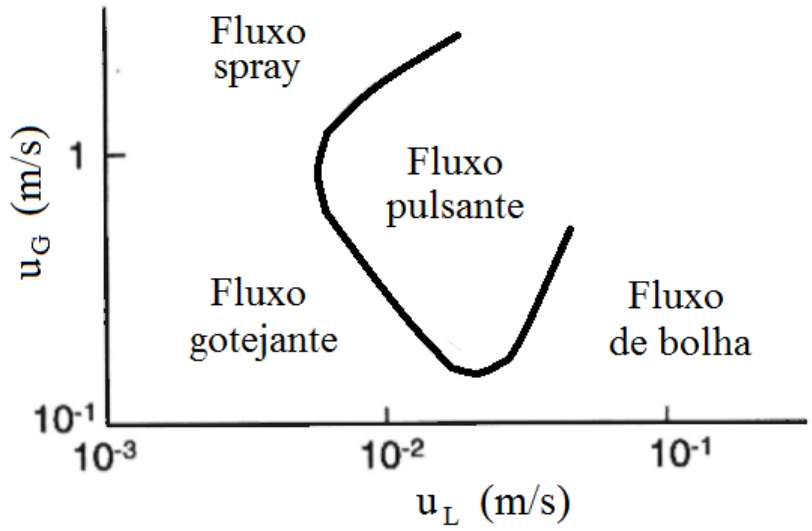
As coordenadas propostas no diagrama estabelecem reações de $(L/G)\lambda\psi$ *versus* G/λ, sendo λ e ψ parâmetros definidos pelas equações 2.05 e 2.06 (CHARPENTIER; FAVIER, 1975):

$$\lambda = \left(\frac{\rho_G}{\rho_{ar}}\frac{\rho_L}{\rho_{H_2O}}\right)^{1/2} \tag{2.05}$$

$$\psi = \frac{\sigma_{H_2O}}{\sigma_L}\left[\frac{\mu_L}{\mu_{H_2O}}\left(\frac{\rho_{H_2O}}{\rho_L}\right)^2\right]^{1/3} \tag{2.06}$$

O mapa do regime de fluxo relatado por Sie e Krishna (1998) é mostrado na Figura 9 para o sistema de água-ar. Essa estratégia de classificação propõe apenas como parâmetro avaliativo as velocidades superficiais das fases líquida e gasosa.

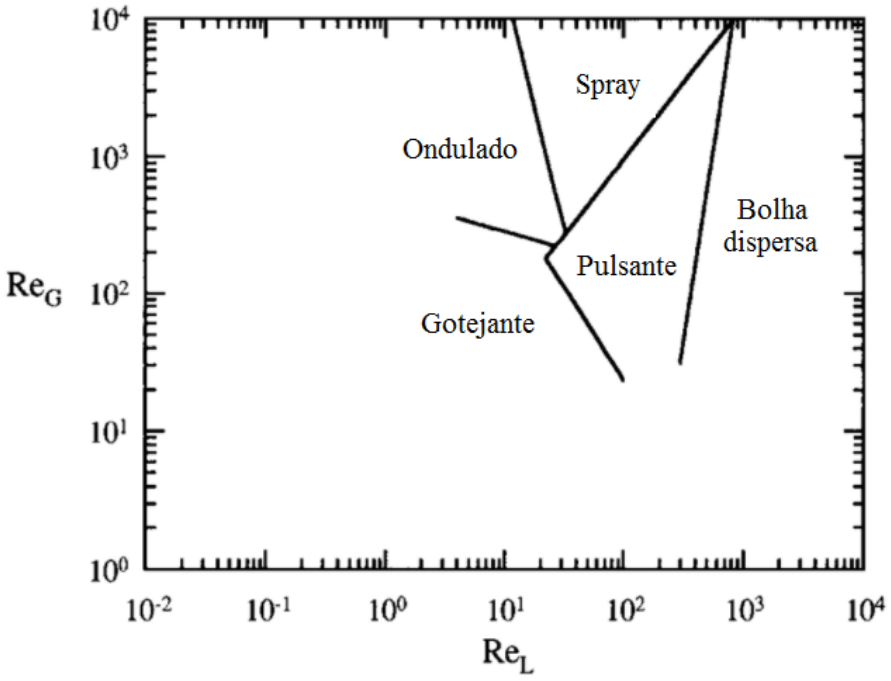
Figura 9 - Mapa do regime de fluxo baseado nas velocidades superficiais das fases gasosa e líquida



Fonte: Sie e Krishna (1998).

O mapa do regime de fluxo relatado por Fukushima e Kusaka (1977) é mostrado na Figura 10. Este mapa é dado em termos de números de Reynolds das fases gososa e líquida.

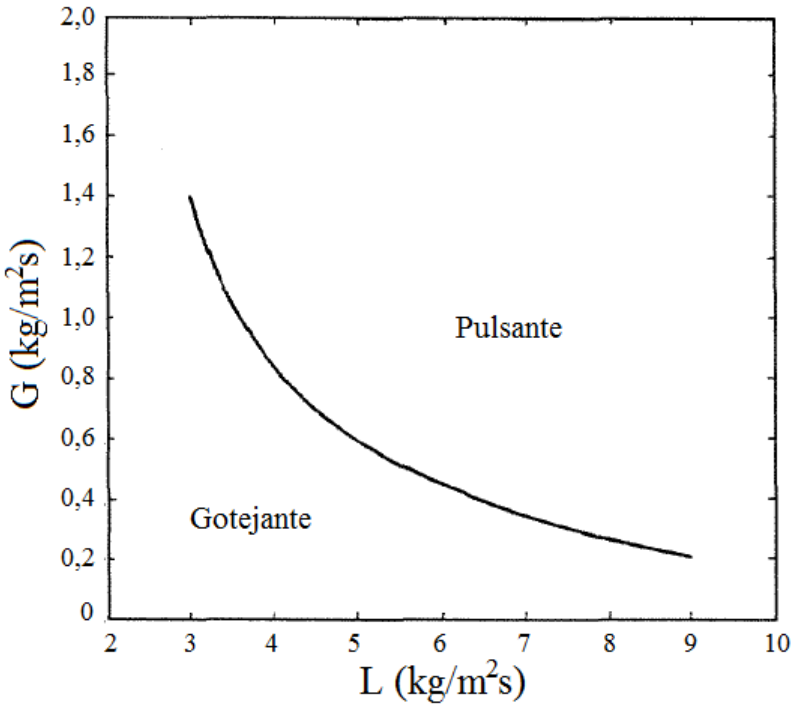
Figura 10 - Mapa do regime de fluxo com base no número de Reynolds da fase gasosa e líquida



Fonte: Fukushima e Kusaka (1977a).

Outra descrição de limites de transição entre os regimes gotejante e pulsante foi apresentada por Dankworth et al., (1990), que relacionaram os fluxos mássicos das fases fluidas na fronteira entres os dois referidos regimes (Figura 11).

Figura 11 - Mapa do regime de fluxo com base nos fluxos mássicos da fase gasosa e líquida



Fonte: Dankworth e Sundaresan (1990)

2.2.3 Estimação dos Parâmetros Hidrodinâmicos

2.2.3.1 Perda de carga

A perda de carga em reatores de leito gotejante é um dos parâmetros mais importantes dos projetos. É um dos principais índices de interação para o sistema geral e portanto, é frequentemente usado em correlação para previsão de outros parâmetros como retenção de líquido, coeficiente de transferência de massa líquido-sólido, molhabilidade e coeficiente de transferência de calor (AL-ANI; AL-DAHHAN, 2021; AL-DAHHAN et al., 1998; HOLUB; DUDUKOVIĆ; RAMACHANDRAN, 1993; LAPPALAINEN et al., 2008). A perda de carga em sistemas bifásicos ao longo do comprimento do leito é uma função: (1) das configurações do reator, como o comprimento e diâmetro da coluna, tamanho e forma de partícula; (2) parâmetros

operacionais como como taxas de fluxo gás e líquido (regime de fluxo); e (3) propriedades de fluido como densidade e viscosidade do fluido em fluxo e tensão superficial. Condições operacionais de pressão e temperatura afetam indiretamente a perda de carga devido as alterações nas propriedades fluido (AL-DAHHAN et al., 1998; GUNJAL et al., 2005).

O diâmetro da coluna do reator (D) tem influência relativamente menor na perda de carga em comparação com o diâmetro da partícula (d_p). Para alta relação D/d_p, variação de perda de carga com o diâmetro da coluna é quase insignificante. Para baixa relação D/d_p, variação da porosidade perto da parede desempenha um papel importante. Devido à alta porosidade perto da parede, ocorre desvio de fluido, resultando numa perda de carga menor (GUNJAL et al., 2005).

Uma má distribuição de líquido através da seção transversal do leito pode levar a uma menor interação entre as fases e, portanto, menor perda de carga. Reatores de leito gotejante são frequentemente operados em baixas taxas de fluxo de líquido que causam umedecimento incompleto das partículas (DENG et al., 2020). A perda de carga em leito de partículas parcialmente umedecidas é frequentemente menor do que em leito de partículas completamente molhadas, no entanto, em taxas de fluxo de líquido mais baixas, a perda de carga medida muitas vezes mostram grande variação devido ao espalhamento de líquido não uniforme (GUNJAL et al., 2005).

O tamanho e a forma das partículas também afetam consideravelmente a perda de carga no leito (AL-DAHHAN; DUDUKOVIĆ, 1995; GUNJAL et al., 2005; LAPPALAINEN et al., 2008). A perda de carga é menos sensível ao fator de forma em comparação com a porosidade do leito. Camadas mais densas (porosidade menor) levam a uma perda de carga maior. Perda de carga aumenta com a diminuição do tamanho da partícula. O fluido tem que seguir um caminho mais tortuoso em leito com partículas de tamanho menor (AL-DAHHAN et al., 1997). Os leitos gotejantes de escalas industriais geralmente usam partículas na faixa de 1 mm a 3 mm para atingir o equilíbrio da perda de carga e utilização do catalisador (MEDEROS; ANCHEYTA; CHEN, 2009).

A equação de Ergun é uma correlação amplamente usada para calcular a perda de carga de fluxo monofásico. Usando analogia a teoria desenvolvida em sistema monofásico, fora propostas outras correlações para sistemas de fluxo

bifásicos em leito fixo. Por exemplo, a correlação proposta por Benkrid, Rode e Midoux (1997) na eq. (2.07).

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{1}{\varepsilon^3}\left(\frac{\frac{u_G}{u_L}+1}{A\frac{u_G}{u_L}+1}\right)\left(\frac{E_1}{36}\left(\frac{6(1-\varepsilon)}{d_p}+\frac{4}{D}\right)^2 \mu_L u_L + \frac{E_2}{6}\left(\frac{6(1-\varepsilon)}{d_p}+\frac{4}{D}\right)\rho_L u_L^2\right) \tag{2.07}$$

Em que E_1 e E_2 são parâmetros da equação de Ergun e A é uma constante igual a 0,49 (BENKRID; RODE; MIDOUX, 1997).

A correlação proposta por Kan e Greenfield (1979) para perda de carga expressa dependência do número de Reynods, número de Weber, diâmetro da partícula, viscosidade do líquido e porosidade do leito.

$$\frac{\left(\frac{\Delta P}{L}\right)_{LG}}{\left(\frac{\Delta P}{L}\right)_{G}} = 0{,}024 d_p \mu_L \left(\frac{\varepsilon}{(1-\varepsilon)}\right)^3 \left(\frac{Re_G We_G}{Re_L}\right)^{-1/3} \tag{2.08}$$

Em que ε é a porosidade do leito, Re, o número de Reynolds com base na partícula p, $Re_\alpha = \rho_\alpha u_\alpha d_p/\mu_\alpha$, e *We*, o número de Weber definido como $We_G = \rho_G u_G^2 d_p/\sigma_G$. Os subscritos L e G denotam as fases líquida e gasosa, respectivamente. A correlação acima é válida para regimes de fluxo de gotejamento e pulsante operado em condições de pressão e temperatura atmosféricas (KAN; GREENFIELD, 1979).

Outra classe de correlações usa o número de Lockharte-Martinelli modificado em vez de perda de carga monofásica. O número Lockharte-Martinelli modificado é definido como:

$$\chi_L = \frac{1}{\chi_G} = \frac{u_L}{u_G}\left(\sqrt{\frac{\rho_L}{\rho_G}}\right) \tag{2.09}$$

Usando este número, Ellman et al.,(1988) propuseram a seguinte correlação, que é aplicável tanto para baixo quanto para alto regimes de fluxo de interação para pressão de operação na faixa de 0,1-10 MPa (ELLMAN et al., 1988):

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{2\rho_G u_G^2 \left[A(\chi_G \xi_1)^j + B(\chi_G \xi_1)^k\right]}{d_p} \quad (2.10)$$

Regime de baixa interação

$$\xi_1 = \frac{Re_L^2}{(0{,}001 + Re_L^{1,5})},$$

$$A = 200;\ B = 85;\ j = -1{,}2 \text{ e } k = 0{,}5$$

Regime de alta interação

$$\xi_1 = \frac{Re_L^{0,25} We_L^{0,2}}{(1 + 3{,}17 Re_L^{1,65} We_L^{1,2})^{0,1}},$$

$$A = 6{,}96;\ B = 53{,}27;\ j = -2 \text{ e } k = -1{,}5$$

A perda de carga bifásica é naturalmente uma função das propriedades do fluido. A viscosidade da fase gasosa tem influência desprezível em comparação com a viscosidade da fase líquida. A maior viscosidade do líquido leva a maiores valores de perda de carga. Líquidos espumantes são propensos a produzir maior área interfacial gás-líquido e, portanto, maior perda de energia/ perda de carga está associada a tal sistemas (LARACHI et al., 1991; MIDOUX; FAVIER; CHARPENTIER, 1976).

A seguinte correlação proposta por Larachi et al. (1991) é válido para líquidos espumantes e não espumantes para 0,2-8,1 MPa pressão de operação.

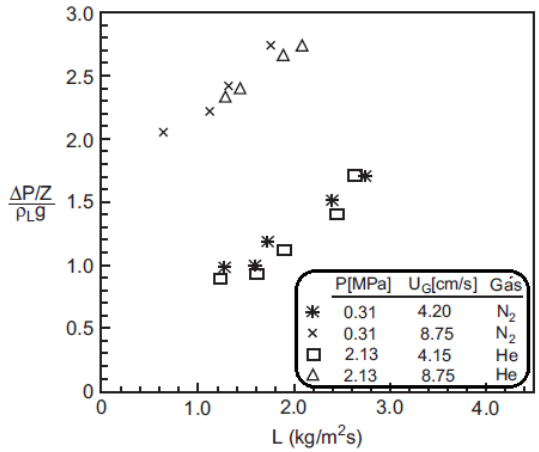
$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{2(\rho_G u_G)^2}{d_h \rho_G (\chi_G (Re_L We_L)^{1/4})^{3/2}} \left[31{,}3 + \frac{17{,}3}{\sqrt{\chi_G (Re_L We_L)^{1/4}}}\right] \quad (2.11)$$

Em que d_h é o diâmetro hidráulico ($d_h = d_p \sqrt[3]{16\varepsilon^3/9\pi(1-\varepsilon)^2}$) e χ_G é o número de Lockharte-Martinelli modificado definido na Eq. (2.09).

A Figura 12 mostra uma comparação entre os efeito da perda de carga para o leito operando em baixa pressão (0,31 MPa com o gás nitrogênio) e operando em alta pressão (2,13 MPa com gás hélio). A perda de carga em condições de alta

pressão é semelhante àquela operado com um gás de alto peso molecular sob pressão mais baixa (AL-DAHHAN; DUDUKOVIC´, 1994).

Figura 12 - Efeito da pressão de operação sob a perda de carga em reator de leito gotejante. Sistema: Hexamo/Nitrogênio e Hélio/partículas de vidro, d_r = 2,2cm e d_p 1,14mm.



Fonte: Al-Dahhan e Dudukovic (1994)

Holub et al. (1992) propuseram uma correlação para a perda de carga em sistema bifásico, envolvendo os efeitos retenção de líquido h_L, com base nos parâmetros da equação de Ergun E_1 e E_2.

$$\psi_L = \frac{\Delta P}{\rho_L g Z} + 1 = \left(\frac{\varepsilon}{h_L}\right)^3 \left[\frac{E_1 Re_L}{Ga_L} + \frac{E_2 Re_L^2}{Ga_L}\right]$$

$$\psi_G = \frac{\Delta P}{\rho_G g Z} + 1 = \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon - h_L}\right)^3 \left[\frac{E_1 Re_G}{Ga_G} + \frac{E_2 Re_G^2}{Ga_G}\right] \quad (2.12)$$

$$\psi_G = 1 + \frac{\rho_G}{\rho_L}[\psi_G - 1]$$

Muitas correlações de perda de carga para sistema de fluxo de gás líquido através de leitos empacotados foram baseadas em dados obtidos com leitos formados com anéis Raschig e cilindros ocos. Essas correlações frequentemente subestimam a perda de carga para partículas com formas esféricas ou trilobulares.A maioria dos modelos disponíveis para estimativa da perda de carga mostram desvios significativos, levando a erros/incertezas nos cálculos correspondentes (QI et al., 2021).

Qi et al. (2021) mostraram adequação da correlação desenvolvida por (WHITAKER, 1986) para sistema bifásico, conforme indicado a seguir:

$$\frac{\Delta\langle P\rangle}{\rho_L g L} = (\varepsilon_r - h_L)\left[\frac{\mu_G(J_{GL}-1)}{I_G\rho_L g}\langle u_G\rangle_o + \frac{\rho_G}{\rho_L}\right] + h_L\left[\frac{\mu_L(J_{GL}-1)}{I_G\rho_L g}\langle u_L\rangle_o + 1\right] \quad (2.13)$$

Em que $\langle P \rangle$ é a pressão média interna em Pa; ρ é a densidade de fase fluida em kg/m^3; ε_B refere-se ao porosidade do leito; μ é a viscosidade da fase fluida em Pa.s; *J* indica o tensor de arrasto viscoso; *g* representa a constante de aceleração gravitacional em m/s^2; *I* é o tensor de permeabilidade de fase em m^2; $\langle u \rangle$ é o vetor de velocidade média superficial em m/s; e os subscritos *g*, *l* e *0* representam a fase gasosa, fase líquida e condição de entrada do reator, respectivamente.

2.2.3.2 Retenção de líquido

Em um leito de partículas porosas, a retenção total de líquido h_L é a soma da retenção interna (retenção de líquido dentro do poro do catalisador) e holdup externo, que é dividido em um holdup estático (ou residual) h_{LS} e um holdup dinâmico (ou de drenagem livre) h_{LD} (RANADE; CHAUDHARI; GUNJAL, 2011). Geralmente, h_{LS} é afetado pelas propriedades físicas do líquido, tamanho e forma da partícula, e a eficiência de contato (molhabilidade). Correlações considerando h_{LS} e h_{LD} têm base teórica mais robusta, pois h_{LD} é impactado pelas condições operacionais (RAMACHANDRAN, 1983). Van Swaaij et al. (1969) propôs uma correlação para o cálculo de h_{LS}, conforme equação seguinte (VAN SWAAIJ; CHARPENTIER; VILLERMAUX, 1969):

$$h_{LS} = \left(\frac{\rho_L g d_p^2}{\sigma_L}\right)^{cn} \quad (2.14)$$

O termo entre parênteses é o número de Eötvös, e as mudanças cn, dependendo das condições experimentais. A retenção de líquido estático também pode ser estimada pela seguinte correlação em função de Número da ligação (B_n = $\rho_L g/\sigma a_p^2$), conforme mostrado abaixo (RAMACHANDRAN, 1983):

$$\frac{h_{LS}}{\varepsilon_B} = 3{,}7 \times 10^{-2} \left(\frac{\rho_L g}{\sigma_L a_p^2} \right)^{cm} \tag{2.15}$$

Para B_n <1, cm é -0,07, e para B_n> 1, cm é -0,65.

A retenção de líquido é sensível à variação no diâmetro do leito na razão D/d_p baixa e aumenta com o diâmetro do leito para um determinado tamanho de partícula (GUNJAL et al., 2005). Para diâmetros de coluna menores, o desvio de fluxo resulta em perda de carga menor que causa baixa interação gás-líquido. Portanto, a retenção de líquido é maior para as colunas de diâmetro inferior onde ocorre o desvio de fluxo. No entanto, para maiores diâmetros, retenção de líquido é menos sensível devido a efeitos de parede insignificantes. A retenção de líquido é consideravelmente mais sensível ao diâmetro das partículas do que o diâmetro do leito. A área específica de partículas sólidas é maior para as partículas de tamanho menor; levando a uma maior retenção e retenção da fase líquida (GUNJAL et al., 2005). As correlações propostas por Specchia e Baldi (1977) e Burghardt et al., (1995) demonstram como a retenção dinâmica de líquido depende do diâmetro da partícula e da área interfacial em regimes de baixa e alta interação. Essas correlações são válidas para um leito operado em condições atmosféricas.

Para regime de baixa interação (SPECCHIA; BALDI, 1977):

$$h_L = 3{,}86 Re_L^{0{,}545} (Ga^*)^{-0{,}42} \left(\frac{a_s d_p}{\varepsilon} \right)^{0{,}65} \tag{2.16}$$

$$3 < Re_L < 470$$

Em que a_s área de superfície específica do sólido, e o número de Ga^* é dado por:

$$Ga^* = d_p^3 \rho_L \left(\rho_L g + \frac{1}{\mu_L^2} \frac{\Delta P}{\Delta Z} \right)$$

Para regime de alta interação (SPECCHIA; BALDI, 1977):

$$h_L = 0{,}125 \left(\frac{Z}{\psi^{1{,}1}} \right)^{-0{,}312} \left(\frac{a_s d_p}{\varepsilon} \right)^{0{,}65} \tag{2.17}$$

$$\psi = \left(\frac{\sigma_{H_2O}}{\sigma_L}\right)\left[\frac{\mu_L}{\mu_{H_2O}}\left(\frac{\rho_{H_2O}}{\rho_L}\right)^2\right]^{1/3} \qquad Z = \frac{Re_G^{1,167}}{Re_L^{0,767}}$$

$$1 < \frac{Z}{\psi^{1,1}} < 500$$

De modo semelhante, considerando a dependência do diâmetro da partícula e número de Reynolds da fases líquida e gasosa, Burghardit et al., (1995) também propuseram uma correlação para o cálculo da retenção de líquido em reator de leito gotejante.

$$h_L = 1{,}125(Re_G + 2{,}28)^{-0,1}(Ga^*)^{-0,5}\left(\frac{a_s d_p}{\varepsilon}\right)^{0,3} tanh\left[48{,}9(Ga'_L)^{-1,16}Re_L^{0,41}\right] \qquad (2.18)$$

$$2 < Re_L < 62$$

$$0 < Re_G < 103$$

$$51 < Ga'_L < 113$$

$$Ga'_L = d_p\left(\frac{g\rho_L^2}{\mu_L^2}\right)^{1/3}$$

Semelhante à perda de carga, retenção de líquido também exibe comportamento de histerese com variação nas taxas de fluxo de gás e líquido. A magnitude da histerese depende da extensão da pré-umidade do leito. A extensão da histerese é maior quando o leito está em condições totalmente secas (RANADE; CHAUDHARI; GUNJAL, 2011).

Os fluxos de gás e fase líquida têm efeito significativo sobre a retenção de líquido (AL-DAHHAN et al., 1997; BURGHARDT et al., 1995; RAMACHANDRAN, 1983). No caso de regime de baixa interação (as taxas de fluxo de gás e líquido são inferior), a retenção de líquido é insensível à taxa de fluxo do gás. Em taxas de fluxo de gás e líquido moderadas e altas, a retenção de líquido diminui com o aumento na taxa de fluxo de gás. Contrariamente a esta tendência, a retenção de líquido aumenta com a taxa de fluxo de líquido, isso por que há deslocamento da fase gasosa pelo líquido (AL-DAHHAN et al., 1997). Em um regime de fluxo lento, este o deslocamento ocorre até que o líquido ocupe a região máxima possível. Portanto, taxa de incremento na retenção de líquido com taxa de fluxo de líquido é maior comparada ao regime de fluxo pulsante (RAMACHANDRAN, 1983).

As seguintes correlações são úteis para a previsão de retenção de líquido em diferentes regimes de fluxo para reatores operados em condições atmosféricas. Forma simples de correlação proposta por Wammes e Westerterp (1991) é baseada em Reynolds e número Galileo da seguinte forma:

$$h_{nc} = 16{,}3 Re_L^c Ga_L^d \qquad (2.19)$$

$$c = 0{,}36 \text{ e } d = -0{,}39 \text{ para } Re_L < 11$$

$$c = 0{,}55 \text{ e } d = -0{,}42 \text{ para } Re_L > 15$$

onde, h_{nc} é a saturação de líquido não capilar.

Semelhante à perda de carga, Morsi et al., (1982) sugeriram que a retenção de líquido também pode estar relacionada com o número de Lockharte-Martinelli (χ) conforme mostrado na correlação dada pela equação (2.20).

$$h_t = \frac{0{,}66\chi^{0{,}81}}{1+0{,}66\chi^{0{,}81}} \quad 0{,}1 < \chi < 80$$

$$h_t = \frac{0{,}92\chi^{0{,}3}}{1+0{,}92\chi^{0{,}3}} \quad 0{,}05 < \chi < 100 \qquad (2.20)$$

$$h_t = \frac{4{,}83\chi^{0{,}58}}{1 + 4{,}83\chi^{0{,}58}}$$

em que h_t é a saturação líquida total e χ é o número de Lockharte-Martinelli ($\chi = (dP/dZ)_L/(dP/dZ)_G$) . Rao et al. (1983) estenderam esta abordagem para incluem o efeito de várias formas das partículas (esféricas, cilíndricas e Anel de Raschig) para os regimes de interação baixa e alta. Eles chegaram ao seguinte forma generalizada de correlação:

$$h_t = c\chi^b a_s^{1/3} \qquad (2.21)$$

em que: $c = 0{,}4$ e $b = 0{,}23$ para regime gotejante; $c = 0{,}4$ e $b = 0{,}27$ para regime pulsante; $c = 0{,}38$ e $b = 0{,}2$ para regime de bolha; a_s é a área de superfície específica do sólido.

A retenção de líquido é maior para líquidos viscosos e, em tais casos, cisalhamento líquido-sólido desempenha um papel maior do que as interações gás-líquido. A maioria das propostas de correlações foram expressas em termos de número de Reynolds, que representam variação na viscosidade da fase líquida ou gasosa (AL-DAHHAN et al., 1997; BURGHARDT et al., 1995; RAMACHANDRAN, 1983). Outro importante parâmetro que afeta a retenção da fase líquida é a tensão superficial e a formação de espuma, propriedades da fase líquida. No entanto, os efeitos da tensão superficial são consideráveis apenas para partículas de tamanho menor (1mm) onde as forças capilares são mais forte nos pequenos espaços intersticiais. A retenção de líquido pode estar relacionado com propriedade da tensão superficial do líquido por meio do número de Weber. Correlações propostas por Clements (1978) e Clements e Schmidt (1980) mostrou tal dependência para regimes de interação baixa e alta como:

$$\varepsilon h_d = 0{,}111(We_G Re_G/Re_L)^{-0{,}034} \quad (2.22)$$

$$h_d = 0{,}245(We_G Re_G/Re_L)^{-0{,}034} \quad (2.23)$$

A retenção de líquido também é consideravelmente sensível à pressão de operação ou densidade do gás. O cisalhamento de gás-líquido é maior para leito operando a pressão elevada que causa uma diminuição na retenção de líquido. No entanto, este efeito é insignificante em baixas taxa de fluxo gasoso (G< 0,01-0,02 kg/m^{2}s) em comparação com as taxas de fluxo elevadas. Em alta pressão, a retenção de líquido diminui com o aumento da pressão operacional do reator. Correlações propostas por Larachi et al. (1991), Ellman et al. (1990) e Wammes e Westerterp (1991) são adequados para prever a retenção de líquido a pressões elevadas:

(LARACHI et al., 1991):

$$log(1 - h_e) = -\frac{1{,}22We_L^{0{,}15}}{Re_L^{0{,}20}\chi_G^{0{,}15}} \quad (2.24)$$

em que, h_e é a saturação de líquido externo.

Ellman et al. (1990):

$$log(h_{nc}) = -R\chi_G^m Re_L^n We_L^p \left(\frac{a_v d_k}{1-\varepsilon}\right)^q \tag{2.25}$$

Para regime de alta interação

$$R = 0{,}16, m = 0{,}325, n = 0{,}163$$
$$p = -0{,}13, \qquad q = -0{,}163$$

Para regime de baixa interação

$$R = 0{,}42, m = 0{,}24, n = 0{,}14$$
$$p = 0, \qquad q = -0{,}14$$

a_v é a área interfacial específica do leito e

$$d_k = d_p \sqrt[3]{16\varepsilon^3/9\pi(1-\varepsilon)^2}$$

Wammes e Westerterp (1991):

$$h_L = 3.8\left(\frac{\rho_L u_L d_p}{\mu_L}\right)^{0{,}55}\left(\frac{d_p^3\rho_L^2 g}{\mu_L^2}\left[1+\frac{\Delta P}{\rho_L g L}\right]\right)^{-0{,}42}\left(\frac{a_p d_p}{\varepsilon_B}\right)^{0{,}65} \tag{2.26}$$

Qi et al. (2021) desenvolveram um modelo híbrido para prever simultaneamente retenção de líquido e perda de carga. A correlação para o cálculo da retenção de líquido foi desenvolvida da seguinte forma:

$$h_L = \frac{\frac{\Delta\langle P\rangle}{\rho_L g L} - \varepsilon_B\left[\frac{\mu_G(J_{GL}-1)}{I_G\rho_L g}\langle u_G\rangle_o + \frac{\rho_G}{\rho_L}\right]}{1+\frac{\mu_L(J_{GL}-1)}{I_L\rho_L g}\langle u_L\rangle_o - \frac{\mu_G(J_{GL}-1)}{I_G\rho_L g}\langle u_G\rangle_o - \frac{\rho_G}{\rho_L}} \tag{2.27}$$

$$\frac{\Delta\langle P\rangle}{\rho_L g L} + 1 = \left(\frac{\varepsilon_B}{\varepsilon_L}\right)^3\left(\frac{E_1 Re_L}{Ga_L} + \frac{E_2 Re_L^2}{Ga_L}\right) + \zeta_s\frac{\varepsilon_G}{\varepsilon_L}\left(-\frac{\rho_G}{\rho_L} - \frac{\Delta\langle P\rangle}{\rho_L g L}\right) \tag{2.28}$$

em que E_1 e E_2 são a primeira e a segunda constantes Ergun; e ζ_s refere-se a um fator de deslizamento de cisalhamento, que pode ser estimado pela seguinte equação:

$$\zeta_s = 7{,}9422\langle u_G \rangle_o - 4{,}0505 \quad (2.29)$$

2.2.3.3 Molhabilidade Parcial

Em reatores de leito gotejante, a extensão de umedecimento das partículas de catalisador (molhabilidade parcial) é outro parâmetro de grande importância para cálculos de projeto. Entre os vários tipos de reatores multifásicos, este fenômeno é único nos reatores de leito gotejante e sua quantificação é uma tarefa bastante difícil (MEDEROS; ANCHEYTA; CHEN, 2009). Líquido flui de maneira não uniforme sobre as partículas de catalisador levando a diferentes graus de molhabilidade. Dois tipos de fenômeno de umedecimento são geralmente observados nos reatores de leito gotejante: umedecimento externo e interno das partículas catalíticas. Umedecimento externo das partículas é uma medida da fração de superfície do catalisador coberta pelo filme líquido, enquanto o umedecimento interno é a fração da área de superfície interna do catalisador coberta pela fase líquida (AZARPOUR; REZAEI; ZENDEHBOUDI, 2021; RANADE; CHAUDHARI; GUNJAL, 2011).

Umedecimento externo também pode afetar algumas das propriedades hidrodinâmicas em várias formas e, portanto, o desempenho dos reatores. Presença de filme líquido (como no regime de fluxo lento) sobre a superfície do catalisador restringe o acesso do gás reagentes de fase aos sítios ativos (AL-DAHHAN et al., 1997; SHARIFF; AL-DAHHAN, 2020). As condições de umedecimento parcial têm impacto no desempenho dos reatores. Se o (s) reagente (s) limitante (s) estiverem presentes na fase líquida, as taxas de reação são diretamente proporcionais à extensão do leito molhado e, portanto, a molhabilidade parcial tem efeito negativo sobre o desempenho do reator. Se os reagentes limitantes estiverem presentes na fase gasosa, as taxas de reação aumentam devido ao contato direto dos reagentes da fase gasosa com sítios ativos, uma vez que a partícula de catalisador está completamente umedecida internamente devido aos efeitos capilares (DENG et al., 2020; JOUBERT; NICOL, 2013; LAPPALAINEN et al., 2008). Neste caso, o umedecimento de partículas dá efeito positivo no desempenho do reator. Para reagentes voláteis, fase gasosa a reação também pode ser significativa e, em tal situação, o umedecimento parcial será ser benéfico. No entanto, a análise da taxa de reação para tais sistemas é bastante complexa e requer uma estimativa precisa da fração molhada (AUGIER et al., 2010).

A eficiência de umedecimento diminui com aumento no diâmetro da partícula. Essa tendência pode ser atribuída a dois parâmetros: pressão capilar e retenção de líquido. Para partículas menores, maiores a interação solido-líquido leva a um melhor espalhamento. Vários estudos relataram essa tendência (AL-DAHHAN; DUDUKOVIĆ, 1995; BAUSSARON et al., 2007a; LAPPALAINEN et al., 2008; RAJASHEKHARAM; JAGANATHAN; CHAUDHARI, 1998). Para reatores de leito lento, onde melhor umedecimento é fundamental, o uso de partículas menores pode melhorar o umedecimento consideravelmente à custa do aumento na perda de carga. (WU et al., 1996) sugeriram o uso de partículas finas inertes junto com partículas de catalisador para melhorar a eficiência de umedecimento sem muito aumento da perda de carga. O efeito da forma da partícula na eficiência de umedecimento é insignificante em comparação com o tamanho da partícula (AL-DAHHAN; DUDUKOVIĆ, 1995; BAUSSARON et al., 2007a; RAJASHEKHARAM; JAGANATHAN; CHAUDHARI, 1998).

Além do diâmetro da partícula, a eficiência de umedecimento externo é consideravelmente sensível às taxas de fluxo de gás-líquido. A maioria dos reatores de leito de gotejamento são operados a uma taxa de fluxo de massa líquida muito baixa (AZARPOUR; REZAEI; ZENDEHBOUDI, 2021; RANADE; CHAUDHARI; GUNJAL, 2011). Com uma taxa de fluxo líquido tão baixo, o líquido é insuficiente para cobrir a superfície do catalisador e, portanto, molhamento parcial é inevitável nessas condições. O efeito da taxa de fluxo de líquido é significativo na eficiência da molhabilidade do leito (AUGIER et al., 2010; JOUBERT; NICOL, 2013; SHARIFF; AL-DAHHAN, 2020). Análise detalhada realizada por Sederman e Gladden (2001) mostram que a eficiência de umedecimento inicialmente muda a uma taxa mais alta com taxa de fluxo de líquido, principalmente por causa da formação de novos riachos. No entanto, atinge um ponto de saturação onde ao invés de formação de novos riachos, o tamanho dos riachos existentes aumenta o que melhora o umedecimento. Portanto, a taxa relativa de aumento da eficiência de umedecimento é baixa em mais elevados taxas de transferência de líquidos (SEDERMAN; GLADDEN, 2001).

Poucos estudos relataram o efeito da taxa de fluxo de gás na eficiência umedecimento (AZARPOUR; REZAEI; ZENDEHBOUDI, 2021; RANADE; CHAUDHARI; GUNJAL, 2011). A velocidade do gás mostra diferentes tendências de variação na eficiência de umedecimento. Duas mudanças ocorrem com o aumento

da velocidade do gás, a saber, eficiência de umedecimento diminui devido à diminuição na retenção de líquido e a eficiência de umedecimento melhora devido ao aumentar no cisalhamento gás-líquido (BAUSSARON et al., 2007a; BURGHARDT et al., 1995; LAPPALAINEN et al., 2008).

Muito poucos estudos abordaram o efeito da densidade do gás/pressão operacional na eficiência de umedecimento das partículas. A eficiência de umedecimento do catalisador melhora com o aumento da pressão de operação (maior densidade de gás leva ao cisalhamento gás-líquido e portanto, maior distribuição de líquido) (AL-DAHHAN; DUDUKOVIĆ, 1995; RING; MISSEN, 1991).

Baussaron et al. (2007) mediram as eficiências de umedecimento parcial local e médio em leitos de gotejamento por meio de medições diretas usando processamento de imagem e PIV (velocimetria de imagem de partícula). Tais técnicas junto com a ressonância magnética pode fornecer uma visão melhor sobre umedecimento parcial (BAUSSARON et al., 2007a).

Correlações simplificadas, mas que podem representar as variações da molhabilidade em condições bem específicas estão baseadas na velocidade específica ou no fluxo mássico da fase líquida. Ring e Missen (1991) propuseram uma simples correlação que leva em conta apenas o efeito da velocidade da fase líquida:

$$f_e = 1 - \exp(-118 u_L^{0,635}) \tag{2.30}$$

Herskowitz e Smith (1983) propuseram um correlação que mostra a molhabilidade como dependência do fluxo mássico da fase líquida:

$$f_e = 0{,}77 L^{0,1} \tag{2.31}$$

Mills e Dudukovic (1981) mostram relação de dependência entre a eficiência de umedecimento e o diâmetro da partícula e velocidade superficial da fase líquida.

$$f_e = 0{,}992 u_L^{0,146} d_p^{-0,067} \tag{2.32}$$

Por meio de minimização de uma função objetiva, aplicando o método dos mínimos quadrados, Burgardt et al. (1990) propuseram uma correlação empírica para determinação da molhabilidade parcial, nas operações de fluxo lento em leito fixo, usando como fase fluida n-hexano e nitrogênio:

$$f_e = 0{,}0381 L^{0{,}222} G^{-0{,}083} d_p^{-0{,}373} \tag{2.33}$$
$$0{,}88 \times 10^{-3} m \leq d_p \leq 3{,}40 \times 10^{-3} m$$
$$G \leq 0{,}24 kg.m^{-2} s^{-1}$$

Grande parte das correlações apresentadas na literatura são formuladas com base na combinação dos produtos de números adimensionais, as quais em condições fluidodinâmicas não adequadas para seu uso indicam valores superiores a unidade, por isso denominamos de ilimitadas ao domínio de $f_e \in [0{,}1]$. Uma representação generalizada desse tipos de formulação é dada pela equação:

$$f_e = C_0 \prod_{i=1}^{n} N_i^{C_i} \tag{2.34}$$

Em que $C_i (i \in [0, n])$ são constantes obtidas pelo processo de otimização, N_i e n são respectivamente os números adimensionais escolhidos e sua quantidade total usada na correlação. O emprego dessas correlações foram bastante estudas e validadas para uma grande variedade de experimentos, considerando diversos efeitos físicos que as tornam amplamente aplicáveis em condições operacionais específicas (BAUSSARON et al., 2007a; BURGHARDT; KOODZIEJ; JAROSZYŃSKI, 1990; CHENG et al., 2013; LAPPALAINEN et al., 2008; LIU et al., 2019).

Uma outra forma generalizada para quantifica a molhabilida parcial, também faz use de números adimensionais, mas com emprego de funções exponencial (HIROSE; MORI; SATO, 1976; JULCOUR-LEBIGUE et al., 2009; RAJASHEKHARAM; JAGANATHAN; CHAUDHARI, 1998). Tal recurso torna a correlação limitada ao domínio de $f_e \in [0{,}1]$, mesmo quando submetidas a condições fluidodinâmicas não apropriadas para o seu uso.

$$f_e = 1 - \exp\left[-C_0 \prod_{i=1}^{n} N_i^{C_i}\right] \tag{2.35}$$

Os números adimensionais incluídos nas análises são escolhidos de modo que sejam fisicamente relevantes no fluxo bifásico através do leito fixo. Diversos números adimensionais, N_i, são testados no processo de otimização, para caracterizar os efeitos hidrodinâmicos possíveis, sendo os principais listados a seguir:

- Número de capilaridade do leito: $Ca^* = u_L \mu_L / \varepsilon\sigma$
- Número de Eotvos: $E\ddot{o} = \rho_L g d_p^2 \varepsilon^2 / [\sigma(1-\varepsilon)^2]$
- Número de Froude: $Fr_i = u_i / \sqrt{g d_p}$
- Número de Galileo: $Ga_i = \rho_i^2 g d_p^3 \varepsilon^3 / [\mu_i^2 (1-\varepsilon)^3]$
- Número de Ohnesorge: $Oh_L = \mu_L^2 / \sqrt{\sigma d_p \rho_L}$
- Número de Reynolds: $Re_i = \rho_i d_p u_i / [\mu_i (1-\varepsilon)]$
- Número de Stokes: $St_i = \mu_i u_i / (\varepsilon \rho_i g d_p^2)$
- Número de Weber: $We_L = u_L^2 d_p / (\varepsilon^2 \sigma)$
- Número de Kapitza: $Ka = \sigma / \rho (g.sen\beta)^{1/3} \nu^{4/3}$
- Número de Lockhart-Martinelli: $\chi = \sqrt{(\Delta P/\Delta L)_G / (\Delta P/\Delta L)_L}$

Considerando a abordagem sugerida pelo uso da expressão dada pela equação (2.34), diversos pesquisadores propuseram correlações para o cálculo da molhabilidade parcial (AL-DAHHAN; DUDUKOVIC´, 1994; BURGHARDT et al., 1995; CHENG et al., 2013; EL-HISNAWI; DUDUKOVIĆ; MILLS, 1982; LAPPALAINEN et al., 2008; LIU et al., 2019; SILVA, 2013; SILVA; ABREU, 2012).

Sob condições em regime de baixa interação, Silva e Abreu (2012) avaliaram o comportamento de um sistema trifásico de leito N_2/H_2O-KCl/carvão-ativado. Com base nos dados obtidos, uma correlação foi obtida sob condições específicas.

$$f_e = 2{,}7901 Re_L^{0{,}1041} \tag{2.36}$$

$$d_p = 3{,}90 \times 10^{-4} m$$

$$1{,}45 \leq Re_L \leq 1{,}75$$

$$0{,}500 \times 10^{-6} m^3 s^{-1} \leq Q_L \leq 4{,}250 \times 10^{-6} m^3 s^{-1}$$

Posteriormente, sob novas condições de operação e uso de particular catalítica menor, Silva (2013) realizou avaliações experimentais e modelagem dinâmica de escoamento líquido-gasoso em reator de leito gotejante. Os parâmetros foram otimizados utilizando o modelo teórico com minimização da função objetiva. Os resultados da hidrodinâmica do sistema mostraram que a molhabilidade parcial poderia ser representada por uma correlações empíricas:

$$f_e = 3{,}183 Re_L^{0{,}4291} \tag{2.37}$$
$$d_p = 3{,}50 \times 10^{-5} m$$
$$0{,}500 \times 10^{-6} m^3 s^{-1} \leq Q_L \leq 5{,}500 \times 10^{-6} m^3 s^{-1}$$

Além dos efeitos da turbulência caracterizado pelo número de Reynolds, correlações envolvendo efeitos das força gravitacionais e viscosas expressa pelo número de Galileu também foram propostas. El-Hisnawi, Dudukovic e Mills (1982) propuseram a seguinte correlação.

$$f_e = 1{,}617 . {Re_L}^{0{,}146} {Ga_L}^{-0{,}071} \tag{2.38}$$

O efeito negativo da velocidade do gás foi relatado por Baussaron et al. (2007), Burghardt, Kolodziej, e Jaroszynski (1990) e Sederman e Gladden (2001), eles sugeriram a correlação proposta por Burghardt et al. (1995):

$$f_e = 3{,}28 . {Re_L}^{0{,}222} {Re_G}^{-0{,}083} {Ga_L}^{-0{,}512} \tag{2.39}$$
$$Ga_L = d_p \left(\frac{g \rho_L^2}{\mu_L^2} \right)^{1/3}$$

Cheng et al. (2013) observaram um efeito do aumento da molhabilidade com vazão da fase gasosa, desse modo propuseram uma correlação baseada nos números de Reynolds e Galileo das duas fases na forma (CHENG et al., 2013):

$$f_e = 4.85 Re_L^{0.42} Ga_L^{-0.25} Re_G^{0.083} \tag{2.40}$$

Os resultados de pesquisas realisados por Xi Y et al. (2011), Janecki D (2016), Pereira MV (2016), Shariff e Al-Dahhan (2020) sugerem um efeito indireto da taxa de fluxo de gás na eficiência de umedecimento. A correlação sugerida pelos autores, para o cálculo da molhabilidade parcial, é a mesma proposta por Al-Dahhan e Dudukovic (1994). Nessa correlação, a eficiência de umedecimento é baseada na perda de carga bifásica que aumenta com taxas de fluxo de gás e os dados experimentais coletados em pressão operacional elevada onde se esperaria maior cisalhamento gás-líquido:

$$f_e = 1{,}104.\,(Re_L')^{1/3}\left[\frac{1+\left({}^{\Delta P}/_{Z}\right)/\rho_L g}{Ga_L^*}\right]^{1/9} \tag{2.41}$$

Uma correlação para eficiência de molabilidade, com base na análise dimensional e na realização de testes sistemáticos com combinações de variados grupos adimensionais, foi proposta por Lappalainen et al. (2008), em seguida aplicada nas pesquisas desenvolvida por Markthaler (2020). Tal correlação é resultado de uma otimização de função objetiva, considerando um grande conjunto de dados experimentais e outras correlações obtidos da literatura, em trabalhos como os de Al-Dahhan; Duduković, 1995; Alopaeus et al., 2006; Baussaron et al., 2007a; El-Hisnawi; Duduković; Mills, 1982; Herskowitz; Smith, 1983; Larachi; Belfares; Grandjean, 2001; Mills; Dudukovic, 1981, entre outros. Segundo os autores, a correlação resultante robustez para previsões de uma ampla faixa de condições operacionais em reator de leito gotejante. Além disso, pode servir como uma ferramenta para projeto e modelagem de reatores industriais de grande escala, bem como para simulações tridimensionais complexas (LAPPALAINEN et al., 2008).

$$f_e = 0{,}335(Re_L^*)^{0{,}185}(E\ddot{o}^*)^{-0{,}188}(Ga_G^*)^{0{,}027}(1+Fr_G)^{-0{,}014} \tag{2.42}$$

Liu et al., (2019) coletaram um conjunto de dados de molhabilidade parcial em reator de leito gotejante e desenvolveram a seguinte correlação (LIU et al., 2019):

$$f_e = 0{,}371\left(\frac{d_p}{D}\right)^{-0{,}247} Re_L^{0.071} Re_G^{0.019} Ga^{0{,}036} Ka^{0{,}022} \tag{2.43}$$

$$0{,}23 \leq Re_L \leq 22{,}43,$$
$$0{,}00 \leq Re_G \leq 45{,}38,$$
$$6{,}18 \times 104 \leq Ga \leq 5{,}28 \times 10{,}8$$
$$1{,}57 \times 10^{-11} \leq Ka \leq 1{,}69 \times 10^{-5}.$$

Considerando a abordagem sugerida pelo uso da expressão dada pela eq. (2.35), diversos pesquisadores propuseram correlações para o cálculo da molhabilidade parcial (GONZÁLEZ-MENDIZABAL; AGUILERA; PIRONTI, 1998; HIROSE; MORI; SATO, 1976; JULCOUR-LEBIGUE et al., 2009; RAJASHEKHARAM; JAGANATHAN; CHAUDHARI, 1998).

Saroha et al., (2010) avaliaram os efeitos de molhabilidade parcial com base na fração de área molhada, aplicando a correlação de proposta por Hirose et al. (1976):

$$f_e = 1 - exp\left[-0{,}225\left(\frac{-Re_L}{6(1-\varepsilon)}\right)^{0{,}43}\right] \tag{2.44}$$

Correlações propostas por Mills e Dudukovic et al. (1981), posteriormente sugerida por Rajashekharam et al. (1998), mostram relação de dependência entre o umedecimento parcial e os números adimensionais Re_L, e We_L, além do diâmetro da partícula.

$$f_e = 1 - exp\left[-1{,}35 Re_L^{0{,}333} We_L^{-0{,}17}\left(\frac{a_t d_p}{\varepsilon^2}\right)^{-0{,}0425}\right] \tag{2.45}$$

Utilizando dados experimentais de molhabilidade parcial, obtidos pela técnica de medição via absorção de corantes, sob diferentes condições (diâmetro e forma da partícula, porosidade do leito, tipo de fluido, faixa de velocidade do líquido), Julcour-Lebigue et al. (2009) propuseram uma correlação própria para molhabilidade. Segundo os autores, em particular, o uso do número de Reynolds, frequentemente proposto na literatura para representar o efeito da velocidade da fase líquida, apresenta certa inadequação, porque efeitos associados da viscosidade e do diâmetro da partícula não são consistente com as tendências experimentais.

$$f_e = 1 - exp\left[-1{,}986 Fr_L^{0{,}139} Mo_L^{0{,}0195} \varepsilon_r^{-1{,}55}\right] \quad (2.46)$$

Efeitos da vazão da fase gasosa foram considerados na correlação por Gonzalez-Mendizbal et al (1998), sugerindo a inclusão do número de Reynolds para representar este efeito.

$$f_e = 1 - \exp(-4{,}265.10^{-2}.(Re_L^*)^{0{,}745}.(Re_G^*)^{0{,}079}) \quad (2.47)$$
$$6{,}71 < Re_L^* < 117{,}90$$
$$32{,}00 < Re_G^* < 204{,}19$$

2.2.3.4 Transferência de Massa

2.2.3.4.1 Transferência de Massa Interna ao Catalisador

O uso de catalisadores porosos é de fundamental importância para as reações de hidrogenólise uma vez que os sítios ativos que tornam possíveis essas reações são em geral feitos de metais nobres, de custo elevado, inviabilizando o uso dos catalisadores mássicos (MELO, 2015). Os poros do catalisador fornecem uma grande área superficial, porém eles também agem como barreira à reação química. Como tal as moléculas reagentes devem vencer essa resistência final para chegarem aos sítios ativos (FOGLER, 2002; JOUBERT; NICOL, 2013; SHARIFF; AL-DAHHAN, 2020).

A resistência à transferência de massa dentro do poro do catalisador pode ser estimada pelo módulo de Thiele dado na sua forma geral pela Equação (2.48).

$$\phi^2 = \frac{S_c d_p r_A}{2DeC_A} \quad (2.48)$$

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

Fazendo uma análise da Equação (2.48), vemos que altos valores do módulo de Thiele indicam que a reação é controlada pela difusão no poro do catalisador. Em contrapartida, baixos valores indicam que a mesma é controlada pela reação química.

2.2.3.4.2 Transferência de Massa externa ao Poro do Catalisador

Na sua trajetória em direção ao sítio ativo, as moléculas reagentes devem vencer a resistência à transferência de massa fora do poro do catalisador. Esse fenômeno é de fundamental importância uma vez que a concentração do reagente acima da camada limite é superior que na superfície do catalisador, em outras palavras, é uma resistência física que reduz a eficiência do sistema (FOGLER, 2002; FROMENT; BISCHOFF; WILDE, 2010).

É importante salientar que as medições de concentração sempre são feitas em alturas superiores a da camada limite. Em contrapartida, a lei de velocidade da reação é admitida com base na concentração da superfície do catalisador. Dessa forma, deve-se encontrar um meio de corrigir tal distorção. A abordagem classicamente usada é o estabelecimento da resistência à transferência de massa externa (CREMASCO, 2016). A lei de Fick para um sistema em que não ocorre reação química no filme (apenas na superfície do catalisador) é dada pela Equação 2.49.

$$N_A = k_C(C_{Ab} - C_{AS}) \tag{2.49}$$

De acordo com a relação acima, a chave para quantificarmos a resistência à transferência de massa externa está na estimativa do valor de kc. Como os pesquisadores em geral preferem expressar suas equações em função dos números adimensionais para torná-las independentes do sistema de medição, devem-se introduzir os números de Sherwood e Schmidt (Eqs 2.50 e 2.51 respectivamente).

$$Sh = \frac{k_L L}{D_{AB}} \tag{2.50}$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D_{AB}} \tag{2.51}$$

Nas operações de fluxo lento não há mecanismo de mistura rigoroso como outros sistemas catalíticos multifásicos como tanque agitado, reatores de coluna de bolha de lama ou mesmo como a regime de fluxo de alta interação. Portanto, as taxas de transferência de massa são menores do que outros reatores e frequentemente tornam-se limitantes da taxa no desempenho dos reatores de leito

gotejante (AL-DAHHAN et al., 1997; LIU et al., 2020; XI et al., 2010). Várias reações industriais realizadas em reatores de leito de gotejamento são relatados como sob condições limitantes de transferência de massa. Três tipos de taxa de transferência de massa são relevantes para reatores de leito lento, ou seja, gás-líquido, líquido-sólido e taxas de transferência de massa de gases-sólidos. No processo de transferência de massa gás-líquido, a taxa de transferência de massa do lado líquido é freqüentemente limitante da taxa (FROMENT; BISCHOFF; WILDE, 2010). As taxas de transferência de massa gas-líquido são dependente de vários parâmetros do sistema, como diâmetro de partícula, taxa de fluxo gás e de líquido, propriedades de fluidos e as condições de operação do reator. Baseado nesses parâmetros, vários estudos relataram correlações para o coeficiente de transferência massa gás-líquido (FUKUSHIMA; KUSAKA, 1977; ILIUTA; THYRION, 1997; LANGE, 1978; LARACHI; CASSANELLO; LAURENT, 1998; WILD; LARACHI; CHARPENTIER, 1992).

A configuração do reator (diâmetro, altura) tem um papel bastante limitado na alteração taxas de transferência de massa gás-líquida em comparação com a influência do tamanho da partícula. A taxa de transferência de massa gás-líquido aumenta com a diminuição do tamanho da partícula. A no sistema bifásico é uma indicação da extensão da interação entre os fluxos de fases. Para partículas de tamanho menor, essa interação é consideravelmente maior e portanto, as taxas de transferência de massa gás-líquido. Iliuta e Thyrion (1997) propuseram uma correlação para transferência gás-líquido, que inclui perda de carga (ILIUTA; THYRION, 1997).

$$k_{GL}a_{GL} = 0{,}0036\left(\frac{u_L}{\varepsilon_L}\frac{\Delta P}{Z}\right)^{0{,}35} \tag{2.52}$$

em que, ε_L é a retenção dinâmica de líquido.

Em vez de expressar correlação de transferência de massa em termos de perda de carga desconhecida (que pode ter que ser estimada usando outras correlações), Lange (1978) propôs uma correlação baseada em parâmetros conhecidos como (LANGE, 1978):

$$k_{GL}a_{GL} = 0{,}33D_{H_2,L}\left(\frac{d_R}{d_p}\right)^{0{,}46}\left(\frac{\rho_L u_L}{\mu_L}\right)^{0{,}14} Sc_{H_2,L}^{0{,}5} \tag{2.53}$$

em que, D_{H_2L} é a difusividade para hidrogênio e Sc_{H_2L} é o número de Schmidt, $(\mu_L \rho / D_{H_2L})$.

Além do tamanho da partícula, o coeficiente de transferência de massa gás-líquido também é consideravelmente sensível a vazão de gás líquido. Taxa de fluxo de gás-líquido aumenta a interação entre as fases gasosa e líquida e a propagação do líquido. Isso leva a um aumento da área interfacial gás-líquido. As correlações propostas por Wild et al. (1992) são aplicáveis em regimes de fluxo de baixa, alta interação e de transição, respectivamente (WILD; LARACHI; CHARPENTIER, 1992).

Regime de baixa interação:

$$\frac{k_{GL} a_{GL} d_k^2}{D_{GL}} = 2 \times 10^{-4} \left(\chi_G^{1/4} Re_L^{1/5} We_L^{1/5} Sc_L^{1/2} \left(\frac{a_v d_k}{1-\varepsilon} \right)^{1/4} \right)^{3,4} \tag{2.54}$$

Regime de alta interação:

$$\frac{k_{GL} a_{GL} d_k^2}{D_{GL}} = 0{,}45 \left(\chi_G^{1/2} Re_L^{4/5} We_L^{1/5} Sc_L^{1/2} \left(\frac{a_v d_k}{1-\varepsilon} \right)^{1/4} \right)^{1,3} \tag{2.55}$$

Regime de transição:

$$\frac{k_{GL} a_{GL} d_k^2}{D_{GL}} = 0{,}091 \left(\chi_G^{1/4} Re_L^{1/5} We_L^{1/5} Sc_L^{3/10} \left(\frac{a_v d_k}{1-\varepsilon} \right)^{1/4} \right)^{3,8} \tag{2.56}$$

As taxas de transferência de massa gás-líquido também dependem das propriedades das fases gás-líquido, como tensão superficial e viscosidade da fase líquida, coeficiente de difusão e densidade da fase gasosa.

As taxas de transferência de massa não são muito sensíveis aos parâmetros como viscosidade da fase gasosa e densidade do líquido. Taxas de transferência de massa variam consideravelmente para líquidos espumantes e não espumantes. O líquido espumante leva maior área interfacial e, portanto, maiores taxas de transferência de massa (MIDOUX et al., 1984; MORSI et al., 1982). Para o caso de líquidos espumantes, a pressão operacional superior suprime a formação de espuma e leva a taxas de transferência de massa mais baixas. No entanto, para os líquidos não espumantes, a pressão operacional tem relativamente menos influência

nas taxas de transferência de massa. Aumento da pressão operacional ou densidade do gás aumenta as taxas de transferência de massa e isso pode ser atribuído ao aumento da retenção de gás e área interfacial em alta pressão (LARACHI; CASSANELLO; LAURENT, 1998). Sob alta pressão de operação e taxa de fluxo de gás moderada, a fase gasosa penetra no filme líquido na forma de pequenas bolhas. Este processo aumenta a retenção de gás bem como a área interfacial gás-liquido. Além disso, o espalhamento de líquido é mais alto em pressão operacional elevada (AL-DAHHAN; DUDUKOVIC´, 1994) que melhora o umedecimento, bem como a área interfacial gás-líquido.

Fukushima e Kusaka (1977) propuseram uma correlação empírica para o cálculo do coeficiente de transferência de massa gás-líquido, para fluxo de alta interação:

$$(ka)_{GL,A} = 2D_{m,A}\left(1-\frac{h_D}{\varepsilon_B}\right)\left(\frac{S_x Re_G}{d_p d_R}\right)^{0,2} Re_L^{0,73} Sc_L^{0,5} \qquad 2.57$$

Larachi et al. (1998) mediram a taxa de transferência de massa gás-líquido k_{GL} a em um TBR em uma ampla faixa de pressão (3-32 bar), e propuseram a seguinte correlação:

$$k_{GL}a_{GL} = a_{GL}^o \frac{f_e}{f_e^o}\left[k_{GL}^o + \frac{k^2 D_{AB}}{3\varepsilon_B^3}\left(\frac{\mu_G}{\mu_L}\right)^{1/3}\left(a_{GL}^o \frac{f_e}{f_e^o}\right)\frac{Ca^2}{\varepsilon_L \varepsilon_L^o}\left(\frac{1}{\varepsilon_L}+\frac{1}{\varepsilon_L^o}\right)\left(1+2{,}5\left(1-\frac{\varepsilon_L}{\varepsilon_L^o}\right)\right)^2\right] \qquad (2.58)$$

em que, sobrescrito “o” denota a condição atmosférica; f_e representa a eficiência de umedecimento; κ é uma constante numérica; D_{AB} indica o coeficiente de difusão na fase líquida; e Ca é o número de capilaridade $(u_L\mu_L/\sigma_L)$; a_{GL} é a área efetiva da interface em $m^2\ m^{-3}$; g representa a aceleração gravitacional em $m^2\ s^{-1}$; μ_L denota a viscosidade do líquido em kg/m.s; ρ_L significa a densidade do líquido em kg m^{-3}; σ indica a tensão superficial em N/m; ε_B é a porosidade do leito; e $\Delta P/L$ representa a perda de carga por unidade de altura do leito em N m^{-3}.

A transferência de massa de líquido-sólido é importante para muitos reatores de leito residual e foi amplamente estudado (BARTELMUS, 1989; BAUSSARON et al., 2007b; HIGHFILL; AL-DAHHAN, 2001; HIROSE; MORI; SATO, 1976; LAKOTA;

LEVEC, 1990; LATIFI, 1988; NELSON; GALLOWAY, 1975; RAO; DRINKENBURG, 1985).

A taxa de transferência de massa do líquido-sólido é bastante sensível ao diâmetro da partícula e aumenta com a diminuição do tamanho da partícula (GOTO; SMITH, 1975; HIROSE; MORI; SATO, 1976; SPECCIA; BALDI; GIANETTO, 1978). As taxas de transferência de massa de líquido-sólido são consideravelmente sensível às taxas de fluxo de massa líquida em comparação com a massa de gás taxas de fluxo. A taxa de transferência de massa aumenta com as taxas de fluxo de massa líquida. Highfill e Al-Dahhan (2001) mostraram que as taxas de transferência de massa são mais altas na porção central da coluna onde as taxas de fluxo de líquido devem ser maior por causa da segregação. A fase gasosa tem efeito insignificante sobre a taxas de transferência de massa líquido sólido (HIGHFILL; AL-DAHHAN, 2001; TAN et al., 2021). Specchia et al. (1978) relataram que esses efeitos são consideráveis apenas em baixas taxas de fluxo de gás (SPECCIA; BALDI; GIANETTO, 1978).

Nelson e Galloway (1975) relataram o efeito do diâmetro do reator e da partícula no coeficiente de transferência de massa líquido-sólido como (NELSON; GALLOWAY, 1975):

$$k_{LS}a_{LS}\varepsilon_B = 0{,}75D_{AB}\left(\frac{d_R}{d_p}\right)^{0{,}82}\left(\frac{\rho_L u_L}{\mu_L}\right)^{0{,}9} Sc_{H_2,L}^{0{,}5} \tag{2.59}$$

Bartelmus (1989) introduziu a seguinte correlação para a estimativa da transferência de massa líquido-sólido em RLGs:

$$\frac{Sh_L}{Sc_L^{1/3}} = (1{,}19 + 0{,}0072Re_G^*)^{1{,}1}(Re_L^*)^{0{,}494}Ga^{-0{,}22} \tag{2.60}$$

onde Sh é o número de Sherwood; Sc representa o número de Schmidt; $Re_g{}^*$ significa o Número de Reynolds gás intersticial $((G_g d_{PE}/(1-\varepsilon B)\mu_g).(\varepsilon_B/\varepsilon_{ld}))$; $Re_l{}^*$ representa o número de Reynolds do gás intersticial $((G_l d_{PE}/(1-\varepsilon_B)\,\mu_l).(\varepsilon_B/\varepsilon_{ld}))$; e Ga simboliza o número de Galileu.

Em operações de fluxo lento, as taxas de transferência de massa líquido-sólido dependem da extensão do contato do líquido com a superfície sólida disponível. Com o aumento da taxa de fluxo de líquido, a molhabilidade melhora e, portanto, as taxas de transferência de massa líquido-sólido. Dado que o fator de umedecimento não pode ser separado das taxas de transferência de massa, várias correlações, portanto, inclua o fator de umedecimento como um parâmetro junto com o coeficiente de transferência de massa líquido-sólido (CHOU; WORLEY JR; LUSS, 1979; DELAUNAY et al., 1982; LATIFI et al., 1994; RAO; DRINKENBURG, 1985; SATTERFIELD; VAN EEK; BLISS, 1978).

De modo baste recorrente, o coeficiente de transferência de massa líquido-sólido é expresso em termos de número de Schmidt ($Sc = \mu/\rho D$) e o número de Reynolds ($Re = \rho u D/\mu$), incluindo ou não a molhabilidade parcial f_e:

$$f_e Sh_L = a Re_L^b Sc_L^{1/3} \tag{2.61}$$

Em que Sh_L é o número de Sherwood ($k_{LS} d_p/D_{AB}$). Valores relatados de parâmetros que aparecem nesta equação estão listados na Tabela 3.

Tabela 3 - Constantes e fatores propostos por diversos autores para o cálculo do coeficiente transferência de massa líquido-sólido

Autor	f_e	A	B	Relação complementar
(CHOU; WORLEY JR; LUSS, 1979)	0-1	0,43	0,22	$Re_L = Ko$ (para alta interação)
		0,72	0,54	Termo extra $Re_G^{0,16}$ (para baixa interação)
(SPECCIA; BALDI; GIANETTO, 1978)	1	2,79	0,7	$Re_L = Re_L/a_s$
(HIROSE; MORI; SATO, 1976)	1	8	0,5	$Re_L < 200$
		0,53	58	$Re_L > 200$
(SATTERFIELD; VAN EEK; BLISS, 1978)	0-1	0,815	0,822	$Sh_L = Sh_L/(1-\varepsilon_B)$
(KAWASE; ULBRECHT, 1981)	1	0,6875	0,33	-
(DELAUNAY et al., 1982)	0-1	1,84	0,48	-
(TAN; SMITH, 1982)	1	4,25	0,48	-
(RAO; DRINKENBURG, 1985)	0-1	0,24	0,75	$Re_L = Re_L/h_L$
(LATIFI, 1988)	1	1,2	0,533	$Sh_L = Sh_L(\varepsilon_B/(1-\varepsilon_B))$
(LAKOTA; LEVEC, 1990)	1	0,847	0,495	$Re_L = Re_L(\varepsilon_B/h_L)/(1-\varepsilon_B)$
(BAUSSARON et al., 2007b)	0-1	$8{,}28 \times 10^{-4}$	1,91	Re_L/h_L

Fonte: O autor (2021)

O coeficiente de transferência de massa de gás-sólido é necessário na modelagem do reator de leito de gotejante quando as partículas de catalisador estão parcialmente umedecidas. Na superfície seca da partícula de catalisador, há um contato direto entre os reagentes da fase gasosa e a superfície externa do catalisador (MEDEROS; ANCHEYTA; CHEN, 2009; TAN et al., 2021). Duas correlações-chave estão incluídas aqui, as quais pode ser usado para estimar os coeficientes de transferência de massa de gases sólidos (DWIVEDI; UPADHYAY, 1977; NELSON; GALLOWAY, 1975):

Nelson e Galloway (1975)

$$k_{GS} = 0{,}18\left(\frac{D_{H_2,G}}{d_p}\right)^{0,46} \varepsilon_s^{0,33}\left(\varepsilon_s^{-0,33} - 1\right) Re_G Sc_G^{2/3} \tag{2.62}$$

Dwivedi e Upadhyah (1977)

$$k_{GS} = 0{,}4548\left(\frac{H_A u_G}{\varepsilon_B}\right)^{0,46} Re_G^{-0,4069} Sc_G^{2/3} \tag{2.63}$$

em que, D_{H_2L} é a difusividade para hidrogênio e Sc_{H_2L} é o número de Schmidt, $(\mu_L \rho / D_{H_2L})$.

2.2.3.5 Dispersão Axial

A dispersão em reatores químicos é um fenômeno que ocorre em virtude dos gradientes de concentração internos. Mais precisamente, os componentes escoam do local de maior concentração para o de menor concentração. Tal escoamento é regido por uma lei análoga a lei de Fick. Os gradientes de concentração podem ocorrer de duas maneiras: na direção axial do reator; na direção radial do reator (FROMENT; BISCHOFF; WILDE, 2010).

A dispersão axial ocorre, pois os componentes têm concentrações diferentes dependendo da posição no reator. Os reagentes na posição final está em concentração mais baixa que na posição inicial. Isso faz com que haja um

escoamento dispersivo no mesmo sentido do fluxo convectivo. O oposto ocorre com os produtos. Estes estão em concentrações mais elevadas no final do reator que nas posições iniciais. Sendo assim eles têm um escoamento dispersivo axial no sentido contrário ao do fluxo convectivo (FOGLER, 2002).

A dispersão radial ocorre em virtude do efeito da viscosidade dos fluidos. Sabe-se que a velocidade do escoamento é menor em posições mais próximas à parede do reator. Sendo então estas moléculas estão mais “atrasadas” no leito que as moléculas próximas ao eixo central (ILIUTA; THYRION; MUNTEAN, 1998; URIBE et al., 2020). Com o processamento da reação no leito, as regiões próximas à parede do reator tornam-se menos concentradas ocorrendo um fluxo dispersivo na direção radial (URIBE et al., 2020).

Em linhas gerais, em virtude dos gradientes de concentrações axiais serem bem maiores que os radiais, há uma tendência de que o fluxo dispersivo do primeiro se sobreponha ao segundo (SHARIFF; AL-DAHHAN, 2020).

A avaliação da dispersão axial normalmente é caracterizada pelo número de Peclet (Pe). Este número pode obtido usando o comprimento (L) ou diâmetro (D) do reator, como comprimento característico (Pe = $u_L L/D_{ax}$). O número de Pleclet, para dispersão de massa em sistemas com reação química frequentemente é chamado de número de Bodenstein (Bo). Outra denominação adotada por alguns autores é número de Peclet do fluido, por usar o comprimento característico que determina a mecânica do fluido. Em leito de recheio, este comprimento é o diâmetro da partícula (d_p) e $Pe = u_L d_p/\varepsilon D_{ax}$. O número de Peclet do fluido é dado em todas as correlações que relacionam o número de Peclet ao número de Reynolds, porque ambos estão diretamente relacionados ao comportamento mecânico do fluido. É possível converter o número de Peclet, com base nos devidos comprimentos característicos, multiplicando-se pela razão L/d_p ou L/D.

A medição da distribuição do tempo de residência (DTR) é um dos métodos mais antigos (Danckwerts, 1953) e bem-sucedidos para caracterizar tal fluxo não-idealidades. A medição de DTR é relativamente simples em comparação com o processamento e interpretação de dados DTR. A prática comumente usada é interpretar os dados de DTR obtidos para reatores de leito gotejante com um modelo de dispersão axial (MDA) que agrupa todas as não-idealidades de fluxo em um único parâmetro denominado coeficiente de dispersão (D_{ax}). A não idealidade de fluxo em reatores de leito gotejante ocorrem devido ao efeito combinado de vários processos

de macro e microescala (RASTEGAR; GU, 2017). Se partículas porosas estão presentes no sistema, a dinâmica dos reatores de leito fixo é alterada por atraso adicional devido à difusão, adsorção e dessorção associadas processos (BITTANTE et al., 2014; ILIUTA; THYRION; MUNTEAN, 1998).

Mears (1971) propôs um critério para identificar se a dispersão é relevante com base na conversão de um reagente e no número de Peclet. Este critério estabelece que o comprimento mínimo do reator necessário para ignorar a dispersão efeitos como (MEARS, 1971):

$$\frac{Z}{d_p} > \frac{20n}{Pe_L} \ln\left(\frac{C_{ent.}}{C_{sai.}}\right) \tag{2.64}$$

onde, n é a ordem da reação, C é a concentração e *Z* é o comprimento do reator. A expressão acima indica que os efeitos de dispersão são consideráveis para conversões ou ordem superior de reações e números menores de Peclet. Além de comprimento do reator, diâmetro de partícula também tem efeito significativo na dispersão em taxas de fluxo de líquido mais baixas.

Pant et al., (2000) mostraram que a dispersão varia consideravelmente com formato das partículas, especialmente com aumento no fluxo de líquido. Para extrudados, a dispersão permanece inalterada para uma determinada faixa do número de Reynolds (Pe_L = 30, para Re_L = 24-94). No entanto, ele muda consideravelmente para esferas de vidro e comprimidos (Pe_L = 50-200) para a mesma gama de Reynolds número (PANT; SAROHA; NIGAM, 2000). Além do tamanho e formato da partícula, a porosidade da partícula também tem efeito no número de dispersão. O coeficiente de dispersão é menor para partículas porosas do que partículas não porosas (ILIUTA; THYRION; MUNTEAN, 1998; RANADE; CHAUDHARI; GUNJAL, 2011; SAROHA et al., 1998)..

O efeito da taxa de fluxo de gás no coeficiente de dispersão é quase desprezível e vários estudos relataram essa tendência (CASSANELLO; MARTINEZ; CUKIERMAN, 1992; PANT; SAROHA; NIGAM, 2000; SAROHA et al., 1998; TOSUN, 1982).

A dependência da dispersão nas taxas de fluxo de líquido pode ser expresso em termos de número de Reynolds da fase líquida. Matsuura et al., (1976) mostraram que a dispersão é independente de Reynolds número para taxas de fluxo

de líquido muito baixas (Re_L <4) e, em seguida, aumenta linearmente com Re_L (MATSUURA; AKEHATA; SHIRAI, 1976).

A Tabela 4 apresenta um conjunto de correlações propostas por diversos autores para o cálculo do coeficiente de dispersão axial.

Tabela 4 - Correlações para dispersão axial proposta por diversos autores

Autor	Correlação
(EBACH; WHITE, 1958)	$\frac{D_{Ax}\rho_L}{\mu_l} = 13{,}5\left(\frac{\rho_L d_L u_L}{\mu_l h_L}\right)^{1{,}06}$
(OTAKE; KUNUGITA, 1958)	$Pe = 1{,}9(Re_L)^{0{,}5}(Ga_L)^{-0{,}333}$
(LILES; GEANKOPLIS, 1960)	$D_{Ax} = 0{,}261 d_L^{0{,}73}\left(\frac{u_L}{h_L}\right)^{0{,}93}$
(HOCHMAN; EFFRON, 1969)	$Pe = 0{,}042(Re_L)^{0{,}5}, \quad 4 < Re_L < 100$
(MICHELL; FURZER, 1972)	$Pe = 0{,}042(Re_L/\varepsilon_B)^{0{,}7}(Ga_L)^{-0{,}32}, \quad 50 < Re_L < 1000$
(BUFFHAM; RATHOR, 1978)	$\frac{D_{ax}\rho_L}{\mu_L} = 13{,}5\left(\frac{\rho_L d_L u_L}{\mu_L h_L}\right)^{1{,}06}$
(TUREK; LANGE; BUSH, 1979)	$Pe = 0{,}034(Re_L)^{0{,}53}$
(KOBAYASHI et al., 1979)	$\frac{u_L d_h}{D_{Ax} h_L} = 60\left(\frac{\rho_L d_L u_L}{\mu_l h_L}\right)^{0{,}63}\left(\frac{d_h^2 g u_L}{\mu_L^2}\right)^{-0{,}73}$
(CASSANELLO; MARTINEZ; CUKIERMAN, 1992)	$Pe = 2.3(Re_L)^{0{,}33}(Ga_L)^{-0{,}19}$
(TSAMATSOULIS; PAPAYANNAKOS, 1994)	$\varepsilon_B D_{ax} = -3{,}757x10^{-7}\ln(u_L) - 1{,}966398x10^{-7}$
(ILIUTA; THYRION; MUNTEAN, 1998)	$Pe = 0{,}034.{Re_L}^{0{,}5}10^{0{,}008.Re_G}$
(WANCHOO et al., 2007)	$Pe = 0{,}4548(Re_L)^{0{,}55}, \quad 4 < Re_L < 80$
(MEDEROS; ANCHEYTA, 2007)	$Pe = \frac{d_p u_L}{D_{d,L} h_L} = 7{,}58 \times 10^{-3} Re_L^{0{,}703}$
(RASTEGAR; GU, 2017)	$\frac{1}{Pe_p} = \frac{d_p u_L}{D_{d,L}} = \frac{0{,}7 D_m}{2R_p u_L} + \frac{\varepsilon_B}{0{,}18 + 0{,}008 Re_L^{0{,}59}}$

Fonte: O autor (2021)

2.2.3.6 Fator de Efetividade

Considerando o escoamento bifásico com molhamento parcial do leito de partículas catalíticas, a estimação do fator de efetividade procede de modo tal a assumir a eficiência do processo com predominância dos feitos de reação na superfície molhada pelo liquido.

Por definição, segundo Fogler (2002), o fator de efetividade catalítica é dado pela relação (FOGLER, 2002):

$$\eta = \frac{[velocidade\ real\ da\ reação\ global]}{\begin{bmatrix} velocidade\ de\ reação\ que\ resultaria\ se\ toda\ superfície\ fosse \\ exposta\ à\ concentração\ a\ concentração\ da\ supefície\ externa \end{bmatrix}} \quad (2.65)$$

A escolha adequada da correlação para o cálculo do fator de efetividade depende do mecanismo cinético da reação em processamento no reator. Para uma reação de primeira ordem, considerando uma partícula esférica do catalisador, o fator de efetividade pode ser calculado pela expressão (FOGLER, 2002):

$$\eta = \frac{3}{\phi^2}[\phi \coth(\phi) - 1] \quad (2.66)$$

Uma correlação foi desenvolvida por Sakornwimon e Sylvester (1982), a qual leva em conta o fator de molhabilidade (f_e), a transferência de massa externa, através do número de Sherwood (Sh_L) e a transferência interna nos poros e reação química via módulo de Thiele (ϕ). Tal correlação é sugerida nos casos em que os poros do catalisador estejam preenchidos com líquido e a reação ocorra nesta fase (SAKORNWIMON; SYLVESTER, 1982).

$$\eta = \frac{\frac{f_e}{\phi}\left[cotg\left(\frac{3\phi}{fe}\right) - \frac{f_e}{3\phi}\right]}{1 + \frac{\phi}{Sh_L}\left[cotg\left(\frac{3\phi}{fe}\right) - \frac{f_e}{3\phi}\right]} \quad (2.67)$$

Sakornwimon e Sylver (1982) desenvolveram correlações para outros tipos de mecanismo: Para sistemas em que os poros do catalisador estão preenchidos e a reação química ocorra na fase gasosa, o fator de efetividade pode calculado empregando-se as equações (2.68) e (2.69).

$$\eta_e = \frac{\eta_L f_e}{1 + \frac{\phi_L^2 \eta_L}{Sh_L}} + \frac{\eta_L(1 - f_e)}{1 + \frac{\phi_L^2 \eta_L}{Sh_G}} \quad (2.68)$$

$$\eta_L = \frac{1}{\phi_L}\left[\cosh(3\phi_L) - \frac{2}{3\phi_L}\right] \quad (2.69)$$

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

$$\eta_e = \frac{\eta_L f_e}{1 + \frac{\phi_L^2 \eta_L}{Sh_L}} + \frac{H\eta_G(1 - f_e)}{1 + \frac{\phi_G^2 \eta_G}{Sh_G}} \tag{2.70}$$

$$\eta_G = \frac{1}{\phi_G}\left[\cosh(3\phi_G) - \frac{2}{3\phi_G}\right] \tag{2.71}$$

3 MATERIAL E MÉTODO

As previsões estabelecidas pelas simulações das operações em reator de leito gotejante foram embasadas no estudo cinético experimental da hidrogenólise catalítica de carboidratos realizado por Abreu et al. (1995). Este estudo foi realizado em um reator de leito de lama a 50 bar nas três temperaturas de operação de 453 K, 473 K e 493 K.

Nas operações contínuas, para fins de simulação, balanços de massa dos componentes envolvidos no processo catalítico foram desenvolvidos de modo a descrever o comportamento e os desempenhos em reator leito gotejante. Nas equações formuladas foram considerados os efeitos reativos, hidrodinâmicos e de transferência de massa quantificados por meio de correlações apropriadas às condições do processo. Via método numérico, as soluções das equações diferenciais parciais conduziram a obtenção de resultados preditivos das operações em modo transiente e em estado estacionário, considerando as variáveis do processo: temperatura, velocidade da fase gasosa e líquida, assim como composição da fase gasosa.

3.1 CINÉTICA DA HIDROGENÓLISE CATALÍTICA DE SACARIDEOS

A avaliação quantitativa do processo foi formulada segundo modelo representativo da evolução dos componentes da fase líquida. As operações foram conduzidas no reator de leito de lama descontínuo para a fase líquida e continuo para a fase gasosa. A operação ocorreu com o catalisador Ru (1% em massa)/carvão ativado (diâmetro médio de partícula de 50×10^{-3}mm), sob pressão de 50,0 bar de hidrogênio e temperaturas de 453 K, 473 K e 493 K. O processo funcionou em regime cinético químico garantido pela presença do catalisador em finas partículas sem poros, e pela vigorosa agitação por borbulhamento na suspensão, permitindo que a cinética fosse desenvolvida controlada por mecanismo de interação (adsorção, reação) na superfície do catalisador.

Medidas de concentração foram realizadas em amostras da fase líquida coletadas a cada 30 min, em operações de 4 h. Os teores da fase líquida foram obtidos por análise por cromatografia líquida de alto desempenho com um

cromatografo Waters (USA), equipado com uma coluna Aminex HPX (Biorad, USA) e detetor de índice de refração. Pelas análises foram detectados e quantificados via padronização externa os seguintes principais componentes: glicose, sorbitol, xilitol, eritritol, glicerol, propanodiol-1,2 e -1,3, etileno glicol, etanol e metanol.

3.2 REATOR DE LEITO GOTEJANTE

O reator de leito gotejante previsto para operar a hidrogenolise de sacarideos sob pressão elevada foi projetado, construído e instalado no LPC da UFPE, tendo sido testado previamente, sob baixas e moderadas pressões e temperaturas, processando a oxidação da lactose e a hidrogenação da glicose e da sacarose. As dimensões do reator e do leito catalítico, assim como as características da fase sólida e fluida foram adotadas conforme Tabela 5, 6 e 7.

Tabela 5 - Características leito catalítico.

Leito catalítico		**Valores**
Catalisador (composição)	(-)	$Ru(1{,}0\%)/C$
Comprimento do RLG	L (m)	1,5 m
Diâmetro interno do RLG	d_r (cm)	3,19 cm
Diâmetro da partícula	d_p (mm)	2,0 mm
Porosidade do leito catalítico	ε_r (-)	0,47
Porosidade da partícula	ε_p (-)	0,33
Massa específica do leito	ρ_r (kg m^{-3})	1100
Massa específica da partícula	ρ_p (kg m^{-3})	2351,8

Fonte: O autor (2021)

Tabela 6 - Características da fase líquida e gasosa sob condições padrões de 1atm e 20°C, na entrada do reator

Propriedades da fase fluida		**Valores**
Massa específica do hidrogênio	ρ_{H_2} (kg m^{-3})	8,857 x 10^{-2}
Massa específica do nitrogênio	ρ_{N_2} (kg m^{-3})	1,165
Massa específica da fase líquida	ρ_L (kg m^{-3})	997,08
Viscosidade do hidrogênio	μ_{H_2} (Pa s)	8,8 x 10^{-6}
Viscosidade do nitrogênio	μ_{N_2} (Pa s)	16,5 x 10^{-6}
Viscosidade da fase líquida	μ_L (Pa s)	1,002 x 10^{-3}
Concentração inicial da fase líquida	C_{So} (g L^{-1})	100

Fonte: O autor (2021)

Tabela 7 - Condições operacionais do reator catalítico.

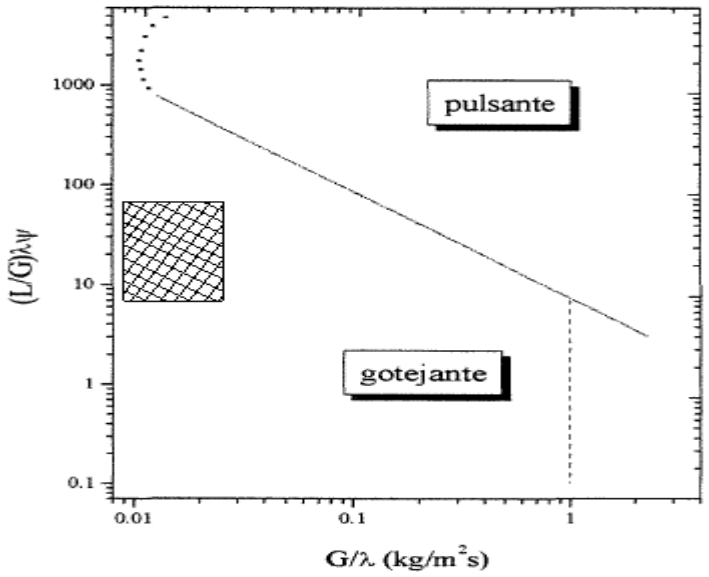
Variável operacional		**Valores**
Temperatura	T (K)	453 – 493
Pressão	P (bar)	40
Velocidade superficial da fase líquida	u_L x 10^{-4} (m s^{-1})	1,0 – 5,0
Velocidade superficial da fase gasosa	u_G x 10^{-3} (m s^{-1})	2,0 – 9,0
razão molar Nitrogênio/Hidrogênio	y_G (-)	0,1 – 1,0

Fonte: O autor (2021)

3.3 ESTABELECIMENTO DO REGIME DE OPERAÇÃO DO PROCESSO

Para fins de estabelecimento das condições de escoamento na operação do processo de hidrogenólise dos sacarideos em leito fixo co-corrente descendente das fases líquida e gasosa, procedeu-se inicialmente a determinação do regime de escoamento bifásico em consonância o diagrama de Charpentier e Favier (1975), na região de prevista para leito gotejante (Figura 13).

Figura 13 – Condições fluidodinâmicas trabalhada, segundo Diagrama de Charpentier (1975). Área em destaque corresponde fluidodinâmicas trabalhadas.



Fonte: Charpentier e Favier (1975).

Assim, de acordo com as vazões das fases liquida gasosa e segundo a composição e densidade do gás, foram considerados os seguintes casos: Caso 1: P = 50bar, T = 453, 473 e 493 K, u_G = 5×10^{-3} m s^{-1}, u_L = 2×10^{-4} m s^{-1}, $y_{H2} = 1$; Caso 2: P = 50 bar, T = 473 K, u_G = 5×10^{-3} m s^{-1}, u_L = [1 - 5]×10^{-4} m s^{-1}, $y_{H2} = 1$; Caso 3: P

= 50 bar, T = 473 K, u_G = [2 - 10]×10^{-3} m s^{-1} , u_L = 2×10^{-4} m s^{-1}, $y_{H2} = 1$; Caso 4: P = 50 bar, T = 473 K, u_G = 5×10^{-3} m s^{-1}, u_L = 2×10^{-4} m s^{-1}, $y_{H2} = [0.1 - 1.0]$.

De modo a situar as operações no domínio das condições exigidas para o reator de leito gotejante foram calculadas as coordenadas (abcissa $([L/G]\lambda\psi)$, ordenada (G/λ)) do diagrama de Charpentier e Favier (1975), nas quais $\lambda = (\rho_G\rho_L/[\rho_{ar}\rho_{H2O}])^{1/2}$ e $\psi = (\sigma_{H2O}/\sigma_G)[(\mu_G/\mu_{H2O})(\rho_{H2O}/\rho_L)^2]^{1/3}$, conforme Figura 13. As operações de hidrogenólise se situaram nos domínios de $[L/G]\lambda\psi \in$ [3,25 – 28,09] x 10^{-3} e $G/\lambda \in$ [7.10 – 61.32], bem incluídos nos domínios amplos de coordenadas do regime de [0.001 – 1] e [0.0 – 1000], respectivamente. Desse modo, as condições fluidodinâmicas de operação do reator foram estabelecidas e classificadas como regime de leito gotejante.

4 MODELAGEM DO REATOR DE LEITO GOTEJANTE

Considerando os resultados da cinética de hidrogenólise catalítica de carboidratos, foi realizado um balanço molar incluindo correlações para previsões dos efeitos de transferência de massa, efetividade catalítica, hidrodinâmica e molhabilidade parcial do leito. Admitindo-se as operações sob pressão e temperatura constante. Além disso, os efeitos de transferência radial de calor e massa são negligenciáveis, devido ao pequeno diâmetros do reator. Essa abordagem gerou um conjunto equações de modelo (eq. 4.1) representativo do reator de leito gotejante operando isotermicamente com as fases móveis (gás, líquido) escoando de modo concorrente descendente. Tais equações de balanço para os componentes S (sacarídeos), M (metanol), PE (poliois de C_5 a C_2, da hidrogenolise C-C), PGA (poliois C_5 a C_2, da hidrogenolise C-O) são formuladas em termos das frações molar dos componentes ψ_J**;** $J = S, PE, M, PGA$ (detalhes sobre a elaboração do modelo encontram-se no Apêndice B)**:**

$$\frac{1}{Pe}\frac{\partial^2 \psi_J}{\partial z^2} - \frac{\partial \psi_J}{\partial z} + \Gamma_J = h_D \frac{\partial \psi_J}{\partial \theta} \qquad (4.1)$$

em que Γ_J são as taxas de reação parametrizadas para cada J, conforme Tabela 8:

Tabela 8 - Taxa de reação parametrizada e constante cinética combinada.

J	γ	Γ_J	K_γ
S	*A*	$-Da_A\psi_S$	$K_A = (k_1 + k_2)V_L m_c^{-1}$
PE	*B,C*	$Da_B\psi_S - Da_C\psi_{PE}$	$K_B = k_2 V_L M_S (m_c M_{PE})^{-1}$
			$K_C = (k_3 + k_4)V_L (m_c)^{-1}$
M	*D,E*	$Da_D\psi_S + Da_E\psi_{PE}$	$K_D = k_1 V_L M_S (m_c M_{PE})^{-1}$
			$K_E = k_3 V_L M_{PE} (m_c M_M)^{-1}$
PGA	*F*	$Da_F\psi_{PE}$	$K_F = k_4 V_L M_{PE} (m_c M_{PGA})^{-1}$

Fonte: O autor (2021)

Nas quais: $Da_\gamma = \tau(1-\varepsilon_r)\rho_p \eta_\gamma K_\gamma;\ \gamma = A, B, C, D, E\ e\ F$

Com a condição inicial, $t = 0,\ \forall z\ \psi_J = 0$; tem-se as seguintes condições de contorno, para $\forall t$:

- na entrada do reator, para o reagente $\psi_J - Pe^{-1}\frac{\partial \psi_S}{\partial z}\Big|_{z=0} = 1$, e para os produtos $\psi_J - Pe^{-1}\frac{\partial \psi_J}{\partial z}\Big|_{z=0} = 0$ (*J = PE, M, PGA*);

- na saída do reator, $\frac{\partial \psi_J}{\partial z}\Big|_{z=L} = 0$.

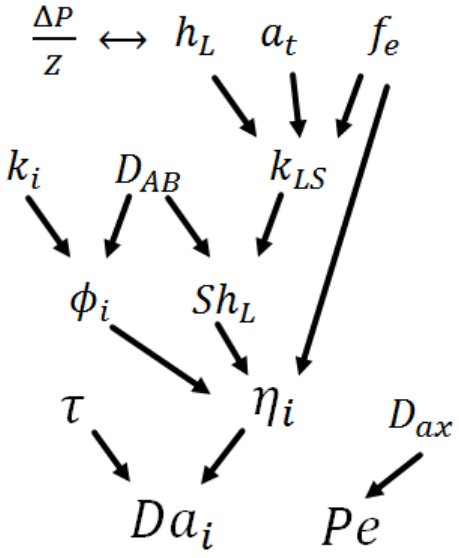
As soluções das equações do modelo permitiram realizar simulações para predições do comportamento do processo de hidrogenolise em operação no reator de leito gotejante em escala piloto, tendo em consideração efeitos operacionais (vazão, concentração, temperatura, pressão), refletidos sobre a retenção líquida (h_L); a dispersão axial mássica D_{ax}; as transferências de massa (k_L, D_e) e a molhabilidade do leito (f_e). A eficiência do processamento catalítico está referenciada aos efeitos cinéticos e de equilíbrio na superfície do catalisador (k_i, K_γ).

4.1 CORRELAÇÕES PARA CÁLCULO DOS PARÂMETROS DO MODELO

A escolha das correlações adequadas para inclusão nas previsões do modelo admitiram como critério a condição de regime gotejante, posicionando-se na faixa do número de Reynods da fase líquida [0,100 – 1,000] e gasosa [0,04 – 1,500]. A figura 14 mostra de forma esquemática as relações de dependência entre os parâmetros do modelo.

As correlações propostas indicam a influência da perda de carga $(\Delta P/Z)$, retenção de líquido (h_L), área de contato líquido-sólido (a_t) e molhabilidade parcial (f_e) diretamente sob a transferência de massa líquido-sólido (k_{LS}, Sh_L). O módulo de Thiele (ϕ_J) apresenta-se como dependente dos efeitos cinéticos (k_i) e de transferência de massa interna (D_{AB}). O fator de efetividade está aliado a hidrodinâmica do processo, transferência de massa e cinética. Esse parâmetro conjuntamente com o tempo espacial (τ) fornece a dimensão do número de Damköhler (Da_i). O número de Peclet (Pe) representa a relações entre os efeitos convectivos (u_L) e dispersivos (D_{ax}). As equações do modelo têm em destaque os três parâmetros Da_J, Pe e h_L. Sendo o primeiro desses parâmetros Da_J que incorpora os efeitos da dinâmica do fluido τ, das características físicas do leito (ε, ρ_p), e a efetividade (η_J) e a taxa de reação K_J, conforme definido pela Equação (4.2).

Figura 14 Esquema das relações de dependência entre os parâmetros do modelo.



Fonte: O autor (2021)

$$Da_J = \tau(1-\varepsilon)\rho_p \eta_J K_J \tag{4.2}$$

Os efeitos específicos de reação ($\overline{k_i}$, K_J), de transferência de massa e molhabilidade parcial do leito catalítico estão contidos no fator de efetividade η_J, expressos em função do módulo de Thiele (ϕ_J), do número de Sherwood (Sh_L) e do fator de molhabilidade (f_e).

$$\eta_J = \frac{\frac{f_e}{\phi_J}\left[coth\left(\frac{3\phi_J}{f_e}\right) - \frac{f_e}{3\phi_J}\right]}{1 + \frac{\phi_J}{Sh_L}\left[coth\left(\frac{3\phi_J}{f_e}\right) - \frac{f_e}{3\phi_J}\right]} \tag{4.3}$$

A razão entre os efeitos dispersivo e convectivo está expressa pelo segundo parâmetro em destaque no modelo, dado pelo número de Peclet, o qual foi estimado pela correlação apropriada para leito fixo operando em baixa interação, desenvolvida por Cassarelo *et al.* (1992). Tal correlação leva em conta o tipo de escoamento da fase líquida, as forças gravitacional e viscosa incluídas nos números de Re_L e Ga_L.

$$Pe = \frac{u_L.L}{D_L} = 2.3\left(\frac{L}{d_p}\right).Re_L{}^{0,33}.(Ga_L^*)^{-0,19} \quad (4.4)$$

O terceiro parâmetro em destaque no modelo representa o fenômeno de acumulação da fase líquida no interior do sólido catalítico, possui relação com o regime hidrodinâmico do reator e por consequência, com o regime global de de transferência de massa em direção à superfície do catalisador, interferindo na eficiência do reator. A estimativa desse parâmetro foi possível pelo emprego da correlação dada por Specchia e Baldi (1977). Tal correlação expressa influências das vazões das fases fluidas, efeitos viscosos, força gravitacional e perda de carga no leito, incluídas nos números $\boldsymbol{Re_L}$ e $\boldsymbol{Ga_L^{**}}$.

$$h_D = 3{,}86Re_L^{0.545}(Ga_L^{**})^{-0,42}\left(\frac{a_s d_p}{\varepsilon_r}\right)^{0,65} \quad (4.5)$$

As demais correlações empregadas para estimação dos parâmetros representativos do efeitos envolvidos no reator, tais como: molhabilidade parcial, transferência de massa (número de Sherwood), perda de carga do sistema bifásico, são apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9 - Correlações dos parâmetros do modelo.

Correlação	Autor	
$f_e = 0{,}335(Re_L^*)^{0,185}(E\ddot{o}^*)^{-0,188}(Ga_G^*)^{0,027}(1+Fr_G)^{-0,014}$	(LAPPALAINEN *et al*., 2008)	(4.6)
$Sh_{L,J} = 0{,}24\left(\frac{Re_L}{h_D}\right)^{0,75}\frac{Sc_{L,J}^{1/3}}{f_e}$	(RAO; DRINKENBURG, 1985)	(4.7)
$\bar{\delta_L} = h_D/(a_S f_e)$	(AL-DAHHAN et al., 1995)	(4.8)
$\frac{\Delta P}{Z} = \frac{2\rho_G u_G^2[200(X_G\xi_1)^{-1,2}+85(X_G\xi_1)^{-0,5}]}{d_p}$	(ELLMAN et al., 1988)	(4.9)
$X_G = \frac{u_G}{u_L}\sqrt{\frac{\rho_G}{\rho_L}} \qquad \xi_1 = \frac{Re_L^2}{0.001+Re_L^{1,5}}$		
$\phi_\gamma = \frac{d_p}{6}\sqrt{\frac{K_\gamma \rho_p}{D_{e,(J)}}}$	(THIELE, 1939)	(4.10)
$D_{e,\gamma} = \frac{D_{AB(J)}\varepsilon_p\delta}{\omega}$	(SATTERFIELD; YEUNG, 1963)	(4.11)
$D_{AB(J)} = \frac{7{,}4\times10^{-8}T(\Phi_B MM_B)^{1/2}}{\mu_B V_{A(J)}^{0,6}}$	(WILKE; CHANG, 1955)	(4.12)

Fonte: O autor (2021)

4.2 PROPRIEDADES DAS FASES FLUIDAS NAS OPERAÇÕES DO REATOR DE LEITO GOTEJANTE.

Para estimativa do volume molar e densidade da fase gasosa, nas condições de temperatura indicadas no processo (P = 50 bar e T = 453 – 493 K), foi utilizada a equação de estado introduzida por Redlich e Kwong (1949).

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{\sqrt{T}V_m(V_m + b)} \tag{4.13}$$

Em que as constantes a e b são dadas por:

$$a = \frac{0{,}42748.R^2T_c^{2,5}}{P_c}$$

$$b = \frac{0{,}0866.R.T_c}{P_c}$$

A determinação dos valores da viscosidade dos gases H_2 e N_2 puros, submetidos as condições 40 bar e de 453 K a 473 K, foi feita empregado-se a relação empírica de Bird et al. (BIRD; STEWART; LINGHTIFOOT, 2004) dada pela equação a seguir, associada ao diagrama de viscosidade reduzida (Anexo-A). Os valores de viscosidade encontrados para os gases nas condições indicadas são muito próximos daquela obtidos em condições a 25 °C e 1 atm.

$$\mu_c = 7{,}7{M_i}^{1/2}P_c^{2/3}T_c^{-1/6} \tag{4.14}$$

Nos casos em que houve diluição de H_2 em N_2, a densidade e viscosidade da fase gasosa foram calculadas respectivamente por:

$$\rho_G = y_{H_2}\rho_{H_2} + y_{N_2}\rho_{N_2} \tag{4.15}$$

$$\ln(\mu_G) = y_{H_2}\ln\left(\mu_{H_2}\right) + y_{N_2}\ln\left(\mu_{H_2}\right) \tag{4.16}$$

Na elaboração do modelo admitiu-se que a fase líquida mantém a concentração de hidrogênio dissolvido constante. Isso é possível, considerando que

o hidrogênio pela reação é totalmente reposto à fase líquida por relação de equilíbrio segundo a lei de Henry.

$$x_{H_2} = \frac{y_{H_2} P_T}{\mathcal{H}_{H_2}} \tag{4.17}$$

Desse modo podemos considerar os efeitos da concentração de hidrogênio na constante de reação, admitindo a relação $k_i = k_i' C_{H_{2,L}}$, que quando combinada com a lei de Henry nos fornece uma nova relação dada por:

$$k_i = \left[k_i' \frac{n_{T,L} P_T}{V_L \mathcal{H}_{H_2}} \right] y_{H_2} \tag{4.18}$$

Ou simplesmente:

$$k_i = k_i'' y_{H_2} \tag{4.19}$$

Desse modo, nos casos em que a fase gasosa é composta por uma mistura de hidrogênio e nitrogênio, teremos a pseudo-constante k_i posta em função de y_{H_2} e k_i''.

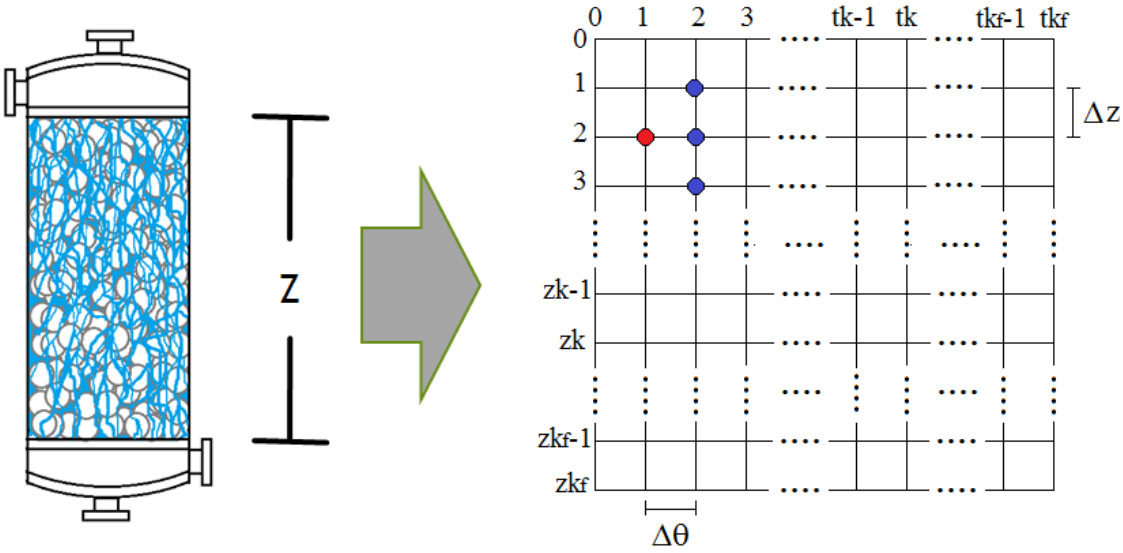
4.3 SOLUÇÃO NUMÉRICA DAS EQUAÇÕES DO MODELO

As equações do modelo do reator de leito gotejante (Eq. 4.1) foram solucionadas empregando-se o Método das Diferenças Finitas Implicito (MDFI). Este método consiste na elaboração de um malha de maior acurácia para discretização no espaço e tempo. As vantagens desse métodos em relação aos tradicionais explícitos está em proporcionar uma estrutura com maior estabilidade numérica e maior exatidão nos resultados. O método tem indicação de estabilidade numérica e precisão, confirmada em aplicações para sistemas de EDPs parabólicos (ANSARI; BAKR; SHISHKIN, 2007; HORVÁTH, 2020; JAOJARUEK, 2014).

A Figura 15 seguinte apresenta o esquema adotado para o emprego do MDFI. Para implementação do método, uma malha numérica representativa do tempo “*tk*” e posição ao longo do eixo vertical do reator “*z*” foi desenvolvida. Desse modo, o

cálculo dos valores atuais na posição central ($\psi_J|_{zk}^{tk}$) são obtidos por meio recursos matemáticos de inversão de valores futuros ($\psi_J|_{zk-1}^{tk+1}$, $\psi_J|_{zk}^{tk+1}$ e $\psi_J|_{zk+1}^{tk+1}$).

Figura 15 Representação da malha numérica para aplicação do MDFI.



Fonte: O autor (2021)

Aplicando-se o MDFI ao sistema de equações diferenciais parciais, representativo do modelo geral do reator leito gotejante, para os componentes reacionais $J = S, PE, M\ e\ PGA$, após sua discretização o sistema passa a ser expresso na forma matricial:

$$A_{(J),tk}\Psi_{(J),tk+1} = \Psi_{(J),tk} + \Omega_{(J),tk} \tag{4.20}$$

Sendo a solução obtida pela inversa da matiz $A_{(J),tk}$, resultando no sistema:

$$\Psi_{(J),tk+1} = [A_{(J),tk}]^{-1}[\Psi_{(J),tk} + \Omega_{(J),tk}] \tag{4.21}$$

em que $A_{(J),tk}$ são matrizes trigonal referentes a cada J, no tempo discretizado tk. Os coeficientes dessa matriz são dados por $a_{(J),tk[i,j=i]}$, em que $[i,j]$ representam as linhas e colunas referente a cada J, no tempo discretizado tk. Os termos

$\Psi_{(J),tk}, \Psi_{(J),tk+1}$ são vetores formados pelas variáveis discretas referentes a cada "J", $\Omega_{(J),tk}$ é composto por elementos $\xi_{(J),tk}$, resultado da combinação dos termos desassociados a $\psi_J\big|_{zk}^{tk}$ e invariantes no espaço.

Uma representação detalhada do modelo discreto dado pela eq. (4.21), considerando o componente S e analogia para os demais componentes, resulta em um conjunto de algoritmos próprios para as regiões de fronteiras e a parte interna do reator. Os cálculos da parte interna do reator são realizador por meio dos algoritmos dados pelas equações (4.22 a 4.25).

$$\psi_s|_{zk}^{tk} = a_{(S)tk[i,j=i-1]}\psi_s|_{zk-1}^{tk+1} + a_{(S)tk[i,j=i]}\psi_s|_{zk}^{tk+1} + a_{(S)tk[i,j=i+1]}\psi_s|_{zk+1}^{tk+1} \tag{4.22}$$

$$a_{(S)tk[i,j=i-1]} = -\frac{\Delta\theta}{h_L\Delta z}\left(\frac{1}{Pe\Delta z} + \frac{1}{2}\right) \tag{4.23}$$

$$a_{(S)tk[i,j=i]} = 1 + \frac{\Delta\theta}{h_L\Delta z}\left(\frac{2}{Pe\Delta z} + Da_A\Delta z\right) \tag{4.24}$$

$$a_{(S)tk[i,j=i+1]} = -\frac{\Delta\theta}{h_L\Delta z}\left(\frac{1}{Pe\Delta z} - \frac{1}{2}\right) \tag{4.25}$$

Em relação as regiões de fronteira, foram empregadas as condições Danckwerts que resultou em conjunto de algoritmos próprios para essa regiões. Assim, o cálculo da parte inicial do perfil de concentração será de acordo com o conjunto de algoritmos dados pelas equações (4.26 a 4.29), e a parte final dada pelas equações (4.30 a 4.33).

Para a entrada do reator:

$$\psi_s|_1^{tk} + \xi_{1(s),tk} = a_{(S)11}\psi_s|_0^{tk+1} + a_{(S)12}\psi_s|_1^{tk+1} \tag{4.26}$$

$$\xi_{1(s),tk} = \frac{2\mathrm{Pe}\Delta\theta}{h_L}\left(\frac{1}{Pe\Delta z} + \frac{1}{2}\right) \tag{4.27}$$

$$a_{(S)11} = \frac{2\mathrm{Pe}\Delta\theta}{h_L}\left(\frac{1}{Pe\Delta z} + \frac{1}{2}\right) + 1 + \frac{\Delta\theta}{h_L\Delta \mathrm{z}}\left(\frac{2}{Pe\Delta z} + Da_A\Delta z\right) \tag{4.28}$$

$$a_{(S)12} = -\frac{\Delta\theta}{h_L \Delta z}\left(\frac{2}{Pe\Delta z}\right) \tag{4.29}$$

Para a saída do reator:

$$\psi_s|_n^{tk} + \xi_{n(s),tk} = a_{(S)n,n-1}\psi_s|_{n-1}^{k+1} + a_{(S)n,n}\psi_s|_n^{k+1} \tag{4.30}$$

$$\xi_{n(s,),tk} = \frac{2\mathrm{Pe}\Delta\theta}{h_L}\left(\frac{1}{Pe\Delta z} + \frac{1}{2}\right) \tag{4.31}$$

$$a_{(S)n,n-1} = -\frac{\Delta\theta}{h_L \Delta \mathrm{z}}\left(\frac{2}{Pe\Delta z}\right) \tag{4.32}$$

$$a_{(S)n,n} = 1 + \frac{\Delta\theta}{h_L \Delta z}\left(\frac{2}{Pe\Delta z} + Da_A \Delta z\right) \tag{4.33}$$

Desenvolvidas as equações do modelo do reator de leito gotejante em sua forma adimensionalizada (dadas no Apêndice B), um processo de discretização se fez necessário para implementação na rotina de cálculo numérico. A forma do modelo discretizado a seguir tem como base o Método das Diferenças Finitas Implicito.

As equações seguintes representam as formas discretizadas das derivadas envolvidas na modelagem, considerando o método MDFI.

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} = \frac{\psi_{i+1}^{k+1} - 2\psi_i^{k+1} + \psi_{i-1}^{k+1}}{\Delta z^2} \tag{4.20}$$

$$\frac{\partial\psi}{\partial z} = \frac{\psi_{i+1}^{k+1} - \psi_{i-1}^{k+1}}{2\Delta z} \tag{4.21}$$

$$\frac{\partial\psi}{\partial\theta} = \frac{\psi_i^{k+1} - \psi_i^{k}}{\Delta\theta} \tag{4.22}$$

Empregando as Equações de 4.20 a 4.22 na equação do modelo adimensionalizada:

I – dicretização para o balanço de massa em relação aos sacarídeos “S”:

$$\left(\frac{\psi_s|_i^{k+1}-\psi_s|_i^{k}}{\Delta\theta}\right)h_L = \frac{1}{Pe}\left(\frac{\psi_s|_{i+1}^{k+1}-2\psi_s|_i^{k+1}+\psi_s|_{i-1}^{k+1}}{\Delta z^2}\right)-\left(\frac{\psi_s|_{i+1}^{k+1}-\psi_s|_{i-1}^{k+1}}{2\Delta z}\right) - Da_A\psi_s|_i^{k+1} \tag{4.23}$$

II – dicretização balanço de massa em relação aos poliois “P”

$$\left(\frac{\psi_p|_i^{k+1}-\psi_p|_i^{k}}{\Delta\theta}\right)h_L = \frac{1}{Pe}\left(\frac{\psi_p|_{i+1}^{k+1}-2\psi_p|_i^{k+1}+\psi_p|_{i-1}^{k+1}}{\Delta z^2}\right)-\left(\frac{\psi_p|_{i+1}^{k+1}-\psi_p|_{i-1}^{k+1}}{2\Delta z}\right) - Da_B\psi_s|_i^{k+1}+Da_C\psi_p|_i^{k+1} \tag{4.24}$$

III – dicretização balanço de massa em relação ao metanol “M”

$$\left(\frac{\psi_M|_i^{k+1}-\psi_M|_i^{k}}{\Delta\theta}\right)h_L = \frac{1}{Pe}\left(\frac{\psi_M|_{i+1}^{k+1}-2\psi_M|_i^{k+1}+\psi_M|_{i-1}^{k+1}}{\Delta z^2}\right)-\left(\frac{\psi_M|_{i+1}^{k+1}-\psi_M|_{i-1}^{k+1}}{2\Delta z}\right) + Da_D\psi_s|_i^{k+1}+Da_E\psi_p|_i^{k+1} \tag{4.25}$$

IV – dicretização balanço de massa em relação aos diois+monoalcoois “DA”

$$\left(\frac{\psi_{DA}|_i^{k+1}-\psi_{DA}|_i^{k}}{\Delta\theta}\right)h_L = \frac{1}{Pe}\left(\frac{\psi_{DA}|_{i+1}^{k+1}-2\psi_{DA}|_i^{k+1}+\psi_{DA}|_{i-1}^{k+1}}{\Delta z^2}\right)-\left(\frac{\psi_{DA}|_{i+1}^{k+1}-\psi_{DA}|_{i-1}^{k+1}}{2\Delta z}\right) - Da_F\psi_p|_i^{k+1} \tag{4.26}$$

Separando os termos ψ, conforme discretização no tempo “K” e na posição “i”, as equações (4.23) a (4.24) adquirem a forma seguinte.

Em relação ao sacarídeos “S”

$$\psi_s|_i^k = a_{(S)ki,1}\psi_s|_{i-1}^{k+1} + a_{(S)ki,2}\psi_s|_i^{k+1} + a_{(S)ki,3}\psi_s|_{i+1}^{k+1} \tag{4.27}$$

$$a_{(S)ki,1} = -\frac{\Delta\theta}{h_L\Delta z}\left(\frac{1}{Pe\Delta z} + \frac{1}{2}\right) \tag{4.28}$$

$$a_{(S)ki,2} = 1 + \frac{\Delta\theta}{h_L\Delta z}\left(\frac{2}{Pe\Delta z} + Da_A\Delta z\right) \tag{4.29}$$

$$a_{(S)ki,3} = -\frac{\Delta\theta}{h_L\Delta z}\left(\frac{1}{Pe\Delta z} - \frac{1}{2}\right) \tag{4.30}$$

Em relação aos poliois “PE”

$$\psi_P|_i^k + \xi_1\psi_s|_i^k = a_{(P)21}\psi_P|_{i-1}^{k+1} + a_{(P)22}\psi_P|_i^{k+1} + a_{(P)23}\psi_P|_{i+1}^{k+1} \tag{4.31}$$

$$\xi_1 = \frac{Da_B\Delta\theta}{h_L} \tag{4.32}$$

$$a_{(P)ki,1} = -\frac{\Delta\theta}{h_L\Delta z}\left(\frac{1}{Pe\Delta z} + \frac{1}{2}\right) \tag{4.33}$$

$$a_{(P)ki,2} = 1 + \frac{\Delta\theta}{h_L\Delta z}\left(\frac{2}{Pe\Delta z} + Da_C\Delta z\right) \tag{4.34}$$

$$a_{(P)ki,3} = -\frac{\Delta\theta}{h_L\Delta z}\left(\frac{1}{Pe\Delta z} - \frac{1}{2}\right) \tag{4.35}$$

Em relação ao metanol “M”

$$\psi_M|_i^k + \xi_2\psi_s|_i^k + \xi_3\psi_P|_i^k = a_{(M)21}\psi_M|_{i-1}^{k+1} + a_{(M)22}\psi_M|_i^{k+1} + a_{(M)23}\psi_M|_{i+1}^{k+1} \tag{4.36}$$

$$\xi_2 = \frac{Da_D\Delta\theta}{h_L} \tag{4.37}$$

$$\xi_3 = \frac{Da_E\Delta\theta}{h_L} \tag{4.38}$$

$$a_{(M)ki,1} = -\frac{\Delta\theta}{h_L \Delta z}\left(\frac{1}{Pe\Delta z} + \frac{1}{2}\right) \tag{4.39}$$

$$a_{(M)ki,2} = 1 + \frac{2\Delta\theta}{h_L \mathrm{Pe}\Delta z^2} \tag{4.40}$$

$$a_{(M)ki,3} = -\frac{\Delta\theta}{h_L \Delta z}\left(\frac{1}{Pe\Delta z} - \frac{1}{2}\right) \tag{4.41}$$

Em relação aos componentes “PGA”

$$\psi_{DA}|_i^k + \xi_4 \psi_P|_i^k = a_{(DA)21}\psi_{DA}|_{i-1}^{k+1} + a_{(DA)22}\psi_{DA}|_i^{k+1} + a_{(DA)23}\psi_{DA}|_{i+1}^{k+1} \tag{4.42}$$

$$\xi_4 = \frac{Da_F \Delta\theta}{h_L} \tag{4.43}$$

$$a_{(DA)ki,1} = -\frac{\Delta\theta}{h_L \Delta z}\left(\frac{1}{Pe\Delta z} + \frac{1}{2}\right) \tag{4.44}$$

$$a_{(DA)ki,2} = 1 + \frac{2\Delta\theta}{h_L \mathrm{Pe}\Delta z^2} \tag{4.45}$$

$$a_{(DA)ki,3} = -\frac{\Delta\theta}{h_L \Delta z}\left(\frac{1}{Pe\Delta z} - \frac{1}{2}\right) \tag{4.46}$$

Os algoritmos dados pelas equações (4.27) a (4.46) são usados para os cálculos na parte interior do reator, ou sejam os valores compreendidos entre o segundo e o penúltimo ponto da malha numérica usada no processo iterativo. Assim, o primeiro e último ponto da referida malha são calculados usando as condições de contorno de Damckwers (1953), conforme equações dadas no Apêndice B (equações B.28 e B.29). Desse modo teremos para o início e final do reator os algoritmos seguintes.

No início do reator:

$$\psi_s|_1^k + \xi_{s,01} = a_{(S)11}\psi_s|_0^{k+1} + a_{(S)12}\psi_s|_1^{k+1} \tag{4.47}$$

$$\xi_{s,01} = \frac{2\mathrm{Pe}\Delta\theta}{h_L}\left(\frac{1}{Pe\Delta z} + \frac{1}{2}\right) \tag{4.48}$$

$$a_{(S)11} = \frac{2\mathrm{Pe}\Delta\theta}{h_L}\left(\frac{1}{Pe\Delta z} + \frac{1}{2}\right) + 1 + \frac{\Delta\theta}{h_L\Delta z}\left(\frac{2}{Pe\Delta z} + Da_A\Delta z\right) \tag{4.49}$$

$$a_{(S)12} = -\frac{\Delta\theta}{h_L\Delta z}\left(\frac{2}{Pe\Delta z}\right) \tag{4.50}$$

$$\psi_P|_1^k + \xi_{P,01}\psi_s|_1^k = a_{(P)11}\psi_P|_0^{k+1} + a_{(P)12}\psi_P|_1^{k+1} \tag{4.51}$$

$$\xi_{P,01} = \frac{Da_B\Delta\theta}{h_L} \tag{4.52}$$

$$a_{(P)11} = -\frac{2\mathrm{Pe}\Delta\theta}{h_L}\left(\frac{1}{Pe\Delta z} + \frac{1}{2}\right) + 1 + \frac{\Delta\theta}{h_L\Delta z}\left(\frac{2}{Pe\Delta z} + Da_C\Delta z\right) \tag{4.53}$$

$$a_{(P)12} = -\frac{\Delta\theta}{h_L\Delta z}\left(\frac{2}{Pe\Delta z}\right) \tag{4.54}$$

$$\psi_M|_1^k + \xi_{P,01}\psi_s|_1^k + \xi_{P,02}\psi_P|_1^k = a_{(P)11}\psi_M|_0^{k+1} + a_{(P)12}\psi_M|_1^{k+1} \tag{4.55}$$

$$\xi_{P,01} = \frac{Da_D\Delta\theta}{h_L} \tag{4.56}$$

$$\xi_{P,02} = \frac{Da_E\Delta\theta}{h_L} \tag{4.57}$$

$$a_{(M)11} = -\frac{2\mathrm{Pe}\Delta\theta}{h_L}\left(\frac{1}{Pe\Delta z} + \frac{1}{2}\right) + 1 + \frac{\Delta\theta}{h_L\Delta z}\left(\frac{2}{Pe\Delta z}\right) \tag{4.58}$$

$$a_{(M)12} = -\frac{\Delta\theta}{h_L\Delta z}\left(\frac{2}{Pe\Delta z}\right) \tag{4.59}$$

$$\psi_{DA}|_1^k + \xi_{DA,01}\psi_P|_1^k = a_{(P)11}\psi_{DA}|_0^{k+1} + a_{(P)12}\psi_{DA}|_1^{k+1} \tag{4.60}$$

$$\xi_{DA,01} = \frac{Da_F\Delta\theta}{h_L} \tag{4.61}$$

$$a_{(DA)11} = -\frac{2\mathrm{Pe}\Delta\theta}{h_L}\left(\frac{1}{Pe\Delta z} + \frac{1}{2}\right) + 1 + \frac{\Delta\theta}{h_L\Delta z}\left(\frac{2}{Pe\Delta z}\right) \tag{4.62}$$

$$a_{(DA)12} = -\frac{\Delta\theta}{h_L\Delta z}\left(\frac{2}{Pe\Delta z}\right) \tag{4.63}$$

No final do reator:

$$\psi_s|_n^k + \xi_{s,n1} = a_{(S)n,n-1}\psi_s|_{n-1}^{k+1} + a_{(S)n,n}\psi_s|_n^{k+1} \tag{4.64}$$

$$\xi_{s,n1} = \frac{2\mathrm{Pe}\Delta\theta}{h_L}\left(\frac{1}{Pe\Delta z} + \frac{1}{2}\right) \tag{4.65}$$

$$a_{(S)n,n-1} = -\frac{\Delta\theta}{h_L\Delta z}\left(\frac{2}{Pe\Delta z}\right) \tag{4.66}$$

$$a_{(S)n,n} = 1 + \frac{\Delta\theta}{h_L\Delta z}\left(\frac{2}{Pe\Delta z} + Da_A\Delta z\right) \tag{4.67}$$

$$\psi_P|_n^k + \xi_{P,n1}\psi_s|_1^k = a_{(P)n,n-1}\psi_P|_{n-1}^{k+1} + a_{(P)n,n}\psi_P|_n^{k+1} \tag{4.68}$$

$$\xi_{P,n1} = \frac{Da_B\Delta\theta}{h_L} \tag{4.69}$$

$$a_{(P)n,n-1} = -\frac{\Delta\theta}{h_L\Delta z}\left(\frac{2}{Pe\Delta z}\right) \tag{4.70}$$

$$a_{(P)n,n} = 1 + \frac{\Delta\theta}{h_L\Delta z}\left(\frac{2}{Pe\Delta z} + Da_C\Delta z\right) \tag{4.71}$$

$$\psi_M|_n^k + \xi_{P,n1}\psi_s|_n^k + \xi_{P,n2}\psi_P|_n^k = a_{(M)n,n-1}\psi_M|_0^2 + a_{(M)n,n}\psi_M|_1^2 \tag{4.72}$$

$$\xi_{M,n1} = \frac{Da_D\Delta\theta}{h_L} \tag{4.73}$$

$$\xi_{M,n2} = \frac{Da_E\Delta\theta}{h_L} \tag{4.74}$$

$$a_{(M)n,n-1} = -\frac{\Delta\theta}{h_L\Delta z}\left(\frac{2}{Pe\Delta z}\right) \tag{4.75}$$

$$a_{(M)n,n} = 1 + \frac{\Delta\theta}{h_L\Delta z}\left(\frac{2}{Pe\Delta z} + Da_C\Delta z\right) \tag{4.76}$$

$$\psi_{DA}|_n^k + \xi_{DA,01}\psi_P|_n^k = a_{(P)n,n-1}\psi_{DA}|_{n-1}^{k+1} + a_{(P)n,n}\psi_{DA}|_n^{k+1} \tag{4.77}$$

$$\xi_{DA,n1} = \frac{Da_F \Delta\theta}{h_L} \tag{4.78}$$

$$a_{(DA)n,n-1} = -\frac{\Delta\theta}{h_L \Delta z}\left(\frac{2}{Pe\Delta z}\right) \tag{4.79}$$

$$a_{(DA)n,n} = 1 + \frac{\Delta\theta}{h_L \Delta z}\left(\frac{2}{Pe\Delta z} + Da_C \Delta z\right) \tag{4.80}$$

As equação (4.27) até (4.80), podem ser melhor trabalhadas na forma matricial dos sistema discreto dado por:

$$A_{(r)}\Psi_{2(r)} = \Psi_{1(r)} + \Omega_{(r)} \tag{4.81}$$

Em que, $A_{(r)}$ são as matrizes que possuem o formato trigonal, onde os seus coeficientes a_{ij} são as constantes $a_{(r)}$ (onde: r – são os componentes) associadas aos algoritmos definidos em (4.27) a (4.81). Os terminadas para cada componente. Os termos $\Psi_{1(r)}$, $\Psi_{2(r)}$ são vetores formados pelas variáveis discretas de cada componente "i" $\Omega_{(r)}$ é o resultado da combinação de ψ_i^k com as respectivas constantes dadas por $\xi_{(r)}$.

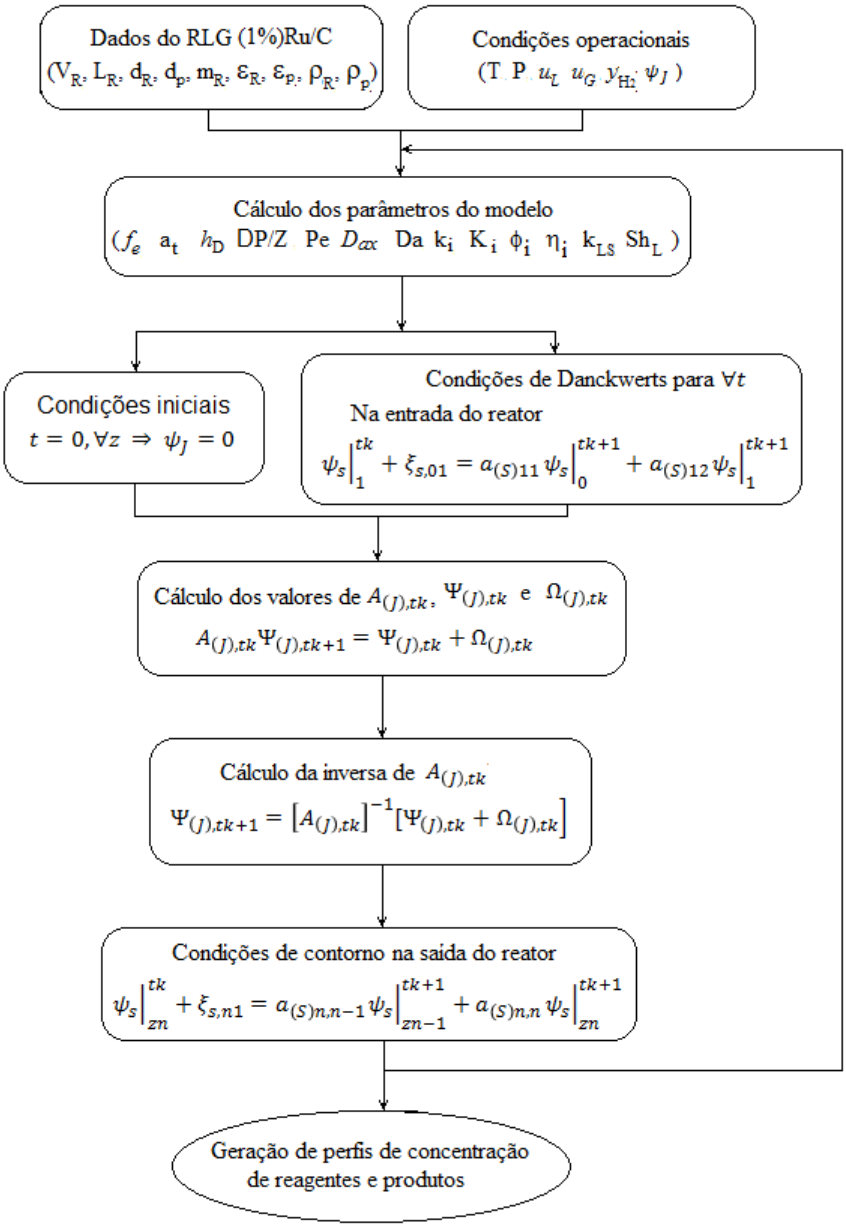
$$A_{(r)} = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & 0 & \dots & 0 & 0 \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & \ddots & \ddots & \ddots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & a_{11} & a_{N-1,N-1} & a_{N-1,N} \\ 0 & 0 & \dots & 0 & a_{N,N-1} & a_{NN} \end{bmatrix} \tag{4.82}$$

$$\Psi_{1(r)} = [\psi_0^k \quad \psi_1^k \quad \dots \quad \psi_{N-1}^k \quad \psi_N^k]^T \tag{4.83}$$

$$\Psi_{2(r)} = [\psi_0^{k+1} \quad \psi_1^{k+1} \quad \dots \quad \psi_{N-1}^{k+1} \quad \psi_N^{k+1}]^T \tag{4.84}$$

A implementação do modelo discretizado foi possível por meio da elaboração programas com rotinas de cálculos usados no *software Scilab* (versão 6.1.0). A Figura 16 apresenta de forma esquemática as etapas de cálculo para obtenção dos perfis de concentração dos produtos e reagentes envolvidos na reação.

Figura 16 – Esquema da rotina de cálculos para obtenção dos perfis de concentração.



Fonte: O autor (2021)

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados do presente trabalho estão formulados como predições do comportamento operacional do processo de hidrogenólise de sacarídeos, os quais foram obtidos pelas soluções das equações de modelo postas segundo os balanços de massa dos sacarídeos (S) reagentes, e dos produtos polióis (PE), metanol (M), dióis e álcoois (PGA), para operações em reator catalítico trifásico de leito gotejante. As bases experimentais das predições, introduzidas nas equações do modelo através das equações da cinética das etapas do processo de hidrogenólise, consideradas segundo Abreu et al. (1995) (Anexo A), consolidam as diferentes produções ao longo do reator e em diferentes tempos de operação.

5.1 PREVISÕES DO COMPORTAMENTO DO RLG EM MODO TRANSIENTE

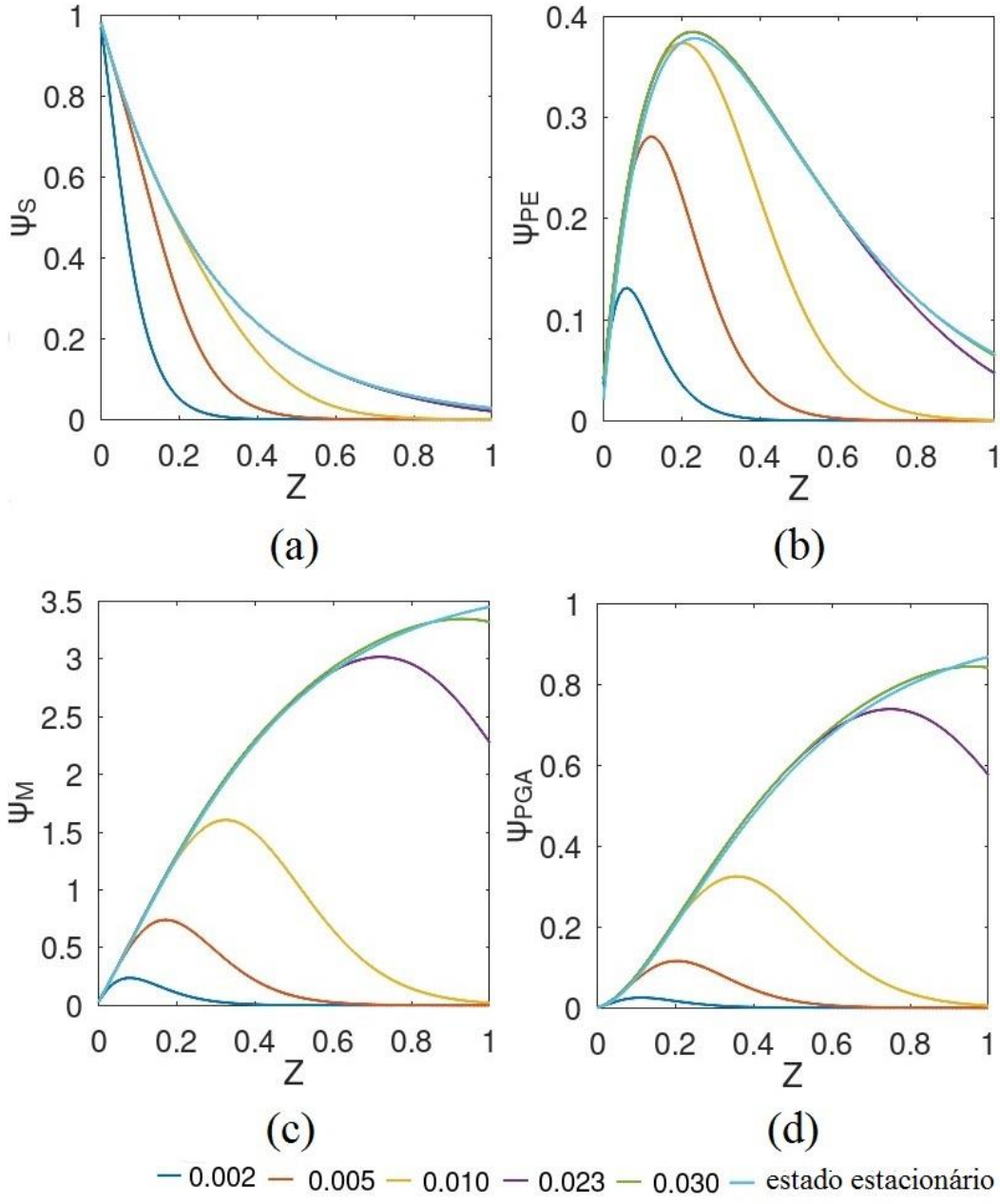
Constata-se pelos perfis do consumo de reagente (Figura 17) que a conversão de S, sob temperatura de 473 K e pressão de P = 50 bar, atinge comportamento próximo do regime estacionário, com conversão aproximada de 98 % na saída do reator no tempo $\theta = 0{,}03$ (t = 0,0625 h = 3,75 min). Observa-se que o processo reacional inicia com a produção de PE e formação simultânea de M, apresentando produção quase máxima de PE no tempo $\theta = 0{,}01$ (t = 0,0208 h = 1,248 min) na posição do reator Z = 0,24 (36 cm) (Figura 17), o que corresponde a uma concentração de $\psi_{PE} = 0{,}370$ e seletividade de $S_{PE} = 36{,}6\ \%$. Nessa mesma condição, o consumo de S se aproxima de $X_s = 55\%$, as concentrações de M e PGA são respectivamente 1,25 e 0,2 e seletividade $S_M = 42{,}6\%$ e $S_{PGA} = 20{,}7\%$.

Conforme figura 17a, os perfis dos sacarideos (S) são observados como decrescentes, nos quais em tempos curtos (θ < 0,002) de observação descem até a concentração nula nas posições próximas à entrada do leito do reator. Em tempos mais longos de observação (θ > 0,03) se caracterizam como perfis completos até a saída do reator, quando o estado estacionário se estabelece com concentrações definidas. Os perfis crescentes dos produtos mantêm este comportamento ao longo do reator, sobretudo para os componentes M e PGA (Figura 17).

Em particular, os perfis dos poliois PE, como intermediários no mecanismo, atingem níveis mais altos de concentração (0,2 L< Z < 0,4 L) e em seguida

decrescem. A maior destas concentrações ($\psi_{PE} = 0{,}38$) ocorre a cerca de 0,24 L da entrada do reator, quando o estado estacionário é atingido.

Figura 17 - Perfis de concentração em modo transiente. Hidrogenólise de sacarídeos em Reator de Leito Gotejante. (a) S, (b) PE, (c) M, (d) PGA. Condições: TBR, $cat.Ru(1.0\ \%)/AC$, 50.0 bar, 473K; $u_L = 2 \times 10^{-4} m/s$; $u_G = 5 \times 10^{-3} m/s$.

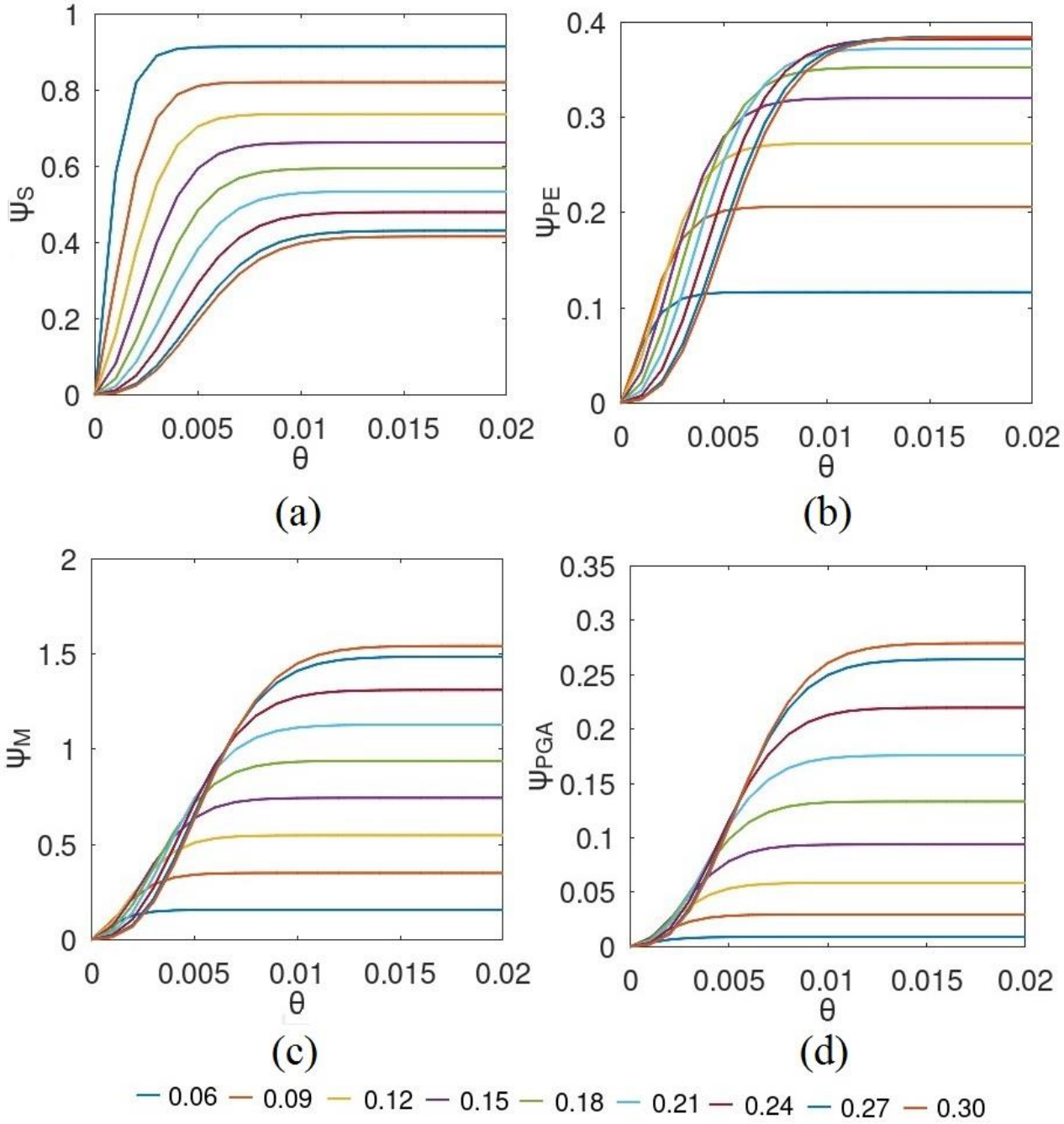


Fonte: O autor (2021)

A Figura 18 apresenta a evolução das concentrações de S e produtos, em cada posição especificada do reator. Observa-se que na região do reator correspondente a $Z \in [0{,}0 - 0{,}3]$, o tempo $\theta = 0{,}012$ é suficiente para que as

concentrações dos componentes S, PE, M e PGA adquiram a condição de invariáveis no tempo.

Figura 18 - Evoluções de concentração em modo transiente. Hidrogenólise de sacarídeos em Reator de Leito Gotejante. (a) S, (b) PE, (c) M, (d) PGA. Condições: TBR,$cat.Ru(1.0\ \%\ wt.)/AC$, 50,0 bar, 473K; $u_L = 2 \times 10^{-4} m/s$; $u_G = 5 \times 10^{-3} m/s$.



Fonte: O autor (2021)

A Figura 18 mostra patamares de concentração de PE idênticos para a região $Z \in [0{,}24 - 0{,}3]$, e evolução considerável para M e PGA. Esse comportamento é reflexo das etapas consecutivas de hidrogenólise. Inicialmente há uma maior taxa de

formação de PE do que seu próprio consumo. Um maior contato entre as fases, ao longo do reator, proporciona um efeito inverso, ou seja, maiores taxas de consumo de PE do que se produz. Como consequência disso, após a máxima produção de PE, é relatado o seu decaimento para uma maior geração de PGA e M.

No domínio até 0,03 L, os estados estacionários estão estabelecidos em torno do tempo θ = 0,015. Para os sacarídeos as concentrações em regime estacionário decrescem no domínio de 0,90 a 0,41 a cada posição ao longo do reator, a partir do topo do leito. Para os produtos PE, M e PAG estas concentrações crescem atingindo concentrações 0,38, 1,60 e 0,28, respectivamente.

5.2 SIMULAÇÃO DAS OPERAÇÕES EM REGIME ESTACIONÁRIO

Caracterizadas as condições de estado estacionário (Figura 17 e Figura 18) procede-se a avaliação dos efeitos das variáveis operacionais temperatura, vazão da fase liquida e composição do gás, mantida a pressão de 50,0 bar.

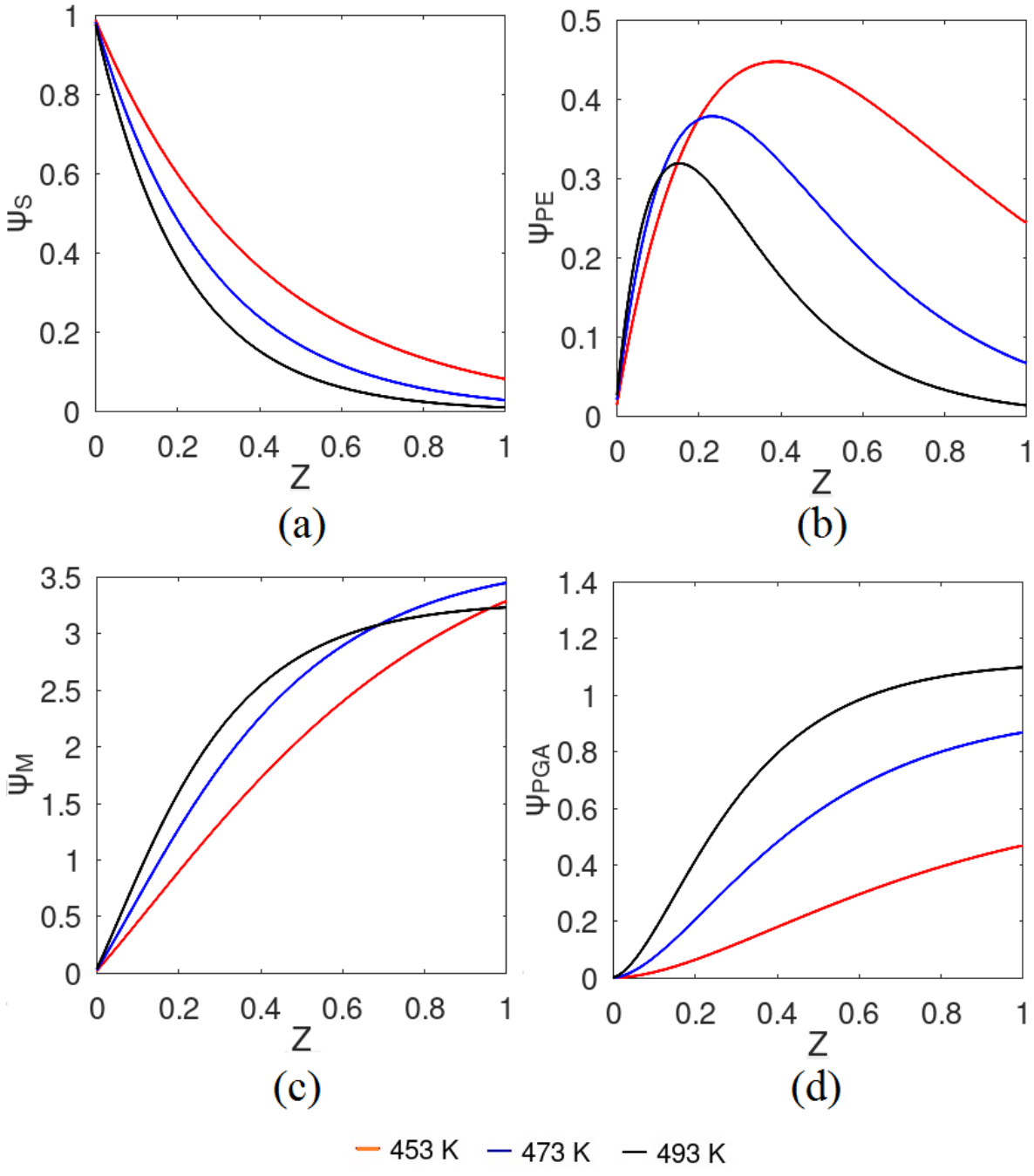
5.2.1 Efeito da temperatura

O efeito da temperatura corresponde aquele definido na análise com base experimental, incidindo sobre as velocidades específicas de reação, quando ocorre um contato direto dos componentes do processo com a superfície do solido durante o tempo de contato correspondente ao tempo espacial estabelecido.

O comportamento da hidrogenólise no domínio de 453 K a 493 K está destacado na Figura 19. De um modo geral, indica-se que este efeito incide principalmente sobre a cinética (r_J) das etapas de reação, com relativamente desprezável influência sobre as transferências de massa.

Assim, as velocidades intrínsecas de reação ($k_i, i = 1,2,3,4$) devem indicar as tendências dos perfis de concentração. O consumo dos sacarídeos e a produção dos poliois PGA e do metanol crescem com a temperatura, de 453K para 493 K, enquanto a produção dos poliois PE, em destaque, é maior a 453 K, sobretudo na posição 0,39 L ao longo do leito.

Figura 19 - Perfis de concentração em estado estacionário. Hidrogenólise de sacarídeos em Reator de Leito Gotejante. Efeito da temperatura. (a) S, (b) PE, (c) M, (d) PGA. Condições: TBR, cat. Ru(1.0 % wt.)/AC, 50,0 bar, 473 K; $u_L = 2 \times 10^{-4}$m/s, $u_G = 5 \times 10^{-3}$m/s.

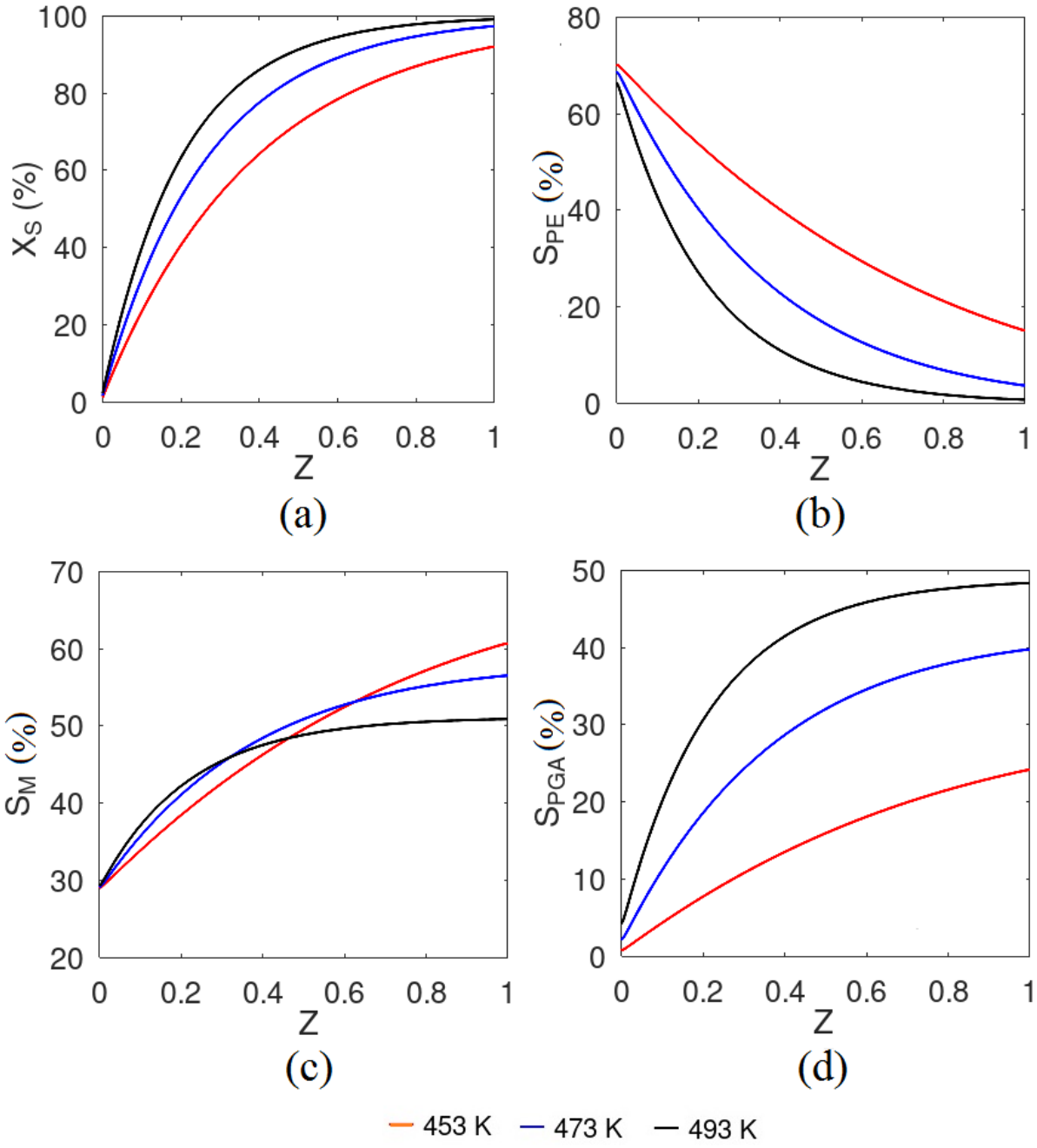


Fonte: O autor (2021)

O mecanismo proposto para o processo com etapas consecutivas relativas os poliois PE destaca bem a sensibilidade térmica atribuída à etapa de sua produção (k_1). Assim, ao constatar o nível mais elevado do perfil de PE na temperatura mais baixa, se observa que isto influencia a produção de PGA (k_4) em relação à temperatura, contendo-a como etapa consecutiva.

A Figura 20 apresenta a influência da temperatura de operação sob o consumo de S, rendimento e seletividade dos produtos PE, M e PGA, definidos em função das frações mássicas dos componentes.

Figura 20 - Consumo de S e seletividade em produtos em estado estacionário. Hidrogenólise de sacarídeos em Reator de Leito Gotejante. Influência da temperatura. (a) consumo de S; (b) Seletividade em PE; (c) seletividade em M; (d) seletividade em PGA.



Fonte: O autor (2021)

Observam-se maior seletividade nas proximidades da entrada do reator para PE, $\bar{S}_{PE} = 60 - 70\%$ para a faixa de temperatura T = 453-493 K. Tal seletividade decai mais rapidamente para a faixa de temperatura T = 473-493 K, do que em faixa menor de temperatura. Por outro lado, os rendimentos apresentam-se crescentes atingindo patamares máximos entre 0.15-41L. A menor seletividade para PE, $\bar{S}_{PE} \cong 4\%$ é alcançada no final do reator, na temperatura T = 493 K. Como etapa paralela a formação PE e geração de PGA, M inicia com seletividade $\bar{S}_M = 29 - 39\ \%$ para a faixa de temperatura T = 453-493 K, apresentando valores crescente ao longo do reator, atingindo rendimento máximo no final do leito, $\bar{R}_M \cong 60{,}7\ \%$ sob T=453 K. Em relação aos dados de previsões de PGA, destacam-se o rendimento 54,0 % e seletividade de 48,4 % no final do reator, sob temperatura de 473 K.

A Tabela 10 apresenta o consumo, rendimento e seletividade dos componentes reativos e produtos na temperatura especificada, correspondente ao local do reator em que há previsão de máxima produção de PE. Observa-se variação do local de máxima produção de PE. Sob temperatura T = 453 K a correspondente máxima está a 0.39L, identificando o consumo de S (62,8%) e rendimento mássico em $PE\ (26{,}3\ \%)$ e M (29,7 %), como seletividade de 40,7 % e 46,0 % respectivamente. Sob temperaturas maiores a previsão de máxima de PE está em regiões mais próximas da entrada do reator, indicando seletividade para PE e M de 34,0 % e 26,1 % previstas em T = 493 K.

Tabela 10 - Variação da temperatura. Consumo, rendimento e seletividade na posição do reator em que a produção de PE é máxima.

$T(K)$	$Z(x/L)$	$\bar{X}_s(\%)$	$\bar{X}_{H2}(\%)$	$\bar{R}_{PE}(\%)$	$\bar{S}_{PE}(\%)$	$\bar{R}_M(\%)$	$\bar{S}_M(\%)$	$\bar{R}_{PGA}(\%)$	$\bar{S}_{PGA}(\%)$
453	0.39	62,8	1,8	26,3	40,7	29,7	46,0	8,6	13,3
473	0.24	57,2	3,5	22,3	36,6	25,9	42,6	12,6	20,7
493	0.15	51,5	3,8	18,8	34,0	22,1	40,0	14,4	26,1

Em que: $\bar{X}_s = 100 \times [\bar{C}_{So} - \bar{C}_S]/\bar{C}_{So}$, $\bar{R}_J = 100 \times \bar{C}_J/\bar{C}_{So}$, $\bar{S}_J = 100 \times \bar{C}_J/[\bar{C}_{So} - \bar{C}_S]$

Fonte: O autor (2021)

A Tabela 11 mostra as previsões de consumo de sacarídeos, rendimento e seletividade em produtos na saída do reator, considerando a variação de temperatura e mantendo-se os demais variáveis operacionais fixas. Para estas condições, destacam-se os rendimentos 60,6 % para M a 473 K e 54,0 % para PGA a 493 K, com seletividades de 56,5 % e 48,4 respectivamente.

Tabela 11 - Variação da temperatura. Consumo, rendimento e seletividade na saída do reator.

$T(K)$	$\bar{X}_s(\%)$	$\bar{X}_{H2}(\%)$	$\bar{R}_{PE}(\%)$	$\bar{S}_{PE}(\%)$	$\bar{R}_M(\%)$	$\bar{S}_M(\%)$	$\bar{R}_{PGA}(\%)$	$\bar{S}_{PGA}(\%)$
453	91,8	3,4	14,4	15,1	57,8	60,7	23,0	24,2
473	97,1	10,1	4,0	3,7	60,6	56,5	42,7	39,8
493	99,0	12,6	0,8	0,7	56,9	50,9	54,0	48,4

Em que: $\bar{X}_s = 100 \times [\bar{C}_{So} - \bar{C}_S]/\bar{C}_{So}$, $\bar{R}_J = 100 \times \bar{C}_J/\bar{C}_{So}$, $\bar{S}_J = 100 \times \bar{C}_J/[\bar{C}_{So} - \bar{C}_S]$

Fonte: O autor (2021)

5.2.2 Efeito da velocidade da fase líquida

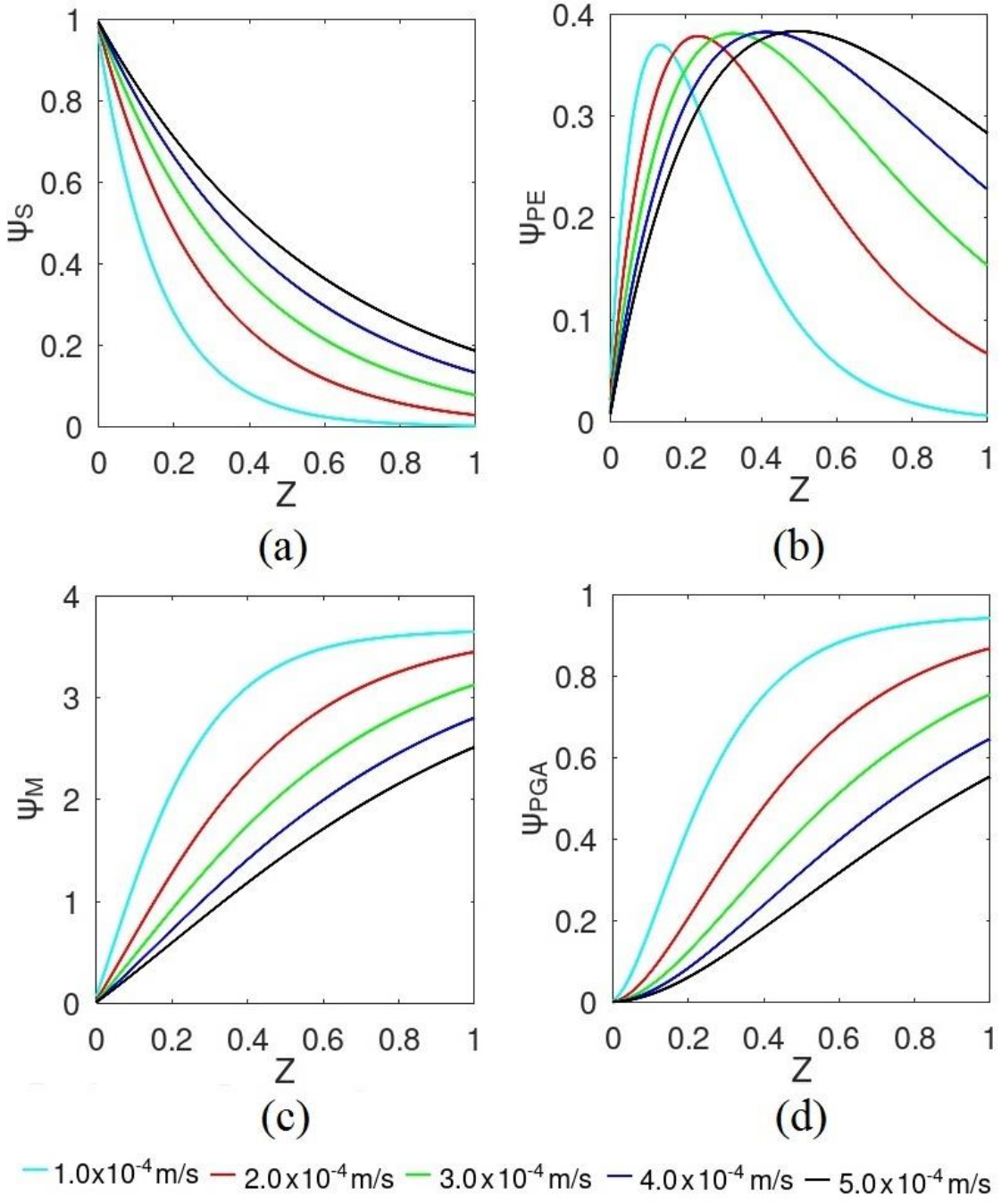
As Figura 21 apresentam os perfis de concentração de S e produtos em estado estacionário, considerando as diferentes velocidades superficiais da fase líquida, mantendo-se as condições de operação: $T = 473\ K$, $u_G = 5 \times 10^{-3}\ m/s$, $P = 50{,}0\ bar$ e $y_{H_2} = 1{,}0$.

A velocidade superficial da fase líquida incide diretamente nos parâmetros hidrodinâmicos de molhabilidade do leito catalítico, retenção líquida em torno das partículas e dispersão axial, além de exercer influência na resistência à transferência de massa dos seus componentes dissolvidos. Menores velocidade superficiais da fase líquida resultam em maiores tempo espacial τ, tempo de contato entre as fases, que promove mais consumo dos reagentes sacarídeos indicados pelos perfil estacionário inferior, com quase totalidade atingida a menos de 80 % do comprimento do leito.

Também se observa um efeito sobre a seletividade para produção de PE. Velocidades menores indicam rápido consumo e menores seletividade em PE (Figura 22). Esse fato pode ser atribuído também ao tempo de contato entre os componentes reativos e o catalisador. Além disso, maior molhabilidade do leito associada a uma maior turbulência, promovida pelo aumento de velocidade da fase líquida, proporciona maior transferência de massa do componente PE para o seio do líquido, inibindo a reação de formação de PGA.

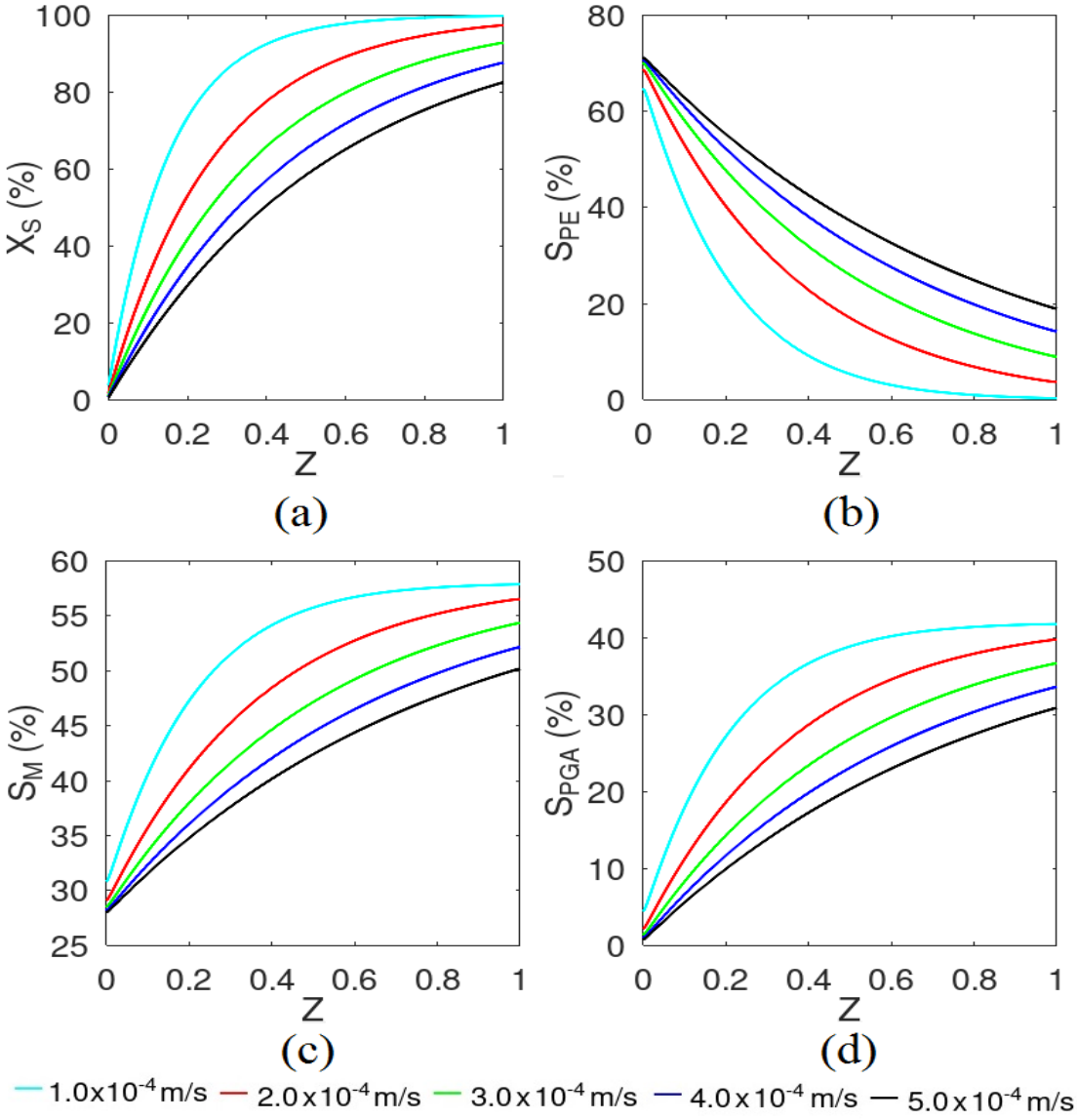
O consumo de S, rendimentos e seletividade dos produtos podem ser obtidos em valores semelhantes, associando-se o comprimento do reator a uma determinada velocidade da fase líquida (Tabela 12). Desse modo a identificação do valor máximo da produção de PE se dá, a medida que a velocidade da fase líquida aumenta, em posições mais distantes da entrada do reator.

Figura 21 - Perfis de concentração em estado estacionário. Hidrogenólise de sacarídeos em Reator de Leito Gotejante. Efeito da variação da velocidade da fase líquida. (a) S – (sacarideos + glicose+sorbitol);(b) PE – grupo de C_5 a C_2, derivado da hidrogenólise de C-C; (c) M – metanol; (d) PGA – grupo de C_5 a C_2 derivado da hidrogenólise de C-O. Condições fixas: catalisador $Ru(1{,}0\%)/C$; P= 50 bar, T = 473 K, $u_G = 5 \times 10^{-3} m/s$; $y_{H_2} = 1{,}0$; $\varepsilon_r = 0{,}47$; $\varepsilon_p = 0{,}33$; $\rho_r = 1100\ kg/m^3$; $\rho_p = 2351{,}8\ kg/m^3$.



Fonte: O autor (2021)

Figura 22 - Consumo de S e seletividade em produtos em estado estacionário. Hidrogenólise de sacarídeos em Reator de Leito Gotejante. Influência da velocidade da fase líquida. (a) consumo de S; (b) Seletividade em PE; (c) seletividade em M; (d) seletividade em PGA.



Fonte: O autor (2021)

Tabela 12 - Variando a composição da fase líquida. Consumo, rendimento e seletividade na posição do reator em que a produção de PE é máxima. (condições de operação T = 473K e P = 50bar)

$u_L \times 10^4 (m/s)$	$Z(x/L)$	$\bar{X}_S(\%)$	$\bar{X}_{H2}(\%)$	$\bar{R}_{PE}(\%)$	$\bar{S}_{PE}(\%)$	$\bar{R}_M(\%)$	$\bar{S}_M(\%)$	$\bar{R}_{PGA}(\%)$	$\bar{S}_{PGA}(\%)$
1	0,13	57,0	3,6	21,8	35,9	26,0	42,9	12,8	21,2
2	0,24	57,2	3,5	22,3	36,6	25,9	42,6	12,6	20,7
3	0,33	56,8	3,5	22,4	37,0	25,6	42,4	12,3	20,4
4	0,41	56,7	3,4	22,5	37,4	25,5	42,3	12,2	20,2
5	0,50	56,9	3,4	22,5	37,4	25,6	42,4	12,2	20,7

Em que: $\bar{X}_s = 100 \times [\bar{C}_{so} - \bar{C}_S]/\bar{C}_{So}$, $\bar{R}_J = 100 \times \bar{C}_J/\bar{C}_{So}$, $\bar{S}_J = 100 \times \bar{C}_J/[\bar{C}_{So} - \bar{C}_S]$

Fonte: O autor (2021)

A Tabela 13 apresenta o consumo de reagente, rendimento e seletividade em produtos no final do reator, considerando as variações da velocidade da fase líquida e mantendo-se fixas as demais variáveis operacionais.

Tabela 13 - Variando a composição da fase líquida. Consumo, rendimento e seletividade na saída do reator. (condições de operação T = 473K e P = 50bar).

$u_L \times 10^4 (m/s)$	$\bar{X}_s(\%)$	$\bar{X}_{H2}(\%)$	$\bar{R}_{PE}(\%)$	$\bar{S}_{PE}(\%)$	$\bar{R}_M(\%)$	$\bar{S}_M(\%)$	$\bar{R}_{PGA}(\%)$	$\bar{S}_{PGA}(\%)$
1	99,8	11,0	0,3	0,3	64,1	57,9	46,3	41,8
2	97,1	10,1	4,0	3,7	60,6	56,5	42,7	39,8
3	92,2	8,9	9,1	9,0	55,0	54,4	37,1	36,7
4	86,7	7,7	13,4	14,2	49,2	52,2	31,7	33,6
5	81,3	6,7	16,7	18,9	44,2	50,2	27,2	30,9

Em que: $\bar{X}_s = 100 \times [\bar{C}_{So} - \bar{C}_S]/\bar{C}_{So}$, $\bar{R}_J = 100 \times \bar{C}_J/\bar{C}_{So}$, $\bar{S}_J = 100 \times \bar{C}_J/[\bar{C}_{So} - \bar{C}_S]$

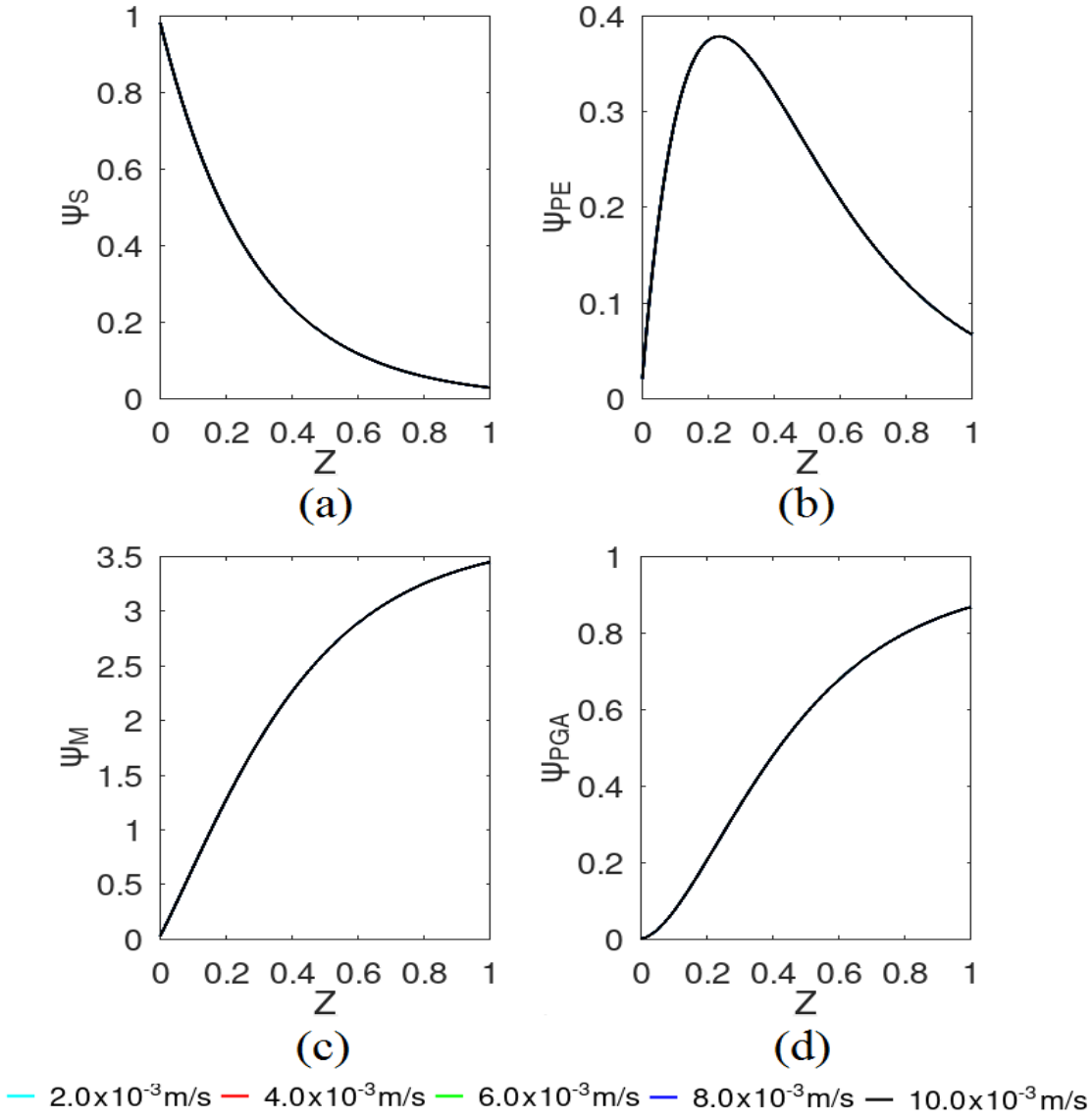
Fonte: O autor (2021)

Conforme se observa na Tabela 13, a intensidade dos efeitos da variação da velocidade da fase líquida são semelhantes para cada componente reativo (J) e para cada etapa reacional (γ). Um razão principal para essa fato é que a variação da velocidade não promove alteração nas taxas da cinética da reação (k_i, K_γ). Os efeitos sob a dispersão axial D_{ax} e retenção de líquido h_L são bastantes significativos. Por outro lado, o crescimento do valor de Pe indica prevalência do efeito de convecção em relação ao dispersivo, aproximando o sistema de condições mais uniformes. Embora h_L apresente-se crescente com o aumento de u_L, contribuindo com maior barreira para transferência massa, os coeficientes $Sh_{L,(J)}$ e $k_{LS,(J)}$ sofrem variações positivas devido a maiores turbulências, resultando em maiores valores para efetividade η_γ. Assim, de modo geral, o efeito principal sob os rendimentos reacionais está no parâmetro Da_γ, que mesmo sendo afetado pela efetividade η_γ, o aumento de u_L promove menor contato entre as fases τ, diminuindo a magnitude de Da_γ.

5.2.3 Efeito da velocidade da fase gasosa

Considerando diferentes velocidades superficiais da fase gasosa, mantendo-se constantes as demais variáveis operacionais, não se observam variações nos perfis de concentração para S, PE, M e PGA (Figura 23).

Figura 23 - Perfis de concentração em estado estacionário. Hidrogenólise de sacarídeos em Reator de Leito Gotejante. Efeito da variação da velocidade da fase gasosa. (a) S – (sacarideos + glicose+sorbitol);(b) PE – grupo de C_5 a C_2, derivado da hidrogenólise de C-C; (c) M – metanol; (d) PGA – grupo de C_5 a C_2 derivado da hidrogenólise de C-O. Condições fixas: catalisador $Ru(1{,}0\%)/C$; P= 50bar, T = 473K; $u_L = 2 \times 10^{-4} m/s$; $y_{H_2} = 1{,}0$; $\varepsilon_r = 0{,}47$; $\varepsilon_p = 0{,}33$; $\rho_r = 1100\ kg/m^3$; $\rho_p = 2351{,}8\ kg/m^3$.



Fonte: O autor (2021)

Esse comportamento no sistema reativo pode ser atribuído as alterações insignificantes nos parâmetros do modelo, decorrentes da variação de u_G sob regime de baixa intensidade.

Nesse sentido, estudos hidrodinâmicos em leito fixo, sob regime de baixa intensidade, mostraram que os efeitos da velocidade da fase gasosa podem ser negligenciáveis para fe, h_D, Pe e Sh (AL-ANI, 2021; LIU et al., 2020; SHARIFF; AL-DAHHAN, 2020). Uma vez que as operações no reator em questão estão sob

regime de baixa intensidade para fase líquida e gasosa (leito gotejante), considerando as demais variáveis operacionais constantes, é de se esperar que as variações na vazão da fase gasosa não conduzam a alterações significativas nos perfis de concentração.

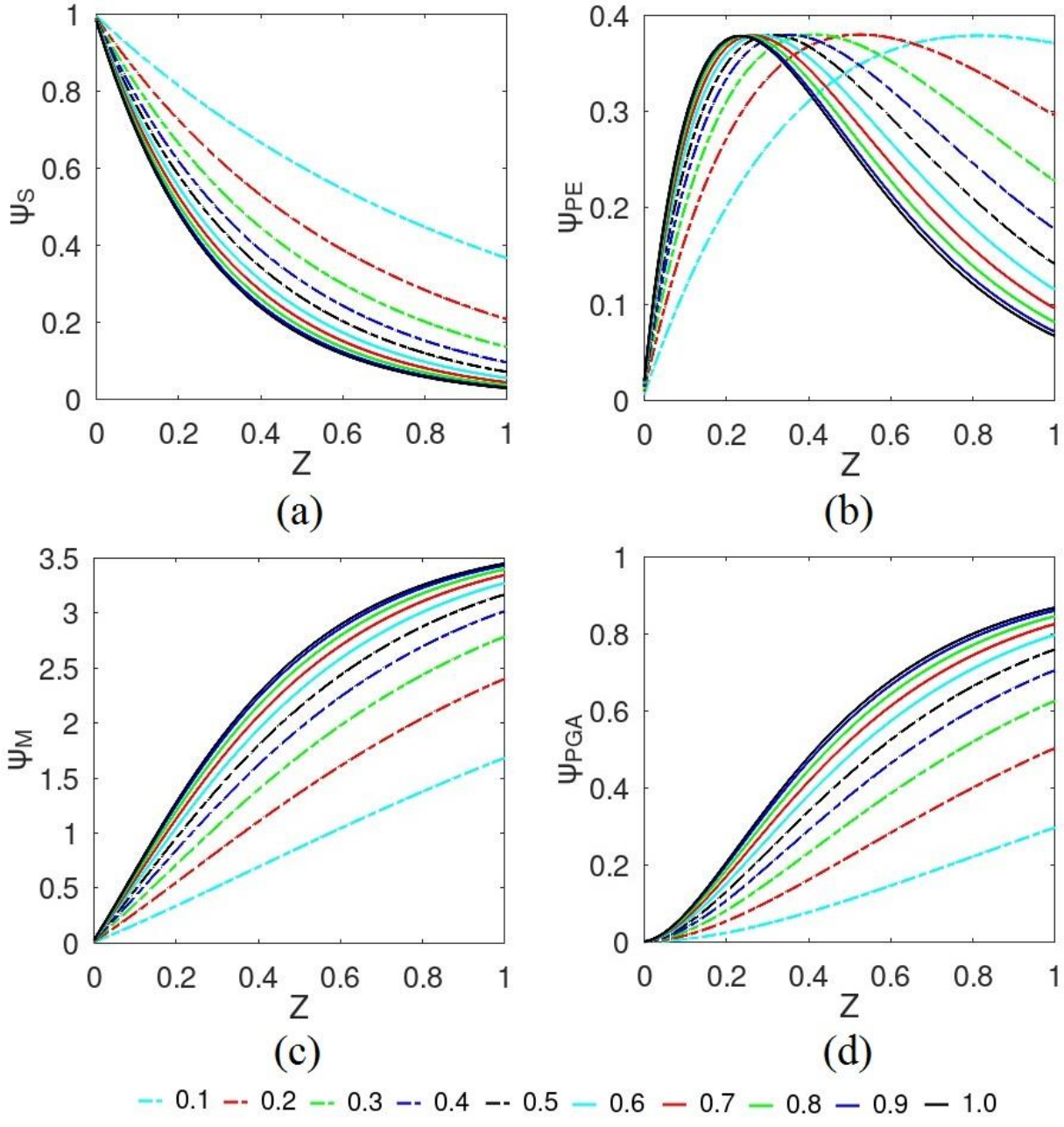
5.2.4 Efeito da composição da fase gasosa

As operações de hidrogenólise de sacarídeos no reator de leito gotejante têm sido avaliadas com a fase gasosa pura em hidrogênio. De outro modo, visto o aspecto chave do reagente gasoso, sobretudo devido ao custo energético crescente, motiva a verificação de seu uso moderado na margem necessária exigida pela estequiometria das reações do processo. Para conferir tal possibilidade foi avaliado o efeito da composição, admitindo-se diluição do hidrogênio com gás inerte (nitrogênio), na faixa de 0,1 a 1,0 de fração de hidrogênio y_{H_2}.

De modo geral, a Figura 24 apresentam o efeito da composição da fase gasosa sob o consumo S e geração de produtos. Observa-se um distanciamento decrescente entre os perfis, de tal modo entre as frações muito diluídas a diferença entre as curvas são bem significativas. Por outro lado a medida que y_{H_2} se aproxima da unidade ($y_{H_2} > 0{,}7$), quase não se percebe diferença.

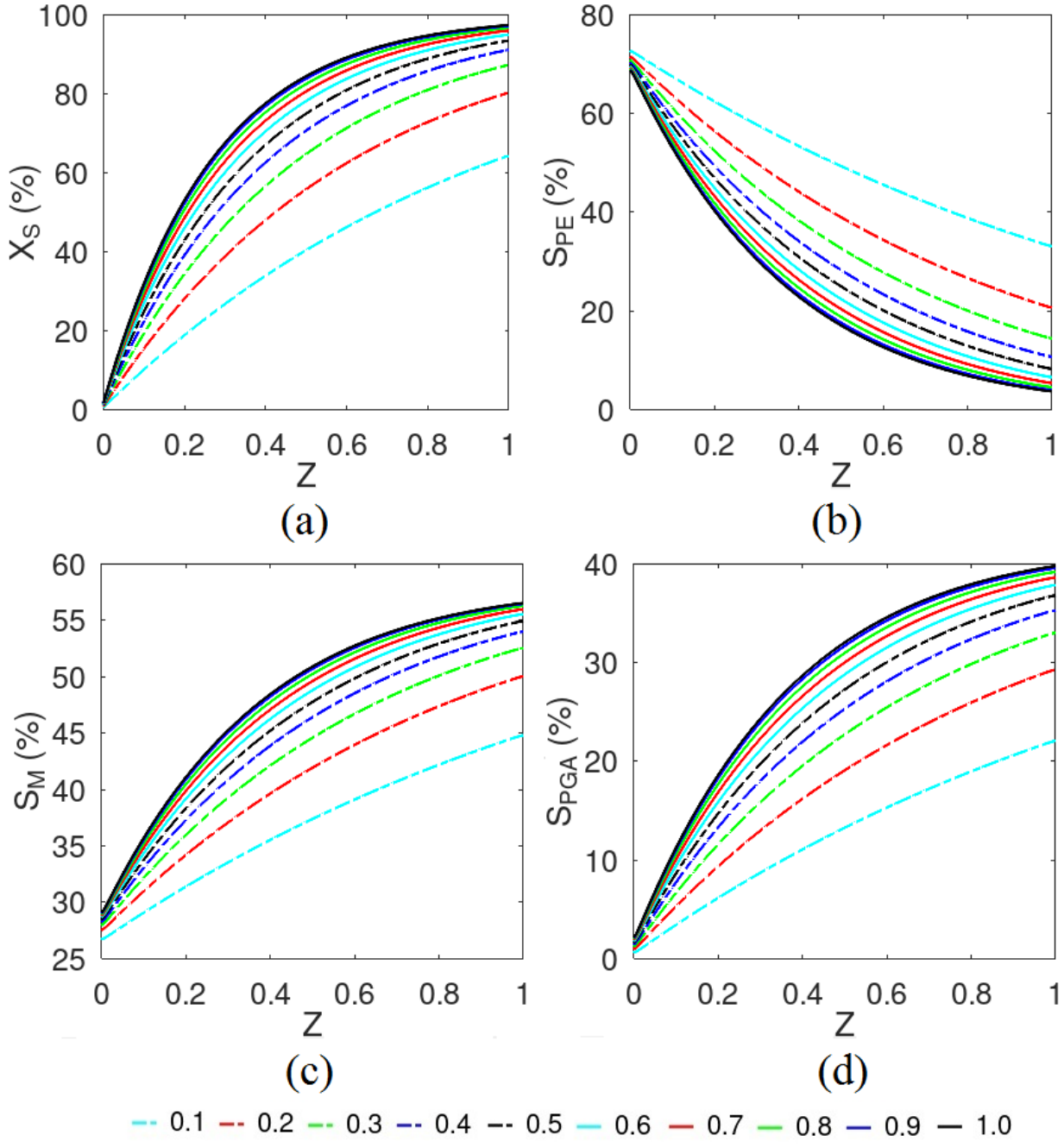
A fase gasosa diluída em nitrogênio, mantida a pressão total de 50 bar, significa pressão parcial menor do reagente gasoso e menor concentração na fase líquida, do que na superfície do catalisador promove as reações. Assim, verificam-se menores consumo de sacarídeos para a fração molar $y_{H_2} = 0{,}1$, atingindo um consumo máximo de 63,27 % no final do reator (Figura 25). Nessa mesma composição o efeito sobre a produção PE se dá de forma lenta, atingindo o patamar de produção mais elevado no final do reator (Figura 24). Desse modo se evidencia maior seletividade para PE à medida que menos hidrogênio está disponível na fase líquida. Assim, como a reação de hidrogenólise ocorre em sequência, primeiro com a quebra de ligação do tipo C-C gerando os PE e M, em seguida quebra de ligação C-O gerando PGA e M, como consequência da insuficiência de hidrogênio há um efeito de inibição dessa última hidrogenólise.

Figura 24 - Perfis de concentração em estado estacionário. Hidrogenólise de sacarídeos em Reator de Leito Gotejante. Efeito da composiçao da fase gasosa. (a) S – (sacarideos + glicose+sorbitol);(b) PE – grupo de C_5 a C_2, derivado da hidrogenólise de C-C; (c) M – metanol; (d) PGA – grupo de C_5 a C_2 derivado da hidrogenólise de C-O. Condições fixas: catalisador $Ru(1{,}0\%)/C$; P= 50bar, T = 473K; $u_L = 2 \times 10^{-4} m/s$; $u_G = 5 \times 10^{-3} m/s$; $\varepsilon_r = 0{,}47$; $\varepsilon_p = 0{,}33$; $\rho_r = 1100\ kg/m^3$; $\rho_p = 2351{,}8\ kg/m^3$.



Fonte: O autor (2021)

Figura 25 - Consumo de S e seletividade em produtos em estado estacionário. Hidrogenólise de sacarídeos em Reator de Leito Gotejante. Efeito da composição da fase gasosa. (a) consumo de S; (b) Seletividade em PE; (c) seletividade em M; (d) seletividade em PGA.



Fonte: O autor (2021)

Conforme apresentado na Tabela 14, a máxima produção de PE pode ser atingida em posições distintas do reator, a depender da diluição da fase gasosa. À medida que y_G diminui, o local de de máxima produção de PE se distancia da entrada do reator. Desse modo, é possível alcançar patamares de produção de PE sob condições de mínima utilização do gás H_2, à custa de um comprimento de leito catalítico maior.

Um efeito bastante expressivo da variação da composição da fase gasosa se destaca sob as constantes cinéticas K_γ, que nesse caso é função da concentração de hidrogênio dissolvido. Assim, maior pressão parcial maior concentração de H_2 dissolvido na fase líquida, promovendo maior taxa de reação de hidrogenólise.

Tabela 14 - Variando a composição da fase gasosa. Consumo, rendimento e seletividade na posição do reator em que a produção de PE é máxima. (condições de operação T = 473K e P = 50bar).

y_G	$Z(x/L)$	$\bar{X}_s(\%)$	$\bar{X}_{H2}(\%)$	$\bar{R}_{PE}(\%)$	$\bar{S}_{PE}(\%)$	$\bar{R}_M(\%)$	$\bar{S}_M(\%)$	$\bar{R}_{PGA}(\%)$	$\bar{S}_{PGA}(\%)$
0,1	0,82	56,04	2,11	22,29	38,33	24,67	42,43	11,19	19,25
0,2	0,53	56,43	2,72	22,35	37,79	25,11	42,46	11,68	19,76
0,3	0,42	56,67	3,00	22,35	37,46	25,36	42,51	11,95	20,04
0,4	0,35	56,58	3,13	22,34	37,41	25,36	42,47	12,02	20,12
0,5	0,31	56,60	3,23	22,32	37,31	25,41	42,47	12,10	20,22
0,6	0.29	56,80	3,32	22,30	37,10	25,57	42,53	12,25	20,38
0,7	0,27	56,92	3,38	22,29	36,96	25,66	42,56	12,35	20,48
0,8	0,25	56,77	3,41	22,27	37,01	25,59	42,51	12,32	20,48
0,9	0,24	56,93	3,47	22,26	36,86	25,70	42,56	12,43	20,58
1.0	0.24	57,21	3,55	22,26	36,64	25,90	42,64	12,59	20,72

Em que: $\bar{X}_s = 100 \times [\bar{C}_{So} - \bar{C}_S]/\bar{C}_{So}$, $\bar{R}_J = 100 \times \bar{C}_J/\bar{C}_{So}$, $\bar{S}_J = 100 \times \bar{C}_J/[\bar{C}_{So} - \bar{C}_S]$

Fonte: O autor (2021)

Conforme Tabela 15, para as operações com hidrogênio com diluição entre 0,7 a hidrogênio puro, o consumo de S e rendimento de M sofre variação menor que 2%, apresentando um consumo de H_2, de menor concentração, uma redução de consumo relativo aproximado de 7%. Caso o interesse principal no processo reativo esteja na produção de metanol, a forma diluída da fase gasosa pode ser vantajosa.

Tabela 15 - Variando a composição da fase gasosa. Consumo, rendimento e seletividade na saída. (condições de operação T = 473K e P = 50bar)

y_G	$\bar{X}_s(\%)$	$\bar{X}_{H2}(\%)$	$\bar{R}_{PE}(\%)$	$\bar{S}_{PE}(\%)$	$\bar{R}_M(\%)$	$\bar{S}_M(\%)$	$\bar{R}_{PGA}(\%)$	$\bar{S}_{PGA}(\%)$
0,1	63,27	2,62	21,83	33,14	29,52	44,80	14,54	22,06
0,2	79,15	5,11	17,44	20,69	42,15	50,03	24,67	29,28
0,3	86,38	6,69	13,44	14,45	48,90	52,54	30,73	33,02
0,4	90,40	7,73	10,50	10,70	52,99	54,00	34,64	35,30
0,5	92,88	8,46	8,37	8,26	55,67	54,93	37,30	36,81
0,6	94,51	8,99	6,80	6,57	57,50	55,56	39,20	37,87
0,7	95,63	9,39	5,65	5,38	58,80	55,99	40,57	38,64

0,8	96,40	9,70	4,80	4,53	59,71	56,28	41,58	39,19
0,9	96,91	9,95	4,22	3,95	60,34	56,47	42,30	39,58
1.0	97,13	10,14	3,96	3,69	60,64	56,53	42,67	39,78

Em que: $\bar{X}_s = 100 \times [\bar{C}_{so} - \bar{C}_S]/\bar{C}_{so}$, $\bar{R}_J = 100 \times \bar{C}_J/\bar{C}_{so}$, $\bar{S}_J = 100 \times \bar{C}_J/[\bar{C}_{so} - \bar{C}_S]$

Fonte: O autor (2021)

5.3 EFEITOS DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS SOBRE OS PARÂMETROS

As equações resultantes da modelagem traduzem os fenômenos envolvidos na dinâmica do processo reativo no RLG, por meio de um conjunto de parâmetros. Explicitamente, são destacados os três parâmetros adimensionais seguintes:

Pe – representando a razão entre os efeitos convectivos e dispersivo. Esse parâmetro é um indicativo da eficiência do sistema, constando no modelo para melhor aproximar a hidrodinâmica do sistema das condições reais de fluxo de fluido comumente observadas em escala industrial. Valores pequenos para esse número representa maior importância do efeito dispersivo. Nos casos de elevação do seu valor $(Pe > 100)$, o sistema se aproxima de um reator de fluxo pistonado, em escoamento uniforme;

h_D – significando a retenção de líquido no reator, sendo mais significante em acumulações nos interstícios entre as partículas do catalisador. A retenção foi avaliada por meio de correlação apropriada para as condições operacionais, mostrando efeitos aliados às operações em modo transiente. Adicionalmente, exerce outros efeitos como de transferência de massa e perda de carga;

Da_γ – destacando o rendimento reacional, em que valores elevados se traduzem em maiores conversões. Sua representação matemática está na forma do produto entre o tempo espacial τ, fator de efetividade e η_γ e constante cinética K_γ. Assim, a alteração de um ou mais desses parâmetros representa contribuição para o valor final de Da_γ. Em outras formas, as alterações nos valores desse parâmetro podem ocorrer principalmente devido a alterações da vazão de alimentação e da temperatura. A mudança na temperatura de operação acarreta em efeito direto sob a constante reacional K_γ, enquanto a alteração da vazão pode promover dois efeitos distintos: (i) redução da resistência a transferência de massa, caracterizada por maiores valores do número de Sherwood (Sh_L) e consequentemente elevação do fator de efetividade, que torna o número Da_γ também maior; (ii) o aumento da vazão

torna o tempo espacial menor e como consequência menor tempo de contato entre as fases reativas, reduzindo as taxas de conversões.

Os parâmetros do modelo foram analisados, observando os seus resultados decorrentes das variações da temperatura de operação, velocidade da fase fluida e composição da fase gasosa.

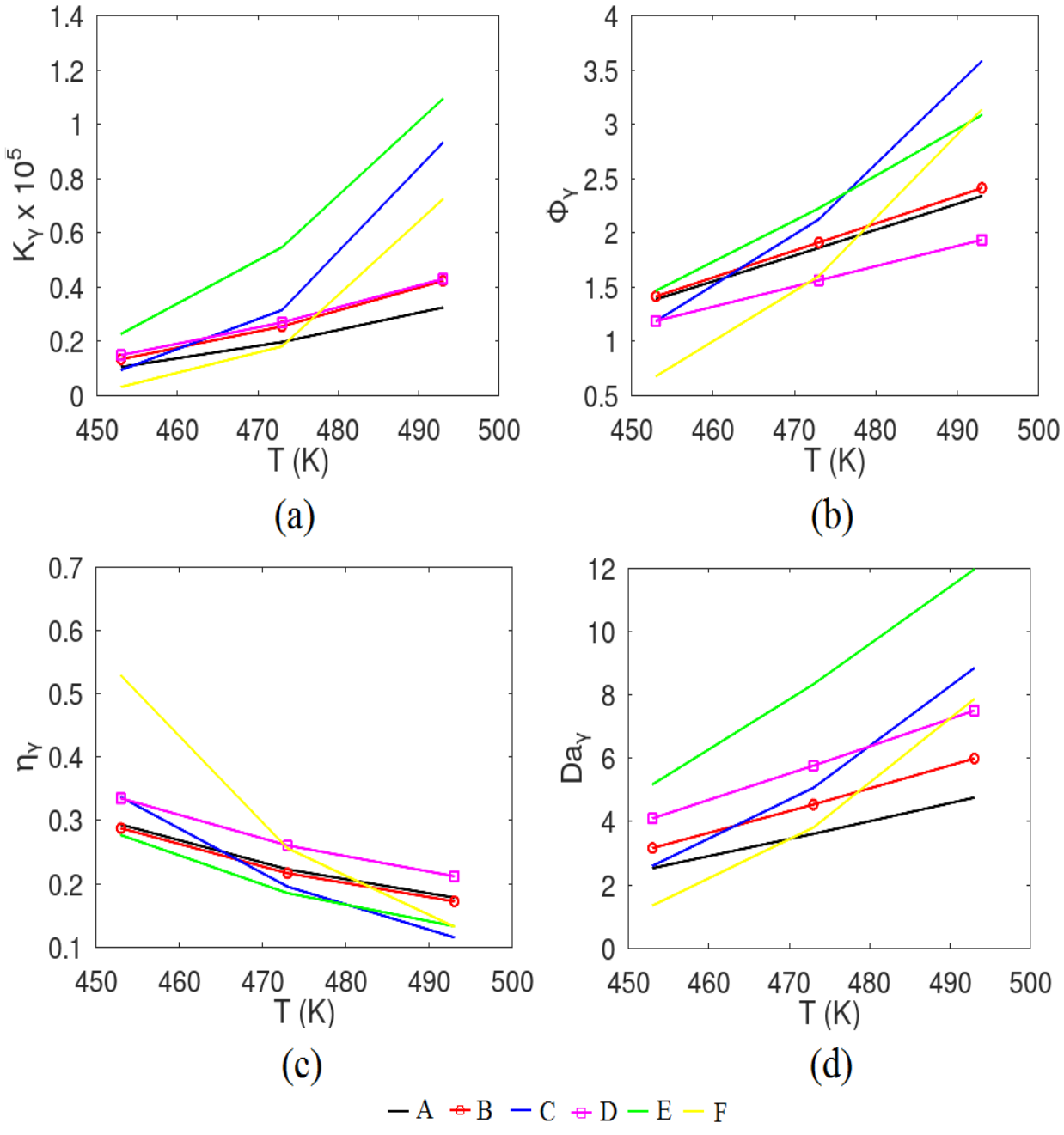
5.3.1 Efeito da temperatura sobre os parâmetros do modelo

De modo geral, para a variação de temperatura e as demais condições operacionais fixas, os resultados das simulações demonstraram efeitos negligenciáveis, ou nenhum efeito para os parâmetros hidrodinâmicos e de transferência de massa. No entanto os efeitos da temperatura é considerados importante sobre as taxas de reação, refletidos sob os parâmetros ϕ_γ, η_γ e Da_γ , calculados pelas correlações (eqs. 4.2, 4.3 e 4.10), e como estão representados na Figura 26.

Conforme se observa na Figura 26, há um aumento do módulo de Thiele para cada uma das etapas de reação. Esse fato é em decorrência da elevação da temperatura refletida no aumento da constante cinética, conforme a lei de Arrhenius. Por definição o fator de efetividade representa a razão entre a velocidade real da reação e a velocidade da reação que resultaria se toda a superfície fosse exposta à concentração do interior da fase fluida. Desse modo, tal parâmetro quantifica conjuntamente os efeitos de transferência de massa externa e interna. Para as variações de temperaturas trabalhadas, variações na taxa de transferência de massa externa são negligenciáveis.

No entanto, efeito de difusão interna no interior da partícula (transferência de massa interna) sofre variações. Esse efeito é caracterizado diretamente pelo módulo de Thiele, de tal modo que valores crescentes para ϕ_γ significa reação mais rápida ou menor difusão interna. Desse modo, a reação química na superfície é mais limitada pela transferência de massa interna e a efetividade torna-se menor.

Figura 26 - Influência da temperatura sobre os parâmetros cinéticos, efetividade e número de Damkohler. (a) K_γ; (b) ϕ_γ; (c) η_γ e (d) Da_γ. Em que $\gamma = A, B, C, D, E$ e F.



Fonte: O autor (2021)

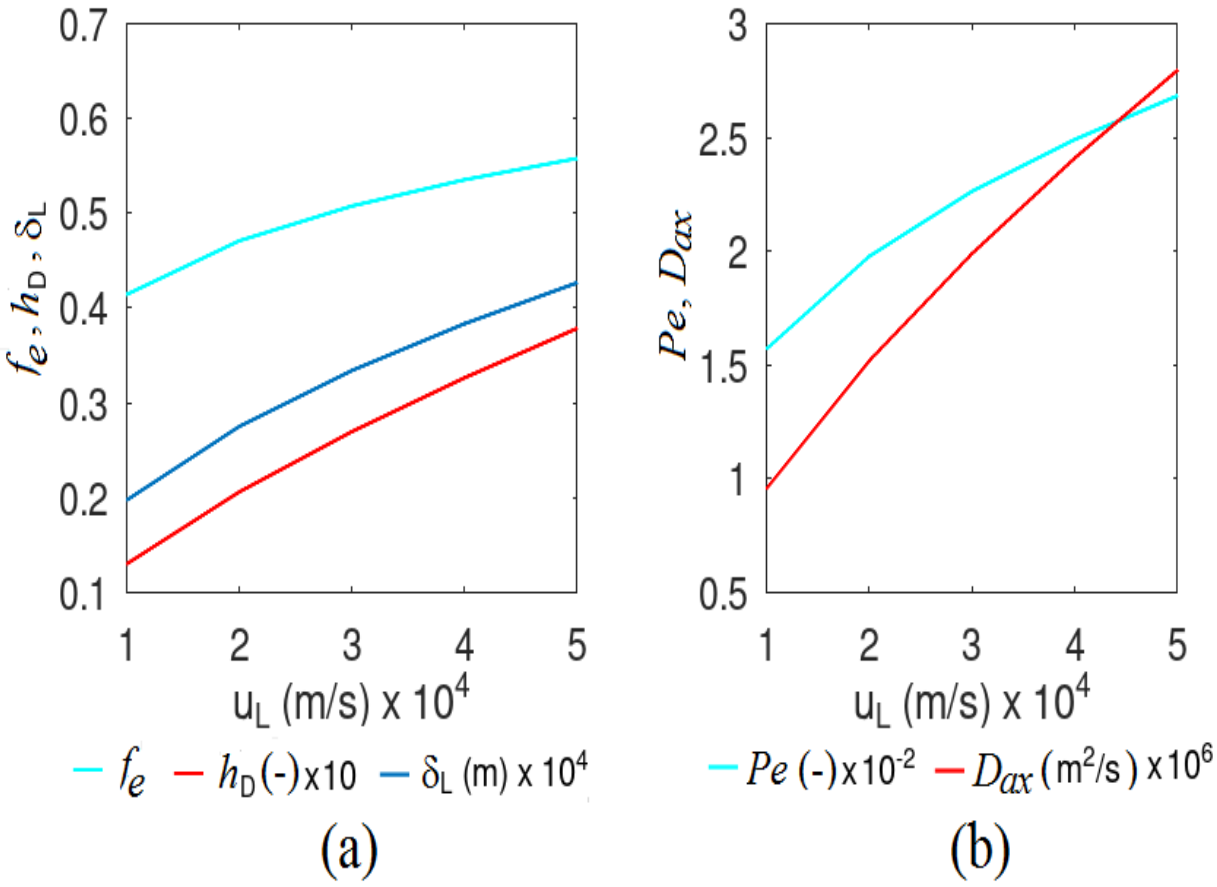
Embora as consequências do aumento da temperatura seja em diminuição da efetividade, os ganhos percebidos pelas constantes cinéticas são relativamente maiores, resultando em aumento do número Da_γ.

5.3.2 Efeito da velocidade da fase líquida sobre os parâmetros do modelo

A variação da velocidade da fase líquida, mantida as demais condições operacionais, é um das principal estratégia que promove alterações significativas nos parâmetros hidrodinâmicos, dispersão (Figura 27), perda de carga, tempo espacial (Figura 28), transferência de massa, efetividade e conversão caracterizada pelo número Da (

Figura 29).

Figura 27 - Influência da velocidade da fase líquida sobre os parâmetros hidrodinâmicos e dispersivos.

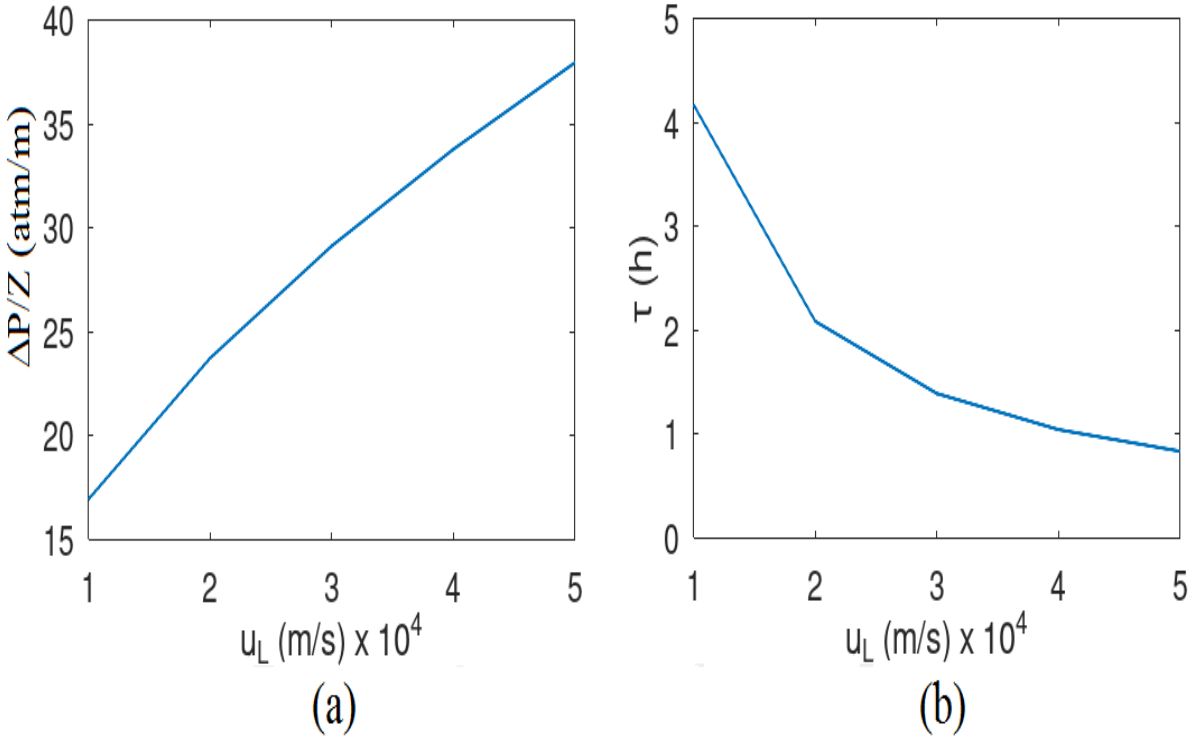


Fonte: O autor (2021)

Na Figura 27, observa-se que os parâmetros hidrodinâmicos crescem com a velocidade da fase liquida. No caso da molhabilidade esse aumento promove uma maior superfície de contato entre as fase líquida e sólida melhorando o de fluxo de transferência de massa.

Por outro lado, o aumento da espessura do filme de líquido δ_L, assim como a elevação da retenção de líquido funcionam como resistência à transferência de massa. Os efeitos de dispersão foram revelados como crescentes com a velocidade da fase líquida (Figura 27). Mesmo assim, o efeito convectivo apresenta-se superior, pois foram observados valores crescentes para o número de Peclet. Dessa forma o sistema opera cada vez mais próximo do escoamento de pistonado.

Figura 28 - Influência da velocidade da fase líquida sobre a perda de carga e tempo espacial

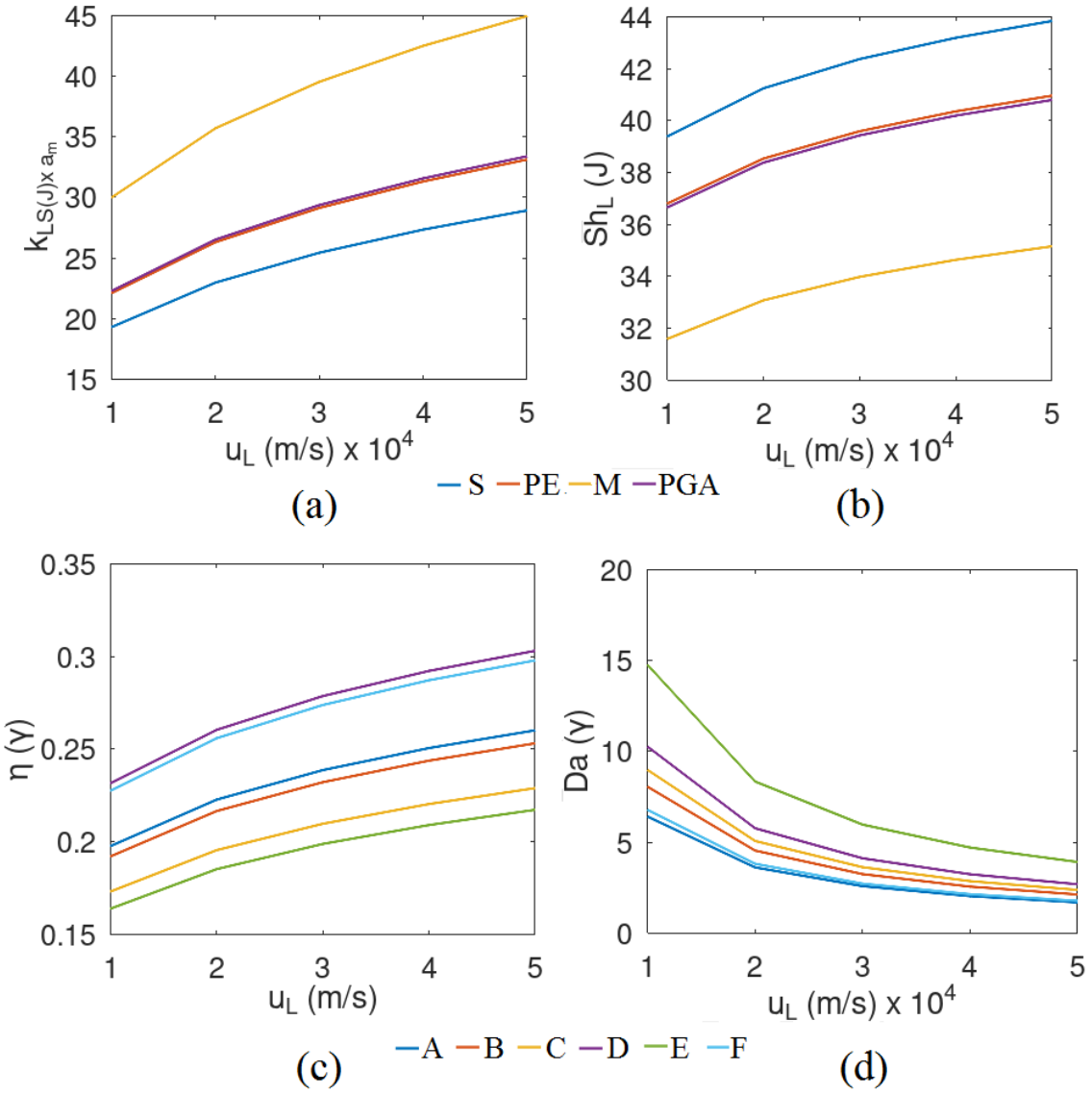


Fonte: O autor (2021)

Nas simulações foram aplicados coeficientes de transferência de massa que aumentaram com a velocidade da fase líquida. Como consequência disso, associado a uma maior molhabilidade, a efetividade também é crescente. Observam-se valores decrescentes para Da_γ Figura 29).

Esse fato é resultado de um efeito relativamente maior da diminuição do tempo espacial em relação ao aumento da efetividade. Desse modo, quando o sistema está submetido a altas velocidades da fase líquida, o tempo de contato entre as fases líquida e sólida é menor, o que promove uma menor conversão.

Figura 29 - Influência da variação da velocidade da fase líquida sobre os parâmetros de transferência de massa, efetividade e número de Damkohler. J = S, PE, M e PGA; γ = A, B, C, D, E e F.



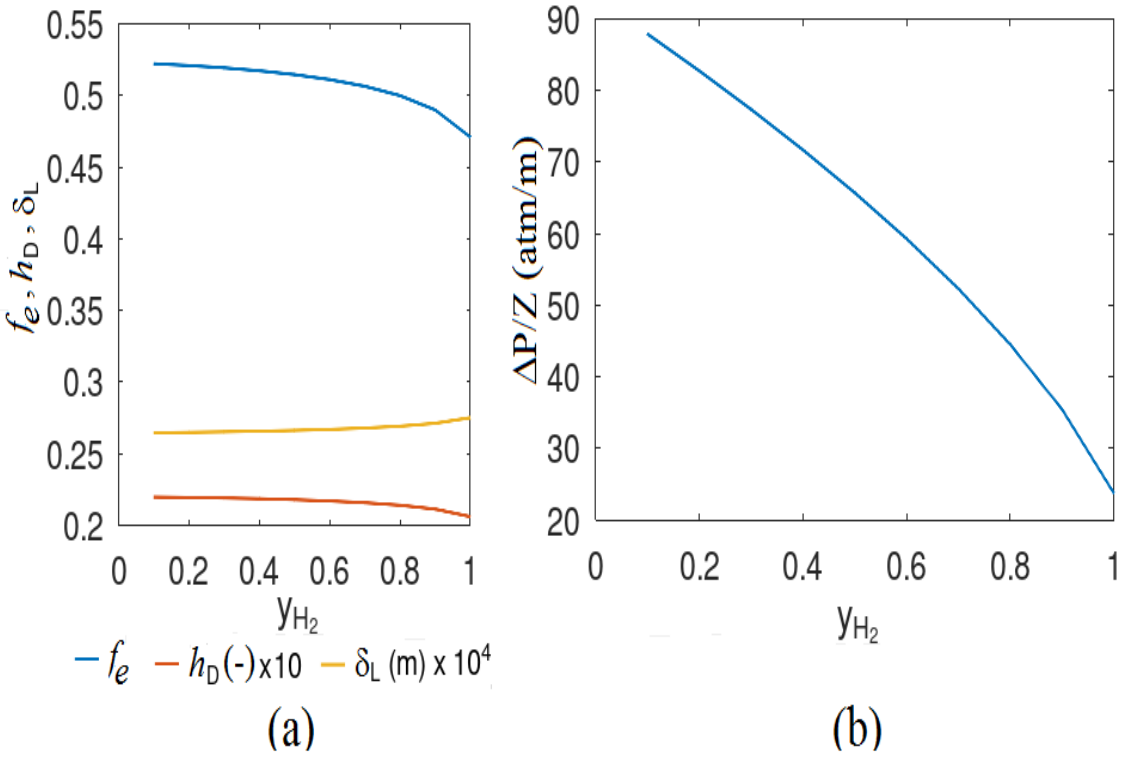
Fonte O autor (2021)

5.3.3 Efeito da composição da fase gasosa sobre os parâmetros do modelo

A composição da fase gasosa obtida pela mistura de hidrogênio com nitrogênio resulta em menor densidade do gás, à medida que a concentração de hidrogênio aumenta. Esse fenômeno físico traz como consequência modificações nas características de escoamento (Figura 30) e sobre a transferência de massa, embora em pouca intensidade (Figura 31). Efeitos maiores são previstos sobre a

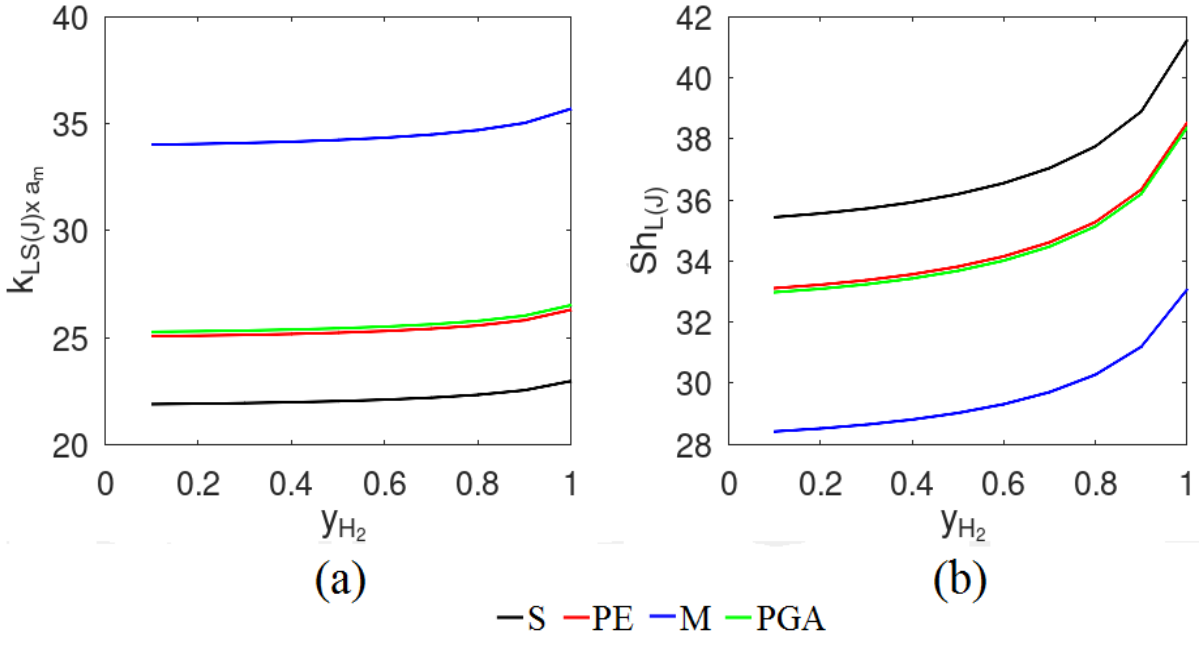
constante cinética, módulo de Thiele, fator de efetividade e número de Damkohler (Figura 32).

Figura 30 - Influência da composição da fase gasosa sobre os parâmetros hidrodinâmicos.



Fonte: O autor (2021)

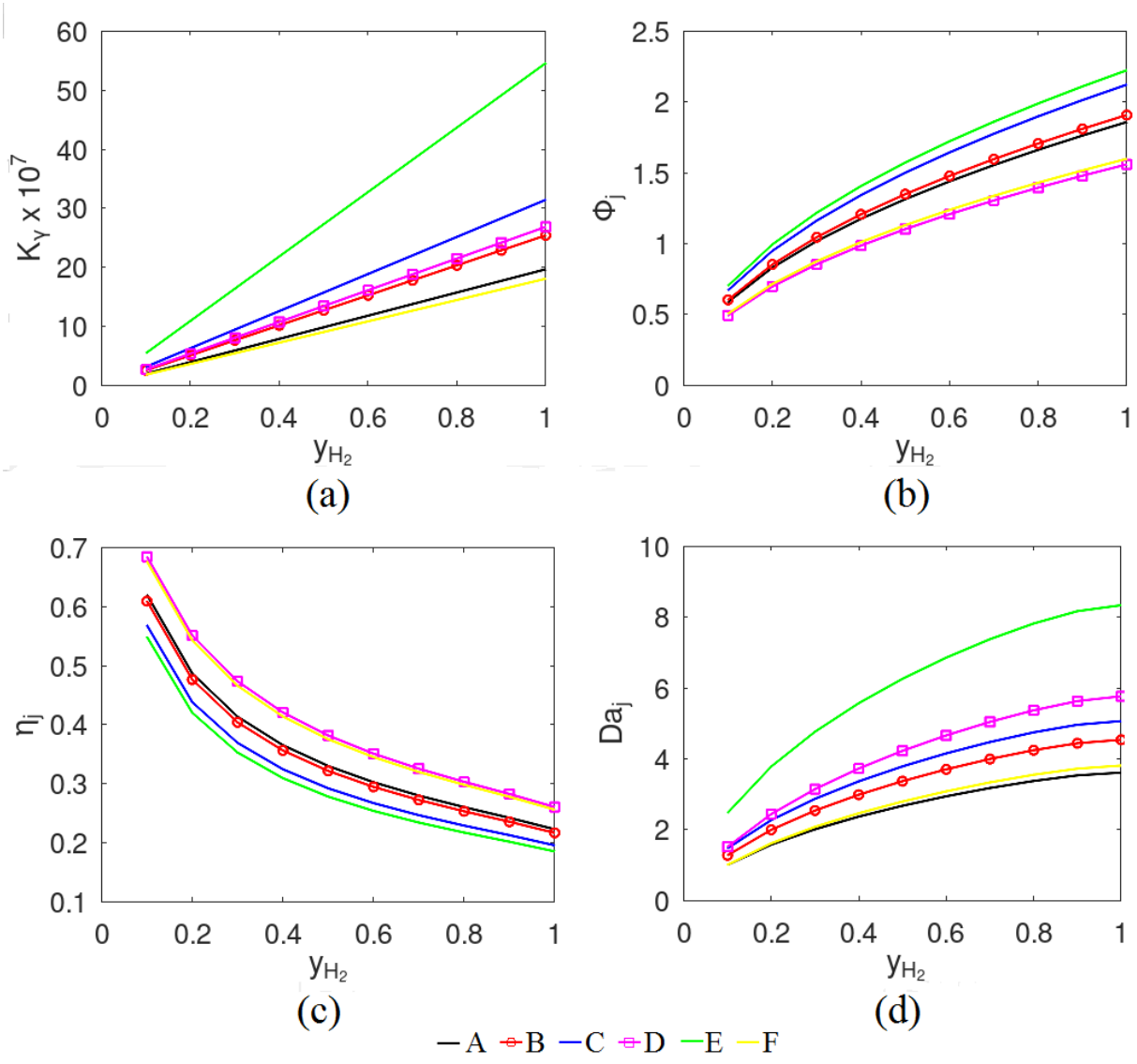
Figura 31 - Influencia da composição da fase gasosa sobre os parâmetros de transferência de massa: *J = S, PE, M e PGA*.



Fonte: O autor (2021)

Os efeitos da composição da fase gasosa sob a dispersão axial são consideravelmente insignificantes para as condições trabalhadas. A perda de carga é consideravelmente afetada, em decorrência do sistema fluido bifásico sofrer modificações relativo a densidade gasosa.

Figura 32 - Influência da composição da fase gasosa sobre os parâmetros cinéticos, efetividade e número de Damkohler. *γ = A, B, C, D, E e F*



Fonte: O autor (2021)

Desse modo, com o aumento da composição de hidrogênio (de 0,1 a 1,0) a perda de carga é reduzida em aproximadamente 75% (Figura 30), pois além do H_2 ser um gás mais leve, significante parte dele é absorvida e consumida na fase líquida.

No entanto, esse fenômeno não se reflete em proporções consideráveis para os parâmetros hidrodinâmicos como f_e e h_D, com previsão de diminuição em menos de 10% para a condição de hidrogênio puro. As taxas de transferência de massa da fase líquida, refletidas pelo número de Sherwood (Sh_L), também sofrem poucas alterações da ordem de 15%. Esse efeito, quando analisado em conjunto com a superfície de contato da fase líquida com o gás, mostra-se ainda muito menor (Figura 31). Desse modo, uma menor área de contato entres as fases promovida pela diminuição de f_e (Figura 30) resultou em efeitos mais suaves para taxa de transferência de massa.

O parâmetro diretamente afetado pela variação da composição da fase gasosa é a constante cinética (k_i, K_J), que também incide sob o módulo de Thiele (Figura 32). Esse fato está de acordo com a lei de Henry, em que uma menor pressão parcial de H_2 representa uma menor concentração desse composto na fase líquida. A fase gasosa diluída em hidrogênio, mantida a pressão total de 50,0 bar, significa pressão parcial menor deste reagente e menor concentração na fase liquida, que na superfície do catalisador promove as reações. Assim, as previsões variações de 0,1 a 1,0 para a composição de hidrogênio resulta num ganho superior das constantes cinética, quando comparadas à redução da efetividade, promovendo assim valores crescentes para Da_γ (Figura 32).

A Tabela 16 mostra de forma resumida os efeitos destacados pelos parâmetros em termos de variações relativas, em razão da aplicação das diferentes condições de operação: temperatura, velocidade da fase líquida e composição da fase gasosa.

Conforme observado na Tabela 16, na variação de temperatura de 453 a 493 K, destacam-se um aumento relativo de 68,81 % para o módulo de Thiele refletindo em diminuição de 39,31 % no valor do coeficiente de efetividade. Embora a efetividade influencie sob o valor de Da_γ, seu valor final de 88,10 % maior é consequência do aumento da constante cinética de 210,12% maior.

O efeito da variação da velocidade de u_L = [2-10]x10^{-4} m s^{-1} implica em aumento para a molhabilidade de 34,69 %. Esse valor aliado a um maior coeficiente de transferência de massa e maior área de contato entre as fases líquida e sólida ($k_{SL,J}a_m$ de 49,8 9%) promove um aumento para o coeficiente de efetividade de 31,63 %. Por outro lado, redução no tempo espacial de 80 %, representando menor

tempo de contato entre as fases, caracteriza uma redução no número de Damköhler em 73,67 %.

O aumento da concentração de hidrogênio de 0,1 a 1,0 na mistura gasosa um ganho para o módulo de Thiele em 216,24 e consequente redução da efetividade em 64,08%. O aumento no valor final de Da_γ (259,17) se deve principalmente a alterações na constante cinética, que obteve ganho de 900%. Essa aumento está em conformidade com a lei de Henry, em que maior pressão parcial de hidrogênio reflete em maior fração desse componente na fase líquida e consequente maior taxa de reação.

Tabela 16 - Variação percentual nos valores dos parâmetros da modelagem em decorrências da aplicação das diferentes condições operacionais.

		T	u_L	y_G
	Parâmetro	[453 – 493]K	[2-10]x10^{-4} m/s	[0,1 – 1,0]
		(%)	(%)	(%)
Molhabilidade	f_e	-0,47	34,69	-6,15
Retenção de líquido	h_D	-0,30	191,48	-6,24
Espessura do filme líquido	δ_L	0,0	116,00	3,97
Perda de carga	$\Delta P/Z$	-4,10	124,03	-73,01
Número de Peclet	Pe	0,00	71,00	0,00
Dispersão axial	D_{ax}	0,00	192,41	0,00
Número de Sherwood	$Sh_{L,J}$	-2,12	11,29	16,38
Coeficiente de transferência de massa x área molhada	$k_{SL,J}.a_m$	0,00	49,89	4,45
Módulo de Thiele	ϕ_γ	68,81	0,00	216,24
Tempo espacial	τ	0,00	-80,00	0,00
Fator de efetividade	η_γ	-39,31	31,63	-64,08
Constante cinética combinada	K_γ	210,12	0,00	900,00
Número de Damkohler	Da_γ	88,10	-73,67	259,17

Fonte: O autor (2021)

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A pesquisa de desenvolvimento do processo de hidrogenólise da biomassa sacarídica de fontes vegetais foi conduzida visando estabelecer condições operacionais e predições sobre o comportamento do sistema reativo trifásico em reator contínuo de leito fixo em regime dito gotejante. Nessa perspectiva, foi proposto o uso de um reator de leito gotejante, construído em escala piloto (RLG: 1,5 m de comprimento; 3,19 × 10^{-2} m de diâmetro, porosidade do leito ε_r = 0,47, com catalisador de Ru (1,0 %) em massa/carvão ativado, d_p = 2,0 mm). O processo foi conduzido pela via catalítica da hidrogenólise produzindo álcoois, diois e poliois.

Para representar o comportamento operacional do processo a modelagem do sistema considerou as evidências experimentais da cinética de hidrogenólise em reator de leito de lama, além de usar o aporte de correlações apropriadas, através da quantificação de parâmetros, para incluir os efeitos da difusividade intrapartícular, da transferência de massa externa e os efeitos devidos ao escoamento. O mecanismo e a cinética da reação, com base em evidências experimentais da literatura (Abreu et al. 1995), serviram como base para consolidação da modelagem proposta para as operações contínuas em RLG.

Tendo sido aplicado um modelo pseudo heterogêneo foi formulado um sistema de equações diferenciais parciais, o qual foi solucionado por meio do Método dadas Diferenças Finitas Implícito. A implementação do referido método foi realizada pela elaboração de um programa escrito para o softwere livre *Scilab* (versão 6.1.0). Desse modo a rotina de cálculos permitiu avaliar a seletividade nas operações em modo transiente, assim como em estado estacionário, por meio de variações nas seguintes condições operacionais: velocidade da fase líquida (u_L = [1 – 5] x 10^{-4}m/s) e gasosa (u_G = [2 – 10] x 10^{-3} m/s), composição da fase gasosa (y_{H2} = [0,1 – 1,0]. Neste contexto, previsões dos parâmetros do modelo foram consideradas face a essas variações.

6.1 CONCLUSÕES

Posto que foi implementado o modelo representativo da hidrogenolise de sacarideos para operações em reator de leito gotejante e as soluções de suas

equações, supridas pelos valores de seus parâmetros adequadamente avaliados por correlações, as predições decorrentes convergem para as seguintes conclusões, detalhadas segundo os principais pontos da presente abordagem.

As soluções das equações da modelagem do RLG forneceram resultados em termos de evoluções temporais e perfis axiais de concentração para diferentes tempos de observação e comprimento do leito catalítico, respectivamente. Sob condições de u_L = 2x10^{-4}, u_G= 5x10^{-5} m/s, T = 473 K P = 50 bar e y_G = 0,1, a conversão de sacarídeos atingiu patamar próximo de 98% na saída do reator no tempo $\theta = 0{,}03$ (3,75min). A produção mais elevada dos poliois PE é observada no tempo $\theta = 0{,}01$ (1,25 min) na posição do reator Z = 0,24 (36 cm), o que corresponde a uma concentração em fração massica de $\psi_{PE} = 0{,}370$ e seletividade de $S_{PE} = 36{,}6\%$.

Nas operações conduzidas em regime de estado estacionário, sob variação de temperatura, constataram-se aumentos do consumo de S e do rendimento em PGA, atingindo valores de 99 % e 54% respectivamente na saída do reator na temperatura de 493 K. Em temperaturas mais baixas a produção de PE aumenta na região do reator entre 0,15 a 0,40 L, atingindo os mais elevados seletividade e rendimento 40,7 % e 26,3 % na posição do reator 0,39 L, a 453 K.

Os efeitos da variação da temperatura promoveram alteração diretamente na cinética da reação, percebendo-se aumento na constante cinética aparente composto por variações da ordem de 210% para K_A e 68% para o módulo de Thiele ϕ_A. Esse aumento traz como consequência maiores números de Damkohler e consequentemente maiores conversoes em produtos.

O aumento da velocidade da fase líquida resultou perfis de concentrações com menores consumo para S. Observa-se uma previsão de consumo de S quase total na posição 0,8L do reator, na condição de menor velocidade da fase líquida (u_L = 1,0 x 10^{-4} m/s). Por outro lado, para maior velocidade desta fase (u_L = 1,0 x 10^{-4} m/s) resultou em consumo para S valor da ordem de 80 % na saída do reator. Produções em níveis mais elevados e similares de PE são obtidos em posições mais afastadas da entrada do reator para maiores velocidades da fase liquida.

Avaliações paramétricas indicaram alterações significativas sobre a molhabilidade, espessura do filme de líquido e coeficiente de transferência de massa. Esses parâmetros analisados em conjunto, mostram maior efetividade η , cerca de 31,63 % maior, com o aumento da velocidade da fase líquida. No entanto,

menores tempos espaciais, com o aumento da velocidade, resultam em menores tempo de contato entre os componentes reativos, caracterizando menores números para Da, cerca de 73,67 % menor com o aumento da velocidade da fase líquida e consequente monor taxa conversão.

Maiores diluições da fase gasosa promoveram perfis de consumo para S e produção de PE, M e PGA com patamares alcançados mais lentamente. Esse fato é evidenciado em decorrência de menor pressão parcial, devido a maior diluição, que representa menor quantidade de hidrogênio dissolvido na fase líquida disponível para a reação química.

6.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados obtidos, indicações de continuação da pesquisa visando maior grau de aprimoramento e maior consolidação teórica e experimental se fazem presentes. Desse modo, um conjunto de sugestões para trabalhos futuros estão aqui evidenciadas:

- validação das predições estabelecida por condução de plano de trabalho experimental nas condições operacionais previstas, e fazendo uso do RLG construído e em estado de uso no LPC da UFPE;
- avaliação de operações em mais de um regime fluxo, destacando o regime pulsante, bastante empregado industrialmente;
- avaliação da quantidade de hidrogênio na razão estequiométrico adequada pra geração dos produtos desejados;
- avaliação das operações em condições não isotérmicas visando a seletividade em produtos específicos.;
- complementação da modelagem por emprego de um modelo heterogêneo via consideração do balanço de massa do hidrogenio.

REFERÊNCIAS

ABREU, C. A. M.; LIMA, N. M.; ZOULALIAN, A. Catalytic Hydrogenolysis of Starch: Kinetic Evaluation of Selectivity in Polyol and Monoalcohol Formation. **Biomass and Bioenergy**, v. 9, n. 6, p. 487–492, 1995.

AHMAD, I.; CHAPMAN, G.; NICHOLAS, K. M. Sulfite-Driven, Oxorhenium-Catalyzed Deoxydehydration of Glycols. **Organometallics**, v. 30, n. 10, p. 2810–2818, 23 maio 2011.

AL-ANI, M.; AL-DAHHAN, M. Effect of catalyst shape on pressure drop and liquid holdup in a pilot plant trickle bed reactor. **Fuel**, v. 284, p. 118860, 15 jan. 2021.

AL-DAHHAN, M. H. et al. High-Pressure Trickle-Bed Reactors: A Review. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 36, n. 8, p. 3292–3314, 1 ago. 1997.

AL-DAHHAN, M. H. et al. Prediction of Pressure Drop and Liquid Holdup in High-Pressure Trickle-Bed Reactors. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 37, n. 3, p. 793–798, 1 mar. 1998.

AL-DAHHAN, M. H.; DUDUKOVIC´, M. P. Pressure drop and liquid holdup in high pressure trickle-bed reactors. **Chemical Engineering Science**, v. 49, n. 24, Part 2, p. 5681–5698, 1 dez. 1994.

AL-DAHHAN, M. H.; DUDUKOVIĆ, M. P. Catalyst wetting efficiency in trickle-bed reactors at high pressure. **Chemical Engineering Science**, v. 50, n. 15, p. 2377–2389, 1 ago. 1995.

ALOPAEUS, V. et al. Modeling of Gas−Liquid Packed-Bed Reactors with Momentum Equations and Local Interaction Closures. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, n. 24, p. 8189–8198, 1 nov. 2006.

AL-RIFAI, N. et al. Hydrodynamic effects on three phase micro-packed bed reactor performance – Gold–palladium catalysed benzyl alcohol oxidation. **Chemical Engineering Science**, v. 149, p. 129–142, 31 jul. 2016.

AMADA, Y. et al. Reaction mechanism of the glycerol hydrogenolysis to 1,3-propanediol over Ir–ReOx/SiO2 catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 105, n. 1, p. 117–127, 9 jun. 2011.

ANSARI, A. R.; BAKR, S. A.; SHISHKIN, G. I. A parameter-robust finite difference method for singularly perturbed delay parabolic partial differential equations. **Journal of Computational and Applied Mathematics**, v. 205, n. 1, p. 552–566, 1 ago. 2007.

ATTOU, A.; FERSCHNEIDER, G. A two-fluid hydrodynamic model for the transition between trickle and pulse flow in a cocurrent gas–liquid packed-bed reactor. **Chemical Engineering Science**, v. 55, n. 3, p. 491–511, 1 fev. 2000.

AUGIER, F. et al. Numerical approach to predict wetting and catalyst efficiencies inside trickle bed reactors. **Chemical Engineering Science**, 20th International Symposium in Chemical Reaction Engineering—Green Chemical Reaction Engineering for a Sustainable Future. v. 65, n. 1, p. 255–260, 1 jan. 2010.

AUNEAU, F. et al. Unravelling the Mechanism of Glycerol Hydrogenolysis over Rhodium Catalyst through Combined Experimental–Theoretical Investigations. **Chemistry – A European Journal**, v. 17, n. 50, p. 14288–14299, 2011.

AUNEAU, F. et al. Exploring the reaction conditions for Ru/C catalyzed selective hydrogenolysis of xylitol alkaline aqueous solutions to glycols in a trickle-bed reactor. **Catalysis Today**, v. 234, p. 100–106, out. 2014.

AZARPOUR, A.; REZAEI, N.; ZENDEHBOUDI, S. Performance analysis and modeling of catalytic trickle-bed reactors: a comprehensive review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 103, p. 1–41, 25 nov. 2021.

BAKER, O. Simultaneous flow of oil and gas. **Oil and Gas Journal**, v. 53, p. 185, 1954.

BALARAJU, M. et al. Influence of solid acids as co-catalysts on glycerol hydrogenolysis to propylene glycol over Ru/C catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 354, n. 1, p. 82–87, 15 fev. 2009.

BANSAL, A.; WANCHOO, R. K.; SHARMA, S. K. Flow Regime Transition in a Trickle Bed Reactor. **Chemical Engineering Communications**, v. 192, n. 8, p. 1046–1066, 1 ago. 2005.

BANU, M. et al. Hydrogenolysis of sorbitol over Ni and Pt loaded on NaY. **Catalysis Communications**, v. 12, n. 7, p. 673–677, mar. 2011.

BARTELMUS, G. Local solid—liquid mass transfer coefficients in a three-phase fixed bed reactor. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 26, n. 2, p. 111–120, 1 out. 1989.

BAUSSARON, L. et al. Wetting topology in trickle bed reactors. **AIChE Journal**, v. 53, n. 7, p. 1850–1860, 2007a.

BAUSSARON, L. et al. Effect of partial wetting on liquid/solid mass transfer in trickle bed reactors. **Chemical Engineering Science**, 8th International Conference on Gas-Liquid and Gas-Liquid-Solid Reactor Engineering. v. 62, n. 24, p. 7020–7025, 1 dez. 2007b.

BENKRID, K.; RODE, S.; MIDOUX, N. Prediction of pressure drop and liquid saturation in trickle-bed reactors operated in high interaction regimes. **Chemical Engineering Science**, v. 52, n. 21, p. 4021–4032, 1 nov. 1997.

BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LINGHTIFOOT, E. N. **Fenômenos de Transporte, 2ª edição. Rio de janeiro: LTC, 2004.** 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2004.

BITTANTE, A. et al. Residence time and axial dispersion of liquids in Trickle Bed Reactors at laboratory scale. **Chemical Engineering Journal**, v. 250, p. 99–111, 15 ago. 2014.

BLOK, J. R.; VARKEVISSER, J.; DRINKENBURG, A. A. H. Transition to pulsing flow, holdup and pressure drop in packed columns with cocurrent gas-liquid downflow. **Chemical Engineering Science**, v. 38, n. 5, p. 687–699, 1 jan. 1983.

BOND, G. C.; SLAA, J. C. Studies on ruthenium catalysts. Part 4: Hydrogenolysis of n-butane on Ru/Al2O3 catalysts-dependence of reaction kinetics on particle size and on pretreatment. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 89, n. 1, p. 221–228, 20 abr. 1994.

BOYER, C.; VOLPI, C.; FERSCHNEIDER, G. Hydrodynamics of trickle bed reactors at high pressure: Two-phase flow model for pressure drop and liquid holdup, formulation and experimental validation. **Chemical Engineering Science**, 8th International Conference on Gas-Liquid and Gas-Liquid-Solid Reactor Engineering. v. 62, n. 24, p. 7026–7032, 1 dez. 2007.

BOZELL, J. J.; PETERSEN, G. R. Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates—the US Department of Energy's "Top 10" revisited. **Green Chemistry**, v. 12, n. 4, p. 539, 2010.

BRAINER NETO, J. E. **Biorrefino da glicerina para a produção de ácido glicérico e propileno glicol**. Tese de doutorado—Recife: Departamento de Engenharia Química, UFPE, jan. 2012.

BUFFHAM, B.; RATHOR, M. N. The influence of viscosity on axial mixing trickle bed flow in packed beds. **Trans IChemE**, v. 56, p. 266–273, 1978.

BURGHARDT, A. et al. Hydrodynamics and mass transfer in a three-phase fixed-bed reactor with cocurrent gas—liquid downflow. **The Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal**, v. 58, n. 2, p. 83–99, 1 jun. 1995.

BURGHARDT, A.; KOŁODZIEJ, A. S.; JAROSZYŃSKI, M. Experimental studies of liquid—solid wetting efficiency in trickle-bed cocurrent reactors. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 28, n. 1, p. 35–49, 1 ago. 1990.

CABRAL, A. C. DA S. **Modelagem e validação do processo contínuo de produção de polióis em reator de leito gotejante**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco, 2006.

CAI, C. et al. Hydrogenolysis of biomass-derived sorbitol over La-promoted Ni/ZrO $_2$ catalysts. **RSC Advances**, v. 10, n. 7, p. 3993–4001, 2020.

CARATZOULAS, S. et al. Challenges of and Insights into Acid-Catalyzed Transformations of Sugars. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 40, p. 22815–22833, 9 out. 2014.

CASSANELLO, M. C.; MARTINEZ, O. M.; CUKIERMAN, A. L. Effect of the liquid axial dispersion on the behavior of fixed bed three phase reactors. **Chemical Engineering Science**, v. 47, n. 13, p. 3331–3338, 1 set. 1992.

CHARPENTIER, J.-C.; FAVIER, M. Some liquid holdup experimental data in trickle-bed reactors for foaming and nonfoaming hydrocarbons. **AIChE Journal**, v. 21, n. 6, p. 1213–1218, 1975.

CHECA, M. et al. Catalytic transformation of glycerol on several metal systems supported on ZnO. **Catalysis Today**, Materials & Technologies for a Green Chemistry (Tallinn, 2011). v. 196, n. 1, p. 91–100, 30 nov. 2012.

CHENG, Z.-M. et al. Hydrodynamic modeling on the external liquid–solid wetting efficiency in a trickling flow reactor. **AIChE Journal**, v. 59, n. 1, p. 283–294, 2013.

CHHEDA, J. N.; HUBER, G. W.; DUMESIC, J. A. Liquid-Phase Catalytic Processing of Biomass-Derived Oxygenated Hydrocarbons to Fuels and Chemicals. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 46, n. 38, p. 7164–7183, 2007.

CHOU, T. S.; WORLEY, F. L.; LUSS, D. Transition to Pulsed Flow in Mixed-Phase Cocurrent Downflow through a Fixed Bed. **Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development**, Indust. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. v. 16, p. 424–427, 1977.

CHOU, T. S.; WORLEY JR, F. L.; LUSS, D. Local Particle-Liquid Mass Transfer Fluctuations in Mixed-Phase Cocurrent Downflow through a Fixed Bed in the Pulsing Regime. **Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 18, n. 3, p. 279–283, 1979.

CLEMENTS, L. D. Dynamic liquid holdup in cocurrent gaseliquid downflow in packed beds. In: **Phase transport and reactor safety**. Washington: Hemisphere Publ. Corp: T. N. Veziroglu, & S. Kakac (Eds.), 1978.

CLEMENTS, L. D.; SCHMIDT, P. C. Dynamic liquid holdup in two-phase downflow in packed beds: Air-silicone oil system. **AIChE Journal**, v. 26, n. 2, p. 317–319, 1980.

CONNOR, R.; ADKINS, H. HYDROGENOLYSIS OF OXYGENATED ORGANIC COMPOUNDS. **Journal of the American Chemical Society**, v. 54, n. 12, p. 4678–4690, 1 dez. 1932.

COPELAND, J. R. et al. Surface Interactions of Glycerol with Acidic and Basic Metal Oxides. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 41, p. 21413–21425, 17 out. 2013.

CORMA, A.; IBORRA, S.; VELTY, A. Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 6, p. 2411–2502, 1 jun. 2007.

CREMASCO, M. A. **Fundamentos de Transferência de Massa**. 3. ed. [s.l.] Blucher, 2016.

DANKWORTH, D. C.; KEVREKIDIS, I. G.; SUNDARESAN, S. Time dependent hydrodynamics in multiphase reactors. **Chemical Engineering Science**, v. 45, n. 8, p. 2239–2246, 1 jan. 1990.

DAVDA, R. R. et al. A review of catalytic issues and process conditions for renewable hydrogen and alkanes by aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons over supported metal catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, Fuel processing and PEM Fuel Cells: advanced cata;ysts, adsorbents and electrocatalysts. v. 56, n. 1, p. 171–186, 10 mar. 2005.

DELAUNAY, G. B. et al. Electrochemical determination of liquid-solid mass transfer in fixed bed irrigated gas-liquid reactor with downward co-current flow. **International Chemical Engineering**, v. 22, p. 244, 1982.

DENG, H. et al. Computational Investigation of Liquid Holdup and Wetting Efficiency Inside Trickle Bed Reactors with Different Catalyst Particle Shapes. **Applied Sciences**, v. 10, n. 4, p. 1436, jan. 2020.

DEUTSCH, K. L.; LAHR, D. G.; SHANKS, B. H. Probing the ruthenium-catalyzed higher polyol hydrogenolysis reaction through the use of stereoisomers. **Green Chemistry**, v. 14, n. 6, p. 1635, 2012.

DUDUKOVIC, M. P.; MILLS, P. L. Contacting and hydrodynamics in trickle-bed reactors. In: **Encyclopedia of fluid mechanics: gaseliquid flows**. Houston, TX: Gulf Publ: N. P. Cheremisinoff (Ed.), 1986. v. 3p. 969.

DWIVEDI, P. N.; UPADHYAY, S. N. Particle-Fluid Mass Transfer in Fixed and Fluidized Beds. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 16, n. 2, p. 157–165, 1 abr. 1977.

EBACH, E. A.; WHITE, R. R. Mixing of fluids flowing through beds of packed solids. **AIChE Journal**, v. 4, n. 2, p. 161–169, jun. 1958.

EL-HISNAWI, A. A.; DUDUKOVIĆ, M. P.; MILLS, P. L. Trickle-Bed Reactors: Dynamic Tracer Tests, Reaction Studies, and Modeling of Reactor Performance. In:

Chemical Reaction Engineering—Boston. ACS Symposium Series. [s.l.] AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 1982. v. 196p. 421–440.

ELLMAN, M. J. et al. A new, improved pressure drop correlation for trickle-bed reactors. **Chemical Engineering Science**, v. 43, n. 8, p. 2201–2206, 1 jan. 1988.

ELLMAN, M. J. et al. A new, improved liquid hold-up correlation for trickle-bed reactors. **Chemical Engineering Science**, v. 45, n. 7, p. 1677–1684, 1 jan. 1990.

FAHEEM, M. et al. Ethylene glycol reforming on Pt(111): first-principles microkinetic modeling in vapor and aqueous phases. **Catalysis Science & Technology**, v. 6, n. 23, p. 8242–8256, 21 nov. 2016.

FERREIRA, V. F.; SILVA, F. DE C. DA; FERREIRA, P. G. Carboidratos como fonte de compostos para a indústria de química fina. **Química Nova**, v. 36, n. 10, p. 1514–1519, 2013.

FLAHERTY, D. W.; UZUN, A.; IGLESIA, E. Catalytic Ring Opening of Cycloalkanes on Ir Clusters: Alkyl Substitution Effects on the Structure and Stability of C–C Bond Cleavage Transition States. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 5, p. 2597–2613, 5 fev. 2015.

FOGLER, H. S. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**. 3. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

FOO, G. S. et al. Role of Lewis and Brønsted Acid Sites in the Dehydration of Glycerol over Niobia. **ACS Catalysis**, v. 4, n. 9, p. 3180–3192, 5 set. 2014.

FROMENT, G. F.; BISCHOFF, K. B.; WILDE, J. D. **Análise e projeto de reator químico**. 3. ed. [s.l.] Wiley, 2010.

FUKUSHIMA, S.; KUSAKA, K. INTERFACIAL AREA AND 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, 20 dez. 1977.

GARCÍA-FERNÁNDEZ, S. et al. The role of tungsten oxide in the selective hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol over Pt/WOx/Al2O3. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 204, p. 260–272, 5 maio 2017.

GIANETTO, A.; SPECCHIA, V.; BALDI, G. Absorption in packed towers with concurrent downward high-velocity flows—II: Mass transfer. **AIChE Journal**, v. 19, n. 5, p. 916–922, 1973.

GILKEY, M. J.; XU, B. Heterogeneous Catalytic Transfer Hydrogenation as an Effective Pathway in Biomass Upgrading. **ACS Catalysis**, v. 6, n. 3, p. 1420–1436, 4 mar. 2016.

GONZÁLEZ-MENDIZABAL, D.; AGUILERA, M. E.; PIRONTI, F. Solid-Liquid Mass Transfer and Wetting Factors in Trickle Bed Reactors: Effect of the Type of Solid Phase and the Presence of Chemical Reaction. **Chemical Engineering Communications**, v. 169, n. 1, p. 37–55, 1 jan. 1998.

GOODMAN, D. W. Ethane hydrogenolysis over single crystals of nickel: Direct detection of structure sensitivity. **Surface Science**, v. 123, n. 1, p. L679–L685, 1 dez. 1982.

GOTO, S.; SMITH, J. M. Trickle-bed reactor performance. Part I. Holdup and mass transfer effects. **AIChE Journal**, v. 21, n. 4, p. 706–713, 1975.

GROSSER, K.; CARBONELL, R. G.; SUNDARESAN, S. Onset of pulsing in two-phase cocurrent downflow through a packed bed. **AIChE Journal**, v. 34, n. 11, p. 1850–1860, 1988.

GUMINA, B. et al. Hydrogenolysis of sorbitol into valuable C3-C2 alcohols at low H2 pressure promoted by the heterogeneous Pd/Fe3O4 catalyst. **Molecular Catalysis**, v. 446, p. 152–160, fev. 2018.

GUNJAL, P. R. et al. Hydrodynamics of Trickle-Bed Reactors: Experiments and CFD Modeling. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 16, p. 6278–6294, 1 ago. 2005.

GUO, X. et al. Conversion of biomass-derived sorbitol to glycols over carbon-materials supported Ru-based catalysts. **Scientific Reports**, v. 5, n. 1, p. 16451, dez. 2015.

HAUSOUL, P. J. C. et al. Unravelling the Ru-Catalyzed Hydrogenolysis of Biomass-Based Polyols under Neutral and Acidic Conditions. **ChemSusChem**, v. 8, n. 19, p. 3323–3330, out. 2015.

HERSKOWITZ, M.; SMITH, J. M. Trickle-bed reactors: A review. **AIChE Journal**, v. 29, n. 1, p. 1–18, 1983.

HIGHFILL, W.; AL-DAHHAN, M. Liquid-Solid Mass Transfer Coefficient in High Pressure Trickle Bed Reactors. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 79, n. 6, p. 631–640, 1 set. 2001.

HIROSE, T.; MORI, Y.; SATO, Y. Liquid-to-Particle Mass Transfer in Fixed Bed Reactor with Cocurrent Gas-Liquid Downflow. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 9, n. 3, p. 220–225, 1976.

HOCHMAN, J. M.; EFFRON, E. Two-Phase Cocurrent Downflow in Packed Beds. **American Institute of Chemical Engineers Journal**, v. 8, n. 1, p. 63–71, 1969.

HOLUB, R. A.; DUDUKOVIĆ, M. P.; RAMACHANDRAN, P. A. Pressure drop, liquid holdup, and flow regime transition in trickle flow. **AIChE Journal**, v. 39, n. 2, p. 302–321, 1 fev. 1993.

HORVÁTH, R. On some discrete qualitative properties of implicit finite difference solutions of nonlinear parabolic problems. **Journal of Computational and Applied Mathematics**, v. 364, p. 112330, 15 jan. 2020.

HUBER, G. W.; IBORRA, S.; CORMA, A. Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering. **Chemical Reviews**, v. 106, n. 9, p. 4044–4098, 1 set. 2006.

ILIUTA, I.; LARACHI, F.; 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, n. 18, p. 4099–4109, 1 set. 1999.

ILIUTA, I.; THYRION, F. C. Gas-Liquid mass transfer in fixed beds with two-phase cocurrent downflow: Gas/newtonian and non-newtonian liquid systems. **Chemical Engineering & Technology**, v. 20, n. 8, p. 538–549, 1997.

ILIUTA, I.; THYRION, F. C.; MUNTEAN, O. Axial Dispersion of Liquid in Gas-Liquid Cocurrent Downflow and Upflow Fixed-Bed Reactors with Porous Particles. **Chemical Engineering Research and Design**, Materials Processing. v. 76, n. 1, p. 64–72, 1 jan. 1998.

ISIKGOR, F. H.; BECER, C. R. Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers. **Polymer Chemistry**, v. 6, n. 25, p. 4497–4559, 2015.

JANECKI, D. et al. Modelling wet-air oxidation of phenol in a trickle-bed reactor using active carbon as a catalyst. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 91, n. 3, p. 596–607, 2016.

JAOJARUEK, K. Mathematical model to predict temperature profile and air–fuel equivalence ratio of a downdraft gasification process. **Energy Conversion and Management**, v. 83, p. 223–231, 1 jul. 2014.

JIA, Y.; LIU, H. Selective hydrogenolysis of sorbitol to ethylene glycol and propylene glycol on ZrO2-supported bimetallic Pd-Cu catalysts. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 36, n. 9, p. 1552–1559, set. 2015.

JIN, X. et al. Sorbitol Hydrogenolysis over Hybrid Cu/CaO-Al $_2$ O $_3$ Catalysts: Tunable Activity and Selectivity with Solid Base Incorporation. **ACS Catalysis**, v. 5, n. 11, p. 6545–6558, 6 nov. 2015.

JIN, X. et al. Kinetic Modeling of Sorbitol Hydrogenolysis over Bimetallic RuRe/C Catalyst. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 4, n. 11, p. 6037–6047, 7 nov. 2016.

JOUBERT, R.; NICOL, W. Trickle flow liquid–solid mass transfer and wetting efficiency in small diameter columns. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 91, n. 3, p. 441–447, 2013.

JULCOUR-LEBIGUE, C. et al. Measurements and Modeling of Wetting Efficiency in Trickle-Bed Reactors: Liquid Viscosity and Bed Packing Effects. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 14, p. 6811–6819, 15 jul. 2009.

KALAKKAD, D. et al. n-Butane hydrogenolysis as a probe of surface sites in rhodium metal particles: correlation with single crystals. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 97, n. 7, p. 1437–1444, 1 fev. 1993.

KAN, K.-M.; GREENFIELD, P. F. Pressure Drop and Holdup in Two-Phase Cocurrent Trickle Flows through Beds of Small Packings. **Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 18, n. 4, p. 740–745, 1979.

KASHID, M. N.; KIWI-MINSKER, L. Microstructured Reactors for Multiphase Reactions: State of the Art. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 14, p. 6465–6485, 15 jul. 2009.

KAWASE, Y.; ULBRECHT, J. J. Newtonian Fluid Sphere with Rigid or Mobile Interface in a Shear-Thinning Liquid: Drag and Mass Transfer. **Chemical Engineering Communications**, v. 8, n. 4–6, p. 213–231, 1 jan. 1981.

KIM, S. et al. Recent advances in hydrodeoxygenation of biomass-derived oxygenates over heterogeneous catalysts. **Green Chemistry**, v. 21, n. 14, p. 3715–3743, 15 jul. 2019.

KOBAYASHI, S. et al. Flow characteristics and axial dispersion in two-phase downflow in packed columns. **Kagaku Kogaku Ronbunshu**, v. 5, p. 256, 1979.

KUNDU, A.; SAROHA, A. K.; NIGAM, K. D. P. Liquid distribution studies in trickle-bed reactors. **Chemical Engineering Science**, Proceedings of the 5th International Conference on Gas-Liquid and Gas-Liquid-Solid Reactor Engineering. v. 56, n. 21, p. 5963–5967, 1 nov. 2001.

KUSUNOKI, Y. et al. Highly active metal–acid bifunctional catalyst system for hydrogenolysis of glycerol under mild reaction conditions. **Catalysis Communications**, v. 6, n. 10, p. 645–649, 1 out. 2005.

LAKOTA, A.; LEVEC, J. Solid-liquid mass transfer in packed beds with cocurrent downward two-phase flow. **AIChE Journal**, v. 36, n. 9, p. 1444–1448, set. 1990.

LÄMMERMANN, M. et al. Periodic open cellular structures (POCS) for intensification of multiphase reactors: Liquid holdup and two-phase pressure drop. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 126, p. 178–189, 1 abr. 2018.

LANGE, R. **Beitrag zur experimentellen Untersuchung und Modellierung von Teilprozessen für katalytische Dreiphasenreaktionen im Rieselreaktor**. Germany: Technical University of Leuna-Merseburg.: [s.n.].

LAPPALAINEN, K. et al. Improved Hydrodynamic Model for Wetting Efficiency, Pressure Drop, and Liquid Holdup in Trickle-Bed Reactors. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 21, p. 8436–8444, 5 nov. 2008.

LARACHI, F. et al. Experimental study of a trickle-bed reactor operating at high pressure: two-phase pressure drop and liquid saturation. **Chemical Engineering Science**, v. 46, n. 5, p. 1233–1246, 1 jan. 1991.

LARACHI, F.; BELFARES, L.; GRANDJEAN, B. P. A. Prediction of liquid - solid wetting efficiency in trickle flow reactors. **International Communications in Heat and Mass Transfer**, v. 28, n. 5, p. 595–603, 1 jul. 2001.

LARACHI, F.; CASSANELLO, M.; LAURENT, A. Gas−Liquid Interfacial Mass Transfer in Trickle-Bed Reactors at Elevated Pressures. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 37, n. 3, p. 718–733, 1 mar. 1998.

LATIFI, A. **Analyse globale et locale des phénomènes de transfert de matière liquide-solide dans un réacteur à lit fixe fonctionnant à co-courant vers le bas de gaz et de liquide**. Phd Thesis. Vandoeuvre-les-Nancy, INPL, 1 jan. 1988.

LATIFI, M. A. et al. The use of micro-electrodes in the study of the flow regimes in a packed bed reactor with single phase liquid flow. **Chemical Engineering Science**, v. 44, n. 11, p. 2501–2508, 1 jan. 1989.

LATIFI, M. A. et al. Fractal behaviour of local liquid—solid mass transfer fluctuations at the wall of a trickle-bed reactor. **Chemical Engineering Science**, v. 49, n. 22, p. 3823–3829, 1 nov. 1994.

LILES, A. W.; GEANKOPLIS, C. J. Axial diffusion of liquids in packed beds and end effects. **AIChE Journal**, v. 6, n. 4, p. 591–595, 1960.

LIMA, A. C. C. DE. **Valorização de meios de lactose via processos de hidrogenação e oxidação catalíticos em reator de leito gotejante**.Tese de Doutorado, Universidade Federal de Pernambuco, 2011.

LIU, H. et al. Efficient bimetallic NiCu-SiO2 catalysts for selective hydrogenolysis of xylitol to ethylene glycol and propylene glycol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 220, p. 251–263, jan. 2018.

LIU, Y.; LIU, Y.; ZHANG, Y. The synergistic effects of Ru and WOx for aqueous-phase hydrogenation of glucose to lower diols. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 242, p. 100–108, mar. 2019.

LIU, Y.-Z. et al. Liquid holdup and wetting efficiency in a rotating trickle-bed reactor. **AIChE Journal**, v. 65, n. 8, p. e16618, 2019.

LIU, Y.-Z. et al. Liquid-solid mass transfer in a rotating trickle-bed reactor: Mathematical modeling and experimental verification. **Chemical Engineering Science**, v. 220, p. 115622, 20 jul. 2020.

LOSEY, M. W.; SCHMIDT, M. A.; JENSEN, K. F. Microfabricated Multiphase Packed-Bed Reactors: Characterization of Mass Transfer and Reactions. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 40, n. 12, p. 2555–2562, 1 jun. 2001.

LUTRAN, P. G.; NG, K. M.; DELIKAT, E. P. Liquid distribution in trickle-beds. An experimental study using computer-assisted tomography. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 30, n. 6, p. 1270–1280, 1991.

MANUALE, D. L. et al. Hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol in a continuous flow trickle bed reactor: Hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol in a continuous flow trickle bed reactor. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 93, n. 4, p. 1050–1064, abr. 2018.

MARANHÃO, L. C. A.; ABREU, C. A. M. Continuous Process of Fine Polyols Production in a Trickle-Bed Reactor. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 25, p. 9642–9645, 1 dez. 2005.

MARANHÃO, L. C. DE A. **Processo continuo de hidrogenação catalitica de sacarideos em reator de leito gotejante**.Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 2001.

MARIS, E. P.; DAVIS, R. J. Hydrogenolysis of glycerol over carbon-supported Ru and Pt catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 249, n. 2, p. 328–337, 25 jul. 2007.

MATSUURA, A.; AKEHATA, T.; SHIRAI, T. Axial Dispersion of Liquid in Concurrent Gas-Liquid Downflow in Packed Beds. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 9, n. 4, p. 294–301, 1976.

MCVICKER, G. B. et al. Selective Ring Opening of Naphthenic Molecules. **Journal of Catalysis**, v. 210, n. 1, p. 137–148, 15 ago. 2002.

MEARS, D. E. The role of axial dispersion in trickle-flow laboratory reactors. **Chemical Engineering Science**, v. 26, n. 9, p. 1361–1366, 1 set. 1971.

MEDEROS, F. S.; ANCHEYTA, J. Mathematical modeling and simulation of hydrotreating reactors: Cocurrent versus countercurrent operations. **Applied Catalysis A: General**, v. 332, n. 1, p. 8–21, 1 nov. 2007.

MEDEROS, F. S.; ANCHEYTA, J.; CHEN, J. Review on criteria to ensure ideal behaviors in trickle-bed reactors. **Applied Catalysis A: General**, v. 355, n. 1, p. 1–19, 28 fev. 2009.

MELO, R. A. **Simulação computacional do processamento catalítico do glicerol em reator de leito gotejante para a obtenção 1,2-propanodiol e etilenoglicol**. Tese de doutorado—Recife: Departamento de Engenharia Química, UFPE, abr. 2015.

MENG, J. et al. Thermal and Storage Stability of Bio-Oil from Pyrolysis of Torrefied Wood. **Energy & Fuels**, v. 29, n. 8, p. 5117–5126, 20 ago. 2015.

METTLER, M. S.; VLACHOS, D. G.; DAUENHAUER, P. J. Top ten fundamental challenges of biomass pyrolysis for biofuels. **Energy & Environmental Science**, v. 5, n. 7, p. 7797–7809, 20 jun. 2012.

MEWES, D.; LOSER, T.; MILLIES, M. Modelling of two-phase flow in packings and monoliths. **Chemical Engineering Science**, v. 54, n. 21, p. 4729–4747, 1 nov. 1999.

MICHELL, R. W.; FURZER, I. A. Mixing in trickle flow through packed beds. **The Chemical Engineering Journal**, An International Journal of Research and Development. v. 4, n. 1, p. 53–63, 1 out. 1972.

MIDOUX, N. et al. Interfacial area and liquid side mass transfer coefficient in trickle bed reactors operating with organic liquids. **Chemical Engineering Science**, v. 39, n. 5, p. 781–794, 1 jan. 1984.

MIDOUX, N.; FAVIER, M.; CHARPENTIER, J.-C. Flow Pattern, Pressure Loss and Liquid Holdup Data in Gas-Liquid Downflow Packed Beds with Foaming and Nonfoaming Hydrocarbons. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 9, n. 5, p. 350–356, 1976.

MILLS, P. L.; DUDUKOVIC, M. P. Evaluation of liquid-solid contacting in trickle-bed reactors by tracer methods. **AIChE Journal**, v. 27, n. 6, p. 893–904, 1981.

MIYAZAWA, T. et al. Development of a Ru/C catalyst for glycerol hydrogenolysis in combination with an ion-exchange resin. **Applied Catalysis A: General**, v. 318, p. 244–251, 20 fev. 2007.

MONTASSIER, C. et al. Aqueous polyol conversions on ruthenium and on sulfur-modified ruthenium. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 70, n. 1, p. 99–110, 15 nov. 1991.

MORSI, B. I. et al. Hydrodynamics and interfacal areas in downward cocurrent gas-iquid flow through fixed beds - Influence of the nature of the liquid. **International Chemical Engineering**, v. 22, n. 1, p. 142, jan. 1982.

MURILLO LEO, I. et al. Selective conversion of sorbitol to glycols and stability of nickel–ruthenium supported on calcium hydroxide catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 185, p. 141–149, maio 2016.

NAKAGAWA, Y. et al. Erythritol: Another C4 Platform Chemical in Biomass Refinery. **ACS Omega**, v. 5, n. 6, p. 2520–2530, 18 fev. 2020.

NARASIMHAN, C. S. L. et al. Modeling hydrodynamics of trickle-bed reactors at high pressure. **AIChE Journal**, v. 48, n. 11, p. 2459–2474, 2002.

NELSON, PAUL. A.; GALLOWAY, T. R. Particle-to-fluid heat and mass transfer in dense systems of fine particles. **Chemical Engineering Science**, v. 30, n. 1, p. 1–6, 1 jan. 1975.

NG, K. M.; CHU, C. F. Trickle-bed reactors. **Chem. Eng. Prog.; (United States)**, v. 83:11, 1 nov. 1987.

NIGAM, K. D. P.; LARACHI, F. Process intensification in trickle-bed reactors. **Chemical Engineering Science**, 7th International Conference on Gas-Liquid and Gas-Liquid-Solid Reactor Engineering. v. 60, n. 22, p. 5880–5894, 1 nov. 2005.

OTAKE, T.; KUNUGITA, E. Mixing characteristics of irrigated packed towers. **Chem. Eng. Japan.**, v. 22, p. 144–150, 1958.

PANT, H.; SAROHA, A.; NIGAM, K. Measurement of liquid holdup and axial dispersion in trickle bed reactors using radiotracer technique. **Nukleonika**, v. Vol. 45, n. nr 4, p. 235–241, 2000.

PEREIRA, M. V. **Modelagem e simulação de um reator trifásico de hidrogenação seletiva de gasolina de pirólise.** Porto Alegre, RS: UFRGS, 2016.

QI, B. et al. Development of a hybrid pressure drop and liquid holdup phenomenological model for trickle bed reactors based on two-phase volume averaged equations. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 99, n. 8, p. 1811–1823, 2021.

RAJASHEKHARAM, M. V.; JAGANATHAN, R.; CHAUDHARI, R. V. A trickle-bed reactor model for hydrogenation of 2,4 dinitrotoluene: experimental verification. **Chemical Engineering Science**, v. 53, n. 4, p. 787–805, 1 fev. 1998.

RAMACHANDRAN, P. A. **Three-phase catalytic reactors / P.A. Ramachandran and R.V. Chaudhari.** New York ; London: Gordon and Breach Science, 1983.

RANADE, V. V.; CHAUDHARI, R. V.; GUNJAL, P. R. **Trickle Bed Reactors Reactor: Engineering & Applications**. UK: Elsevier, 2011.

RAO, V. G.; ANANTH, M. S.; VARMA, Y. B. G. Hydrodynamics of two-phase cocurrent downflow through packed beds. Part II: Experiment and correlations. **AIChE Journal**, v. 29, n. 3, p. 473–483, 1983.

RAO, V. G.; DRINKENBURG, A. A. H. Solid-liquid mass transfer in packed beds with cocurrent gas-liquid downflow. **AIChE Journal**, v. 31, n. 7, p. 1059–1068, 1985.

RASTEGAR, S. O.; GU, T. Empirical correlations for axial dispersion coefficient and Peclet number in fixed-bed columns. **Journal of Chromatography A**, Special section: Editors' Choice XI. v. 1490, p. 133–137, 24 mar. 2017.

REDLICH, O.; KWONG, J. N. S. On the Thermodynamics of Solutions. V. An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions. **Chem. Rev.**, v. 44, n. 1, p. 233–244, 1949.

RING, Z. E.; MISSEN, R. W. Trickle-bed reactors: Tracer study of liquid holdup and wetting efficiency at high temperature and pressure. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 69, n. 4, p. 1016–1020, 1991.

RIVIÈRE, M. et al. Xylitol Hydrogenolysis over Ruthenium-Based Catalysts: Effect of Alkaline Promoters and Basic Oxide-Modified Catalysts. **ChemCatChem**, v. 9, n. 12, p. 2145–2159, 22 jun. 2017.

ROSS, J. R. H. **Heterogeneous Catalysis: Fundamentals and Applications**. [s.l.] Elsevier, 2011.

RUPPERT, A. M.; WEINBERG, K.; PALKOVITS, R. Hydrogenolysis Goes Bio: From Carbohydrates and Sugar Alcohols to Platform Chemicals. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 51, n. 11, p. 2564–2601, 2012.

SAKORNWIMON, W.; SYLVESTER, N. D. Effectiveness factors for partially wetted catalysts in trickle-bed reactors. **Ind. Eng. Chem.Process**, v. 21, n. 1, p. 16–25, 1982.

SALCICCIOLI, M.; VLACHOS, D. G. Kinetic Modeling of Pt Catalyzed and Computation-Driven Catalyst Discovery for Ethylene Glycol Decomposition. **ACS Catalysis**, v. 1, n. 10, p. 1246–1256, 7 out. 2011.

SAROHA, A. K. et al. Liquid distribution in trickle-bed reactors. **AIChE Journal**, v. 44, n. 9, p. 2044–2052, 1998.

SAROHA, A. K.; KHERA, R. Hydrodynamic study of fixed beds with cocurrent upflow and downflow. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 45, n. 6, p. 455–460, 1 jun. 2006.

SAROHA, ANIL. K.; NIGAM, K. D. P. TRICKLE BED REACTORS. **Reviews in Chemical Engineering**, v. 12, n. 3–4, p. 207–347, 1 dez. 1996.

SATTERFIELD, C. N. Trickle-bed reactors. **AIChE Journal**, v. 21, n. 2, p. 209–228, 1975.

SATTERFIELD, C. N.; VAN EEK, M. W.; BLISS, G. S. Liquid-solid mass transfer in packed beds with downward concurrent gas-liquid flow. **AIChE Journal**, v. 24, n. 4, p. 709–717, 1978.

SATTERFIELD, C. N.; YEUNG, R. S. C. Diffusion and Heterogeneous Reaction in Tubular Reactor. Decomposition of Hydrogen Peroxide Vapor. **Ind. Eng. Chem. Fundamen.**, v. 2, n. 4, p. 257–264, 1963.

SCHMAL, M. **Catálise Heterogênea**. Rio de Janeiro: Synergia: COPEE/UFRJ, 2012.

SEDERMAN, A. J.; GLADDEN, L. F. Magnetic resonance imaging as a quantitative probe of gas–liquid distribution and wetting efficiency in trickle-bed reactors. **Chemical Engineering Science**, v. 56, n. 8, p. 2615–2628, 1 abr. 2001.

SEPÚLVEDA, J. et al. Selective hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol in a continuous flow trickle bed reactor using copper chromite and Cu/Al2O3 catalysts. **Química Nova**, v. 40, n. 4, p. 371–377, 14 fev. 2017.

SHANTHI, R. V. et al. Hydrogenolysis of sorbitol over Ni supported on Ca- and Ca(Sr)-hydroxyapatites. **Molecular Catalysis**, Metal Oxides in Catalysis - Professor Benjaram M. Reddy Festschrift. v. 451, p. 170–177, 1 maio 2018.

SHARIFF, H.; AL-DAHHAN, M. H. Analyzing the impact of implementing different approaches of the approximation of the catalyst effectiveness factor on the prediction of the performance of trickle bed reactors. **Catalysis Today**, v. 353, p. 134–145, ago. 2020.

SICARDI, S.; GERHARD, H.; HOFFMANN, H. Flow regime transition in trickle-bed reactors. **The Chemical Engineering Journal**, v. 18, n. 2, p. 173–182, 1 jan. 1979.

SIE, S. T.; KRISHNA, R. Process Development and Scale Up: III. Scale-up and scale-down of trickle bed processes. **Reviews in Chemical Engineering**, v. 14, n. 3, p. 203–252, 1 set. 1998.

SILVA, J. D. **Modelagem e avaliação dinâmica de processos catalíticos trifásicos em reator de leito gotejante**. Tese de doutorado. Universidade Federal de Pernambuco, 2003.

SILVA, T. E. P. DA. **Hidrogenólise-Hidrogenação do Amido com Produção Direta de Sorbitol e Derivados**. Tese de doutorado. Universidade Federal de Pernambuco, 2019.

SILVA, J. D. Application of Laplace Transform for a Gas-Liquid-Solid Trickle Bed Reactor by Using the Tracer Technique. v. 2013, 30 jan. 2013.

SILVA, J. D.; ABREU, C. A. M. Mathematical modeling of a three-phase trickle bed reactor. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 29, n. 3, p. 567–576, 2012.

SINFELT, J. H.; YATES, D. J. C. Catalytic hydrogenolysis of ethane over the noble metals of Group VIII. **Journal of Catalysis**, v. 8, n. 1, p. 82–90, 1 maio 1967.

SPECCHIA, V.; BALDI, G. Pressure drop and liquid holdup for two phase concurrent flow in packed beds. **Chemical Engineering Science**, v. 32, n. 5, p. 515–523, 1 jan. 1977.

SPECCIA, V.; BALDI, G.; GIANETTO, A. Solid-Liquid Mass Transfer in Concurrent Two-Phase Flow through Packed Beds. **ACS Publications**, v. 17, n. 3, p. 362–367, 1978.

SUN, J.; LIU, H. Selective hydrogenolysis of biomass-derived xylitol to ethylene glycol and propylene glycol on supported Ru catalysts. **Green Chem.**, v. 13, n. 1, p. 135–142, 2011.

SUN, J.; LIU, H. Selective hydrogenolysis of biomass-derived xylitol to ethylene glycol and propylene glycol on Ni/C and basic oxide-promoted Ni/C catalysts. **Catalysis Today**, v. 234, p. 75–82, out. 2014.

SUN, Q.; WANG, S.; LIU, H. Selective Hydrogenolysis of Glycerol to Propylene Glycol on Supported Pd Catalysts: Promoting Effects of ZnO and Mechanistic Assessment of Active PdZn Alloy Surfaces. **ACS Catalysis**, v. 7, n. 7, p. 4265–4275, 7 jul. 2017.

TALMOR, E. Two-phase downflow through catalyst beds: Part I. Flow maps. **AIChE Journal**, v. 23, n. 6, p. 868–874, 1977.

TAN, C. S.; SMITH, J. M. A dynamic method for liquid-particle mass transfer in trickle beds. **AIChE Journal**, v. 28, n. 2, p. 190–195, 1982.

TAN, J. et al. Process intensification in gas/liquid/solid reaction in trickle bed reactors: A review. **Petroleum Science**, v. 18, n. 4, p. 1203–1218, 15 ago. 2021.

TANG, Y. et al. An analysis on catalyst wettability design in strong exothermic reactions. **Chemical Engineering Science**, v. 246, p. 116988, 31 dez. 2021.

THIELE, E. W. Relation between Catalytic Activity and Size of Particle. **Ind. Eng. Chem.**, v. 31, n. 7, p. 916–920, 1939.

TOSUN, G. Axial dispersion in trickle bed reactors. Influence of the gas flow rate. **Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 21, n. 2, p. 184–186, 1982.

TRONCONI, E. et al. A mathematical model for the catalytic hydrogenolysis of carbohydrates. **Chemical Engineering Science**, Twelfth International Symposium on Chemical Reaction Engineering Today. v. 47, n. 9, p. 2451–2456, 8 jun. 1992.

TSAMATSOULIS, D.; PAPAYANNAKOS, N. Axial dispersion and hold-up in a bench-scale trickle-bed reactor at operating conditions. **Chemical Engineering Science**, v. 49, n. 4, p. 523–529, 1 jan. 1994.

TSOCHATZIDIS, N. A.; KARABELAS, A. J. Study of pulsing flow in a trickle bed using the electrodiffusion technique. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 24, n. 7, p. 670–675, 1 jul. 1994.

TUREK, F.; LANGE, R.; BUSH, A. **Chemie Technik**, v. 31, p. 232, 1979.

URIBE, S. et al. Modelling and validation of TBR Hydrodynamics: Local comparison between CFD and experiments. **Fuel**, v. 277, p. 118244, 1 out. 2020.

VAN SWAAIJ, W. P. M.; CHARPENTIER, J. C.; VILLERMAUX, J. Residence time distribution in the liquid phase of trickle flow in packed columns. **Chemical Engineering Science**, v. 24, n. 7, p. 1083–1095, 1 jul. 1969.

WALKER, T. W. et al. Fundamental catalytic challenges to design improved biomass conversion technologies. **Journal of Catalysis**, v. 369, p. 518–525, 1 jan. 2019.

WAMMES, W. J. A.; WESTERTERP, K. R. The influence of the reactor pressure on the hydrodynamics in a cocurrent gas-liquid trickle-bed reactor. **Chemical Engineering Science**, v. 45, n. 8, p. 2247–2254, 1 jan. 1990.

WAMMES, W. J. A.; WESTERTERP, K. R. Hydrodynamics in a pressurized cocurrent gas-liquid trickle-bed reactor. **Chemical Engineering & Technology**, v. 14, n. 6, p. 406–413, 1991.

WANCHOO, R. K. et al. Rtd in Trickle Bed Reactors: Experimental Study. **Chemical Engineering Communications**, v. 194, n. 11, p. 1503–1515, 25 jul. 2007.

WANG, K.; HAWLEY, M. C.; FURNEY, T. D. Mechanism Study of Sugar and Sugar Alcohol Hydrogenolysis Using 1,3-Diol Model Compounds. **ACS Publications**, v. 34, n. 11, p. 3766–3770, 1995.

WANG, S. et al. Glycerol Hydrogenolysis to Propylene Glycol and Ethylene Glycol on Zirconia Supported Noble Metal Catalysts. **ACS Catalysis**, v. 3, n. 9, p. 2112–2121, 6 set. 2013.

WANG, T.; NOLTE, M. W.; SHANKS, B. H. Catalytic dehydration of C6 carbohydrates for the production of hydroxymethylfurfural (HMF) as a versatile platform chemical. **Green Chemistry**, v. 16, n. 2, p. 548–572, 28 jan. 2014.

WANG, X. et al. Sorbitol hydrogenolysis to glycerol and glycols over M-MgO (M = Ni, Co, Cu) nanocomposite: A comparative study of active metals. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 36, n. 9, p. 1614–1622, 1 set. 2015.

WANG, X. et al. Cu/C-catalyzed Hydrogenolysis of Sorbitol to Glycols–On the Influence of Particle Size and Base. **ChemCatChem**, v. 11, n. 16, p. 4123–4129, 21 ago. 2019.

WANG, Y.-F.; MAO, Z.-S.; CHEN, J. A New Instrumentation for Measuring the Small Scale Maldistribution of Liquid Flow in Trickle Beds. **Chemical Engineering Communications**, v. 163, n. 1, p. 233–244, 1 jan. 1998.

WERPY, T.; PETERSEN, G. **Top Value Added Chemicals from Biomass: Volume I -- Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <http://www.osti.gov/servlets/purl/15008859/>. Acesso em: 24 set. 2021.

WHITAKER, S. Flow in porous media II: The governing equations for immiscible, two-phase flow. **Transport in Porous Media**, v. 1, n. 2, p. 105–125, 1 jun. 1986.

WILD, G. et al. Effet de la pression sur la transition ruisselant-pulsé dans les réacteurs catalytiques à lit fixe arrosé. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 71, n. 2, p. 319–321, 1993.

WILD, G.; LARACHI, W. G.; CHARPENTIER, J. C. Heat and mass transfer in gas-liquid-solid fixed bed reactors. In: **Heat and mass transfer in porous media.** Amsterdam, The Netherlands: Elsevier: M. Quintard, & M. Todorovic (Eds.), 1992. p. 616.

WILKE, C. R.; CHANG, P. Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. **AIChE Journal**, v. 1, p. 264–270, 1955.

WU, L. et al. Production of Fuels and Chemicals from Biomass: Condensation Reactions and Beyond. **Chem**, v. 1, n. 1, p. 32–58, 7 jul. 2016.

WU, Y. et al. Comparison of Upflow and Downflow Two-Phase Flow Packed-Bed Reactors with and without Fines: Experimental Observations. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 35, n. 2, p. 397–405, 1 jan. 1996.

XI, Y. et al. A Kinetic and Mass Transfer Model for Glycerol Hydrogenolysis in a Trickle-Bed Reactor. **Organic Process Research & Development**, v. 14, n. 6, p. 1304–1312, 19 nov. 2010.

XI, Y. et al. Deoxydehydration of 1,4-anhydroerythritol over anatase TiO2(101)-supported ReOx and MoOx. **Catalysis Science & Technology**, v. 10, n. 11, p. 3731–3738, 8 jun. 2020.

XI, Y.; JACKSON, J. E.; MILLER, D. J. Characterizing Lactic Acid Hydrogenolysis Rates in Laboratory Trickle Bed Reactors. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 9, p. 5440–5447, 4 maio 2011.

YANG, P. et al. Catalytic production of 2,5-dimethylfuran from 5-hydroxymethylfurfural over Ni/Co3O4 catalyst. **Catalysis Communications**, v. 66, p. 55–59, 5 jun. 2015.

YUN, Y. S.; BERDUGO-DÍAZ, C. E.; FLAHERTY, D. W. Advances in Understanding the Selective Hydrogenolysis of Biomass Derivatives. **ACS Catalysis**, v. 11, n. 17, p. 11193–11232, 3 set. 2021.

ZHANG, H. et al. Effects of acid hydrolysis on the physicochemical properties of pea starch and its film forming capacity. **Food Hydrocolloids**, v. 87, p. 173–179, fev. 2019.

ZHANG, J. et al. Selective hydrogenative cleavage of C–C bonds in sorbitol using Ni–Re/C catalyst under nitrogen atmosphere. **Catalysis Today**, v. 234, p. 107–112, out. 2014.

ZHANG, X.; WILSON, K.; LEE, A. F. Heterogeneously Catalyzed Hydrothermal Processing of C5–C6 Sugars. **Chemical Reviews**, v. 116, n. 19, p. 12328–12368, 12 out. 2016.

ZHAO, L. et al. Hydrogenolysis of sorbitol to glycols over carbon nanofiber supported ruthenium catalyst. **Chemical Engineering Science**, v. 65, n. 1, p. 30–35, jan. 2010.

APÊNDICE A - SOLUÇÃO DO SISTEMA DE EQUAÇÕES DIFERENCIAIS REPRESENTATIVOS DA CINÉTICA DE HIDROGENÓLISE CATALÍTICA DE CARBOIDRATOS

Solução do modelo da cinética proposto por Abreu et. al (1995), para hidrogénólise catalítica de carboidratos:

$$\begin{aligned} \frac{d\psi_s}{dt} &= -K_A\psi_s \\ \frac{d\psi_P}{dt} &= K_B\psi_s - K_C\psi_P \\ \frac{d\psi_M}{dt} &= K_D\psi_s + K_E\psi_P \\ \frac{d\psi_{DA}}{dt} &= K_F\psi_P \end{aligned} \tag{A.1}$$

Sua solução pode ser determinada por meio de técnicas de uso dos auto valores, segundo as etapas seguintes:

Etapa 1: representação do sistema na forma matricial, do tipo $Ax = b$.

$$\begin{bmatrix} \frac{d\psi_s}{dt} \\ \frac{d\psi_P}{dt} \\ \frac{d\psi_M}{dt} \\ \frac{d\psi_{DA}}{dt} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -K_A & 0 & 0 & 0 \\ K_B & -K_C & 0 & 0 \\ K_D & K_E & 0 & 0 \\ 0 & K_F & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \psi_s \\ \psi_P \\ \psi_M \\ \psi_{DA} \end{bmatrix} \tag{A.2}$$

Etapa 2: considerando a matriz A formados pelos coeficientes K_i, podemos determinar aos autovalores e autovetores fazendo uso da relação:

$$\det(A - \lambda I) = 0 \tag{A.3}$$

Onde: λ representa os autovalores da matriz A e I é uma matriz identidade.

Desse modo o determinante dado pela equação (A.3) fornece um polinômio característico representado pela equação:

$$(K_A + \lambda).(K_B + \lambda).\lambda^2 = 0 \tag{A.4}$$

Assim, termos três raízes reais distintas, dadas por:

$$\lambda_1 = -K_A \tag{A.5}$$

$$\lambda_2 = -(K_E + K_F) \tag{A.6}$$

$$\lambda_3 = 0 \tag{A.7}$$

Uma vez que cada autovalor está associado a um autovetor correspondente, poderemos o determinar resolvendo a relação de associação $[A - \lambda_i I : 0]$. Dessa forma, para o primeiro autovalor teremos associado:

$$[A - \lambda_1 I : 0] = \left[\begin{array}{cccc|c} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ K_B & -K_C + K_A & 0 & 0 & 0 \\ K_D & K_E & K_A & 0 & 0 \\ 0 & K_F & 0 & K_A & 0 \end{array}\right] \tag{A.8}$$

Aplicando as técnica de eliminação resolvemos o sistema da equação (A.8), que resulta no autovetor v_1 associado a λ_1, dados por:

$$v_1 = \begin{bmatrix} 1 \\ \dfrac{-K_B}{K_A - (K_E + K_F)} \\ \dfrac{-K_D}{K_A} + \dfrac{-K_E K_B}{K_A(K_A - (K_E + K_F))} \\ -\left(\dfrac{K_D}{K_A - K_B} - \dfrac{-K_E K_B}{K_A - (K_E + K_F)}\right)_s \end{bmatrix} \tag{A.9}$$

Usando o mesmo procedimento encontramos os outros autovetores associados a λ_2 e λ_3, o que resultam em:

$$v_2 = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ \dfrac{-K_E}{K_E - K_F} \\ \dfrac{-K_F}{K_E - K_F} \end{bmatrix} \tag{A.10}$$

$$v_3 = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ m_1 \\ m_2 \end{bmatrix} \tag{A.11}$$

Onde: m_1 e m_2 são constantes da solução geral do sistema, as quais são determinadas a partir das condições iniciais do processo.

Da teoria das soluções de EDOs, temos que a solução geral de um sistema do tipo:

$$x'(t) = A(t).x(t) \quad t \in \mathcal{R} \tag{A.12}$$

é dada por

$$x(t) = c_1 e^{\lambda_1 t} u_1 + c_2 e^{\lambda_2 t} u_1 + \cdots + c_n e^{\lambda_n t} u_n \tag{A.13}$$

Daí associando os autovalores dados nas equações (A.5) a (A.7) as autovetores dados nas equações (A.9) a (A.11), temos a solução geral da forma:

$$\psi(t) = c_1 v_1 e^{-\lambda_1 t} + c_2 v_2 e^{-\lambda_2 t} + c_3 v_3 e^{-\lambda_3 t} \tag{A.14}$$

Então aplicando as condições iniciais: em $t = 0$ implica em $\psi_s = 1$ e $\psi_P = \psi_M = \psi_{DA} = 0$, teremos a solução particular dada por:

$$\psi_s = \psi_{s0} e^{-K_A.t} \tag{A.15}$$

$$\psi_P = \frac{\psi_{s0} K_B}{K_A - (K_E + K_F)} \left(-e^{-K_A.t} + e^{-(K_E+K_F).t}\right) \tag{A.16}$$

$$\psi_M = \frac{\psi_{s0}}{K_A} \left(\frac{K_E K_B}{K_A - (K_E + K_F)} - K_B\right) (e^{-K_A.t} - 1) \tag{A.170}$$

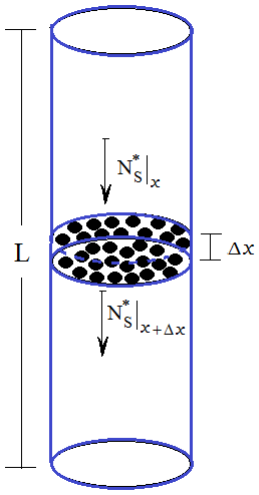
$$- \frac{\psi_{s0} K_B K_E}{(K_E + K_F)(K_A - (K_E + K_F))} \left(e^{-(K_E+K_F).t} - 1\right)$$

$$\psi_{DA} = \frac{\psi_{s0} K_F K_B}{K_A - (K_E + K_F)} \left(\frac{e^{-K_A.t} - 1}{K_A + K_B} - \frac{e^{-(K_E+K_F).t} - 1}{K_E + K_F}\right) \tag{A.18}$$

APÊNDICE B – PROCEDIMETOS PARA OBTENÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO DO REATOR DE LEITO GOTETANTE

Considerando o reator na forma de uma coluna de receio como mostra a Figura 33, em que um fluxo de molar N_s^* atravessa um volume cilíndrico ΔV, área de secção transversal A_s e comprimento Δx.

Figura 33 - Ilustração esquemática do fluxo molar que atravessa um volume infinitesimal do reator de leito gotejante.



Fonte: O autor (2021)

Podemos estabelecer um balanço molar do componente S (sacarídeo), considerando-se os efeitos de dispersão axial, convecção e taxa de reação química em um elemento infinitesimal.

$$[N_S^D|_x - N_S^D|_{x+\Delta x}]A_s + \left[N_S^C\big|_x - N_S^C\big|_{x+\Delta x}\right]A_s - (1-\varepsilon_r)\rho_p\eta_s r_s \Delta V = h_L \Delta V \frac{\Delta C_s}{\Delta t} \qquad \text{(B.1)}$$

Dividindo toda equação (B.1) por $A_s\Delta x$ e tomando os limites em $\Delta x \to 0$ e $\Delta t \to 0$, temos:

$$\lim_{\Delta x \to 0,} \left(\frac{[N_S^D|_x - N_S^D|_{x+\Delta x}]}{\Delta x} + \frac{\left[N_S^C\big|_x - N_S^C\big|_{x+\Delta x}\right]}{\Delta x} - (1-\varepsilon_r)\rho_p\eta_s r_s \right) = \lim_{\Delta t} h_L \Delta V \frac{\Delta C_s}{\Delta t} \qquad \text{(B.2)}$$

o que corresponde a:

$$-\frac{\partial N_s^D}{\partial x}-\frac{\partial N_s^C}{\partial x}-(1-\varepsilon_r)\rho_p\eta_s r_s=h_L\frac{\partial C_s}{\partial t} \tag{B.3}$$

Uma vez que o fluxo dispersivo e o convectivo podem ser expressos por:

$$N_s^D=-D_L\frac{\partial C_s}{\partial x} \tag{B.4}$$

$$N_s^C=u_L C_s \tag{B.5}$$

e ao inserir as equações (B.4) e (B.5) na equação (B.3), termos:

$$D_L\frac{\partial^2 C_s}{\partial x^2}-u_L\frac{\partial C_s}{\partial x}-(1-\varepsilon_r)\rho_p\eta_s r_s=h_L\frac{\partial C_s}{\partial t} \tag{B.6}$$

Realizando procedimento análogo, encontramos as equação dos demais componentes, poliois – P, metanol – M e diois+monoalcois – DA, como seguem.

$$D_L\frac{\partial^2 C_P}{\partial x^2}-u_L\frac{\partial C_P}{\partial x}+(1-\varepsilon_r)\rho_p\eta_P r_P=h_L\frac{\partial C_P}{\partial t} \tag{B.7}$$

$$D_L\frac{\partial^2 C_M}{\partial x^2}-u_L\frac{\partial C_M}{\partial x}+(1-\varepsilon_r)\rho_p\eta_M r_M=h_L\frac{\partial C_M}{\partial t} \tag{B.8}$$

$$D_L\frac{\partial^2 C_{DA}}{\partial x^2}-u_L\frac{\partial C_{DA}}{\partial x}+(1-\varepsilon_r)\rho_p\eta_{DA} r_{DA}=h_L\frac{\partial C_{DA}}{\partial t} \tag{B.9}$$

Sendo as expressões da cinética dadas pelas equações:

$$\begin{aligned}\frac{dC_s}{dt}&=-(\bar{k}_1+\bar{k}_2)C_s\\ \frac{dC_P}{dt}&=\left(\frac{MM_S}{MM_P}\right)\bar{k}_1C_s-(\bar{k}_3+\bar{k}_4)C_P\\ \frac{dC_M}{dt}&=\left(\frac{MM_S}{MM_M}\right)\bar{k}_2C_s+\left(\frac{MM_P}{MM_M}\right)\bar{k}_3C_P\\ \frac{dC_{DA}}{dt}&=\left(\frac{MM_P}{MM_{DA}}\right)\bar{k}_4\rho_P\end{aligned} \tag{B.10}$$

Ao inserir as equações (B.10) nas equações (B.6) a (B.9), chegamos expressão final do modelo dada por:

$$D_L\frac{\partial^2 C_s}{\partial x^2}-u_L\frac{\partial C_s}{\partial x}-(1-\varepsilon_r)\rho_p\eta_A K_A C_s=h_L\frac{\partial C_s}{\partial t} \tag{B.11}$$

$$D_L\frac{\partial^2 C_P}{\partial x^2}-u_L\frac{\partial C_P}{\partial x}+(1-\varepsilon_r)\rho_p\eta_B K_B C_s-(1-\varepsilon_r)\rho_p\eta_C K_C C_P=h_L\frac{\partial C_P}{\partial t} \tag{B.12}$$

$$D_L\frac{\partial^2 C_M}{\partial x^2}-u_L\frac{\partial C_M}{\partial x}+(1-\varepsilon_r)\rho_p\eta_D K_D C_s+(1-\varepsilon_r)\rho_p\eta_E K_E C_P=h_L\frac{\partial C_M}{\partial t} \tag{B.13}$$

$$D_L \frac{\partial^2 C_{DA}}{\partial x^2} - u_L \frac{\partial C_{DA}}{\partial x} + (1-\varepsilon_r)\rho_p \eta_F K_F C_P = h_L \frac{\partial C_{DA}}{\partial t} \tag{B.14}$$

em que as constantes cinéticas modificadas, são dadas por:

$$K_A = (k_1 + k_2)\left(\frac{V_L}{m_c}\right) \qquad K_B = k_1\left(\frac{V_L}{m_c}\right)\left(\frac{PM_S}{PM_P}\right)$$

$$K_C = (k_3 + k_4)\left(\frac{V_L}{m_c}\right) \qquad K_D = k_2\left(\frac{V_L}{m_c}\right)\left(\frac{PM_S}{PM_P}\right) \tag{B.15}$$

$$K_E = k_3\left(\frac{V_L}{m_c}\right)\left(\frac{PM_P}{PM_M}\right) \qquad K_F = k_4\left(\frac{V_L}{m_c}\right)\left(\frac{PM_P}{PM_{DA}}\right)$$

A solução desse modelo consideramos que no início do processo (em t = 0) o reator está completamente vazio ($C_S = C_P = C_M = C_{DA} = 0$), e que o contorno está de acordo coma as condições de Damckwers (1953), ou seja:

Na entrada do reator:

$$C_S|_{x=0^-} = C_S|_{x=0^+} - \frac{D_L}{u_L}\frac{\partial C_S}{\partial x}\bigg|_{x=0^+} \tag{B.16}$$

$$0 = C_P|_{x=0^+} - \frac{D_L}{u_L}\frac{\partial C_P}{\partial x}\bigg|_{x=0^+} \tag{B.17}$$

$$0 = C_M|_{x=0^+} - \frac{D_L}{u_L}\frac{\partial C_M}{\partial x}\bigg|_{x=0^+} \tag{B.18}$$

$$0 = C_{DA}|_{x=0^+} - \frac{D_L}{u_L}\frac{\partial C_{DA}}{\partial x}\bigg|_{x=0^+} \tag{B.19}$$

Na saída do reator:

$$\frac{\partial C_S}{\partial x}\bigg|_{x=L} = \frac{\partial C_P}{\partial x}\bigg|_{x=L} = \frac{\partial C_M}{\partial x}\bigg|_{x=L} = \frac{\partial C_{DA}}{\partial x}\bigg|_{x=L} = 0 \tag{B.20}$$

A representação do conjunto de equações de (B.6) a (B.20) podem ser trabalhadas na forma de números admencionais Damkohler e Peclet. Para elas adquiram esse formato, são feitas as seguintes considerações:

$$\psi_i = \frac{C_i}{C_{S0}} \qquad \partial C_i = C_{S0}\partial\psi_i \qquad \partial^2 C_i = C_{S0}\partial^2\psi_i \tag{B.21}$$

$$z = \frac{x}{L} \qquad \partial x = L\partial z \qquad \partial^2 x = L^2\partial z^2 \tag{B.22}$$

$$\theta = \frac{t}{\tau} \qquad \partial t = \tau\partial\theta \tag{B.23}$$

Desse modo, substituindo os termos das equações (B.21) a (B.23) nas equações (B.11) a (B.14) e (B.16) a (B.20), temos a forma adimencinalizada do modelo:

I – em relação ao componente “S”

$$\frac{1}{Pe}\frac{\partial^2\psi_s}{\partial z^2}-\frac{\partial\psi_s}{\partial z}-Da_A\psi_s=h_L\frac{\partial\psi_s}{\partial\theta} \tag{B.24}$$

Onde:

$$Pe=\frac{u_L.L}{D_L} \qquad Da_A=\tau(1-\varepsilon).\rho_{cat}.\eta.K_A \qquad K_A=(k_1+k_2)\left(\frac{V_L}{m_c}\right)$$

II – em relação ao componente “P”

$$\frac{1}{Pe}\frac{\partial^2\psi_P}{\partial z^2}-\frac{\partial\psi_P}{\partial z}+Da_B\psi_s-Da_C\psi_P=h_L\frac{\partial\psi_P}{\partial\theta} \tag{B.25}$$

Onde:

$$Da_B=\tau(1-\varepsilon).\rho_{cat}.\eta.K_B \qquad K_B=k_1\left(\frac{V_L}{m_c}\right)\left(\frac{PM_S}{PM_P}\right)$$

$$Da_C=\tau(1-\varepsilon).\rho_{cat}.\eta.K_C \qquad K_C=(k_3+k_4)\left(\frac{V_L}{m_c}\right)$$

III – em relação ao componente “M”

$$\frac{1}{Pe}\frac{\partial^2\psi_M}{\partial z^2}-\frac{\partial\psi_M}{\partial z}+Da_D\psi_s+Da_E\psi_P=h_L\frac{\partial\psi_M}{\partial\theta} \tag{B.26}$$

Onde:

$$Da_D=\tau(1-\varepsilon).\rho_{cat}.\eta.K_D \qquad K_D=k_2\left(\frac{V_L}{m_c}\right)\left(\frac{PM_S}{PM_P}\right)$$

$$Da_E=\tau(1-\varepsilon).\rho_{cat}.\eta.K_E \qquad K_E=k_3\left(\frac{V_L}{m_c}\right)\left(\frac{PM_P}{PM_M}\right)$$

IV – em relação ao componente “DA”

$$\frac{1}{Pe}\frac{\partial^2\psi_{DA}}{\partial z^2}-\frac{\partial\psi_{DA}}{\partial z}+Da_F\psi_P=h_L\frac{\partial\psi_{DA}}{\partial\theta} \tag{B.27}$$

Em que:

$$Da_F=\tau(1-\varepsilon).\rho_{cat}.\eta.K_F \qquad K_F=k_4\left(\frac{V_L}{m_c}\right)\left(\frac{PM_P}{PM_{DA}}\right)$$

Condições de contorno adimensionalizada na entrada do reator:

$$\begin{aligned}1&=\psi_S-\frac{1}{Pe}\frac{\partial\psi_S}{\partial z}\\0&=\psi_P-\frac{1}{Pe}\frac{\partial\psi_P}{\partial z}\\0&=\psi_M-\frac{1}{Pe}\frac{\partial\psi_M}{\partial z}\\0&=\psi_{DA}-\frac{1}{Pe}\frac{\partial\psi_{DA}}{\partial z}\end{aligned} \tag{B.28}$$

Condições de contorno adimensionalizada no final do reator:

$$\left.\frac{\partial \psi_S}{\partial z}\right|_{z=1} = \left.\frac{\partial \psi_P}{\partial z}\right|_{z=1} = \left.\frac{\partial \psi_M}{\partial z}\right|_{z=1} = \left.\frac{\partial \psi_{DA}}{\partial z}\right|_{z=1} = 0 \qquad \text{(B.29)}$$

APÊNDICE C - CÁLCULO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO MÉDIA PARA OS COMPONENTES DA REAÇÃO DE HIDROGENÓLISE CATALÍTICA DE SACARÍDEOS

Tabela 17 Planilha de cálculos para determinação da energia de ativação média da hidogenólise de sacarídeos.

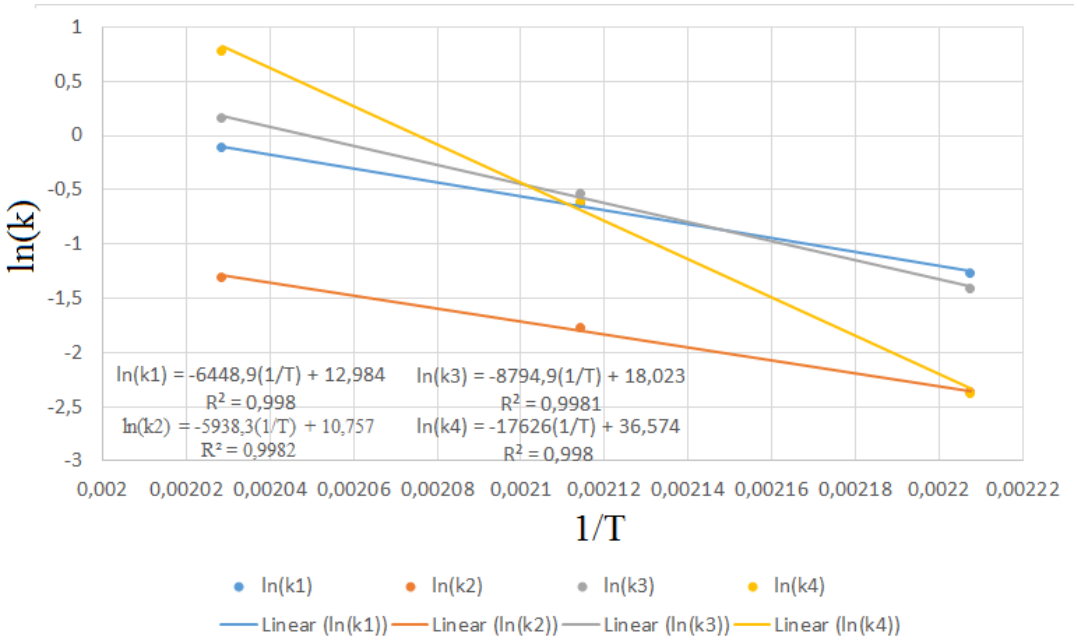
T(K)	k_1	k_2	k_3	k_4	1/T	$\ln(k_1)$	$\ln(k_2)$	$\ln(k_3)$	$\ln(k_4)$
453	0,282	0,094	0,244	0,093	0,002208	-1,26585	-2,36446	-1,41059	-2,37516
473	0,538	0,17	0,588	0,544	0,002114	-0,6199	-1,77196	-0,53103	-0,60881
493	0,894	0,272	1,177	2,178	0,002028	-0,11205	-1,30195	0,162969	0,778407

$\ln(k_{1o})$	$\ln(k_{2o})$	$\ln(k_{3o})$	$\ln(k_{4o})$	k_{1o} (h^{-1})	k_{2o} (h^{-1})	k_{3o} (h^{-1})	k_{4o} (h^{-1})
12,984	10,757	18,023	36,574	435391,1	46957,58	67187649	7,65E+15

Ea_1/R (K)	Ea_2/R (K)	Ea_3/R (K)	Ea_4/R (K)
6448,9	5938,3	8794,9	17626,0

Fonte: O autor (2021)

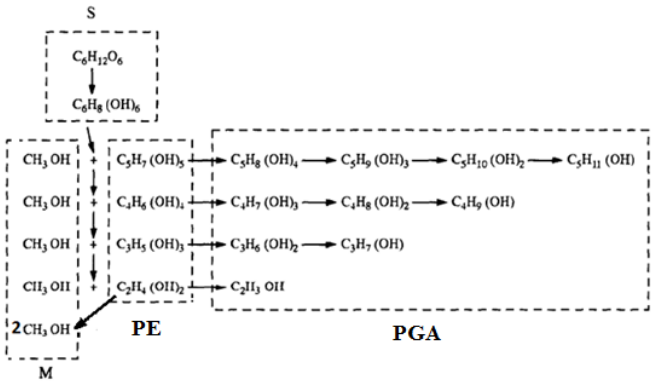
Figura 34 - Representação gráfica de ln(k) versus (1/T) para de terminação da energia de ativação



Fonte: O autor (2021)

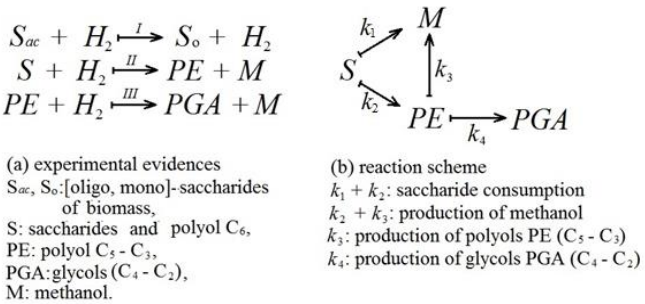
ANEXO A ´- CINÉTICA EXPERIMENTAL E MODELO REPRESENTATIVO

Figura 35 - Mecanismo de hidrogenólise catalítica de sacarídeos. S – sacarídeos; M – metanol; PE – conjunto de C_5 a C_2 derivados da quebra da ligação C-C; PGA – conjunto de C_5 a C_2 derivados da quebra de ligação C-O



Fonte: adaptado de Abreu et al. (1995).

Figura 36 – Esquema reacional da hidrogenólise catalítica de sacarídeos. (a) etapas I, II, III, (b) etapas II, III



Fonte: Abreu et al. (1995).

Equações da cinética de reação de acordo com o mecanismo proposto por Abreu et al. (1995).

$$r_s = -(k_1 + k_2)C_s \quad \text{(i)}$$

$$r_{PE} = k_1 C_s - (k_3 + k_4)C_{PE} \quad \text{(ii)}$$

$$r_M = k_2 C_s + k_3 C_{PE} \quad \text{(iii)}$$

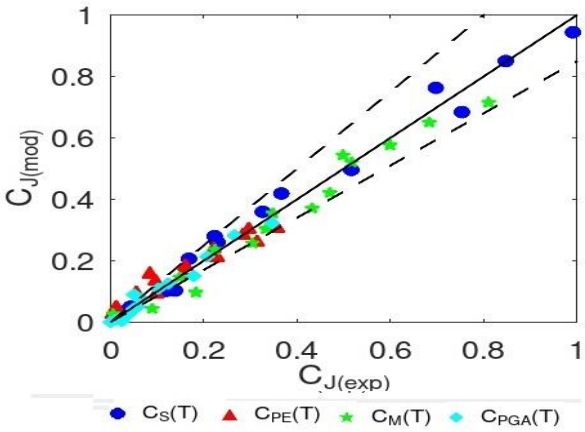
$$r_{PGA} = k_4 C_{PE} \quad \text{(iv)}$$

Tabela 18 - Fração mássica dos reagentes e produtos da hidrogenólise de sacarídeos em reator de leito lama. Condições: cat. Ru (1.0 % massa)/carbono ativado (d_p = 200x10^{-6} m), 50,0 bar. Efeito da temperatura.

tempo (h)-453 K	Metanol	dióis+álcoois	Polióis	Sacarídeos
t_0 = 0,18 h	0,028	0	0,008	0,991
t_0+1	0,842	0,032	0,166	0,753
t_0+2	1,274	0,080	0,437	0,516
t_0+3	1,894	0,116	0,562	0,326
t_0+4	1,979	0,134	0,706	0,229
tempo (h)-473 K	Metanol	dióis+alcoois	Polióis	sacarídeos
t_0 = 0,23 h	0,506	0,020	0,109	0,847
t_0+1	1,729	0,207	0,451	0,366
t_0+2	2,673	0,420	0,307	0,168
t_0+3	2,940	0,539	0,194	0,119
t_0+4	3,407	0,701	0,024	0,043
tempo (h)-493 K	Metanol	dióis+álcoois	Polióis	Sacarídeos
t_0 = 0,27 h	1,041	0,049	0,190	0,697
t_0+1	2,457	0,099	0,586	0,223
t_0+2	2,832	0,101	0,621	0,138
t_0+3	3,885	0,251	0,317	0,033
t_0+4	4,607	0,361	--	0,012

Fonte: Abreu et al. (1995)

Figura 37 - Paridade das concentrações calculadas e experimentais dos componentes da hidrogenólise. Efeito da temperatura. Condições: Ru (1,0% em peso) / carvão ativado, 50,0 bar, 453 K, 473 K.



Fonte: Abreu et al. (1995)

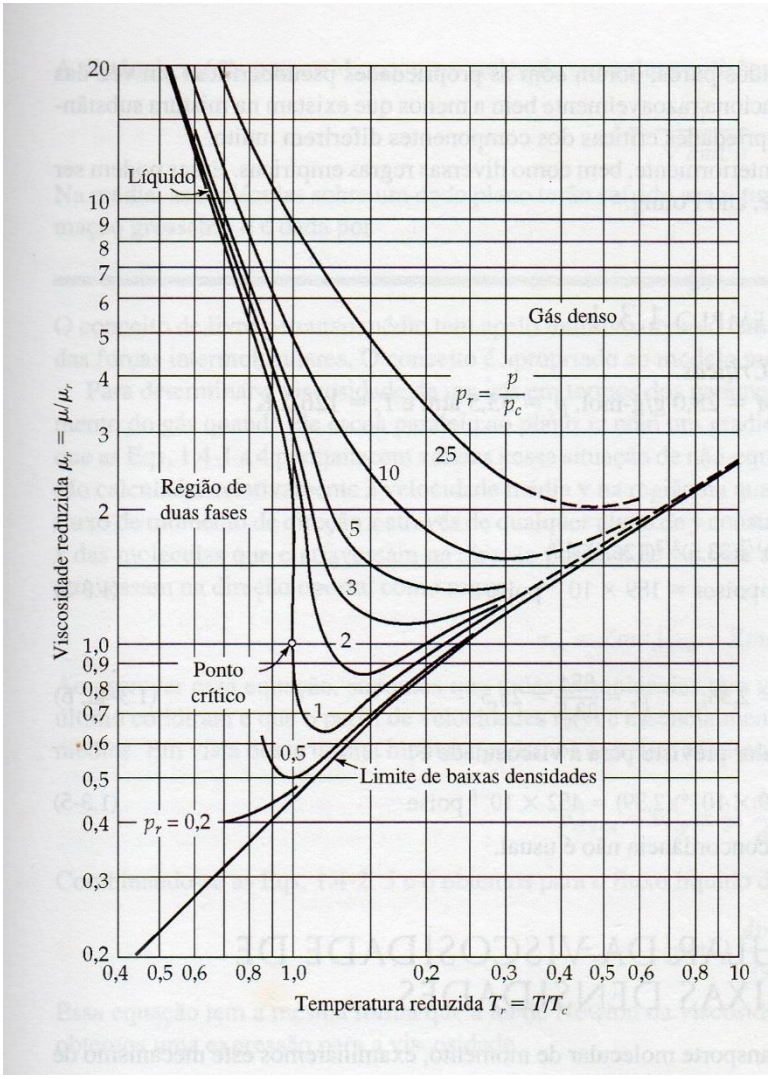
Tabela 19 - Constantes de velocidade da hidrogenólise de sacarídeos Efeito da temperatura
Condições: Ru (1.0 % massa)/carbono ativado (dp = 200x10^{-3} m), 50,0 bar.

T(K)	$k_1(h^{-1})$	$k_2(h^{-1})$	$k_3(h^{-1})$	$k_4(h^{-1})$
453	0,282	0,094	0,244	0,093
473	0,538	0,170	0,588	0,544
493	0,894	0,272	1,177	2,178

Fonte: Abreu et al., (1995)

ANEXO B - DIAGRAMA DA VISCOSIDADE REDUZIDA, COMO FUNÇÃO DA TEMPERATURA E PRESSÃO REDUZIDA

Figura 38 viscosidade reduzida, como função da temperatura e pressão reduzida.



Fonte: Bird (2004).