

CENTRO UNIVERSITÁRIO FEI
LUCAS RODRIGUES CONCA

**ACOPLAMENTO DA DESOXIGENAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS COM A
REFORMA DE GLICEROL EM REATOR MULTIFUNCIONAL**

São Bernardo do Campo

2023

LUCAS RODRIGUES CONCA

**ACOPLAMENTO DA DESOXIGENAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS COM A
REFORMA DE GLICEROL EM REATOR MULTIFUNCIONAL**

Dissertação de Mestrado apresentado ao Centro
Universitário FEI, como parte dos requisitos
necessários para obtenção do título de Mestre
em Engenharia Química. Orientado pelo Prof.
Luís Fernando Novazzi.

São Bernardo do Campo

2023

Rodrigues Conca, Lucas.

ACOPLAMENTO DA DESOXIGENAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS
COM A REFORMA DE GLICEROL EM REATOR
MULTIFUNCIONAL / Lucas Rodrigues Conca. São Bernardo do Campo,
2023.

80 p. : il.

Dissertação - Centro Universitário FEI.

Orientador: Prof. Dr. Luís Fernando Novazzi.

1. Acoplamento térmico. 2. Reator Multifuncional. 3. Desoxigenação
de óleo vegetal. 4. Reforma aquosa do glicerol. 5. Otimização. I.
Novazzi, Luís Fernando, orient. II. Título.

Aluno(a): Lucas Rodrigues Conca

Matrícula: 420107-5

Título do Trabalho: Acoplamento da desoxigenação de óleos vegetais com a reforma de glicerol em reator multifuncional

Área de Concentração: Engenharia Química

Orientador(a): Prof. Dr. Luís Fernando Novazzi

Data da realização da defesa: 28/02/2023

ORIGINAL ASSINADA

Avaliação da Banca Examinadora:

A Banca Examinadora considerou a dissertação aprovada, sugerindo correções e alterações para sua melhoria.

A Banca Julgadora acima-assinada atribuiu ao aluno o seguinte resultado:

APROVADO ☒

REPROVADO ☐

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Luís Fernando Novazzi

Prof. Dr. Galo Antonio Carrillo Le Roux

Prof. Dr. Gerhard Ett

Aprovação do Coordenador do Programa de Pós-graduação

Prof. Dr. Ricardo Belchior Torres

Dedico este trabalho aos meus pais, Marco Antônio Conca e Rita de Cássia Bolsoni, minha irmã Livia Rodrigues Conca e a minha companheira Andressa Tardim Cruz pelo apoio incondicional durante toda minha jornada.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador Luís Fernando Novazzi por todo o suporte durante a concepção e execução do trabalho, sua dedicação e disponibilidade para ajudar, foram essenciais para minha formação e para o resultado apresentado.

A toda a minha família e amigos pelo suporte durante todas as importantes etapas da minha vida

Ao Centro Universitário FEI, por toda infraestrutura e disponibilidade de recursos essenciais no desenvolvimento deste trabalho.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão de bolsa de estudos.

“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê.” (Arthur Schopenhauer)

RESUMO

Um dos equipamentos estudados na intensificação de processos é o reator multifuncional. Nele, é possível acoplar em um único equipamento uma reação exotérmica, que cede calor, e uma endotérmica, reação que recebe energia, reduzindo ou eventualmente dispensando a necessidade de utilidades. Neste trabalho foram estudadas as reações de desoxigenação de óleos vegetais, de caráter exotérmico, e a reforma do glicerol em fase aquosa, de caráter endotérmico. Ambas as reações individualmente são capazes de produzir combustíveis renováveis, que devem ocupar cada vez mais espaço na matriz energética brasileira e mundial. No caso da desoxigenação, a produção de um biodiesel de alta qualidade pode permitir um aumento da sua composição no diesel comercializado. Já a reação de reforma do glicerol permite a produção do hidrogênio, que pode ser consumido como combustível diretamente em células a combustível e também ser usado como matéria prima na reação de desoxigenação, além de utilizar o glicerol, que é um subproduto excedente no mercado nacional e internacional. O estudo foi realizado por meio da simulação do reator multifuncional, considerando os balanços materiais e de energia. A cinética de cada um dos meios reacionais foi tomada da literatura. As equações diferenciais ordinárias resultantes dos balanços foram resolvidas com o *software* Matlab. Foram simuladas diferentes condições operacionais, considerando um reator duplo tubo em escoamento co-corrente. Fez-se também uma análise para a compatibilização dos dois meios reacionais e, definindo-se uma função objetivo de natureza econômica, foi realizada a otimização das condições de projeto e de operação. A partir desta análise, foi possível obter altas conversões tanto no meio endotérmico quanto no exotérmico, acima de 95%. Os resultados da otimização demonstraram que existe a possibilidade de se aumentar em mais de 2,7 vezes o lucro potencial da operação.

Palavras-chave: Acoplamento térmico. Reator multifuncional. Desoxigenação de óleo vegetal. Reforma aquosa de glicerol. Otimização.

ABSTRACT

One of the equipment studied in process intensification is the multifunctional reactor. In it, it is possible to couple in a single piece of equipment an exothermic reaction, which gives off heat, and an endothermic reaction, which receives energy, reducing or eventually eliminating the need for utilities. In this work, the exothermic deoxygenation reactions of vegetable oils and the endothermic reform of glycerol in aqueous phase were studied. Both reactions individually can produce renewable fuels, which should occupy more and more space in the Brazilian and world energy matrix. In the case of deoxygenation, the production of a high-quality biodiesel can allow an increase in its composition in commercialized diesel. The glycerol reforming reaction allows the production of hydrogen, which can be consumed as fuel directly in fuel cells and be used as raw material in the deoxygenation reaction, in addition to using glycerol, which is by-product of biodiesel production with surplus in the domestic and international market. The study was carried out through the simulation of the multifunctional reactor, considering the material and energy balances. The kinetics of each reaction medium was taken from the literature. The ordinary differential equations resulting from the balances were solved using Matlab software. Different operational conditions were simulated considering a double-tube reactor in parallel flow. An analysis was also made to make the reactions compatible for coupling and, by defining an objective function of an economic nature, the design and operating conditions were optimized. From this analysis, it was possible to obtain high conversions both in endothermic and exothermic environments, above 95%. The optimization results showed that there is the possibility of increasing the potential profit of the operation by more than 2.7 times.

Keywords: Thermal coupling. Multifunctional reactor. Vegetable oil deoxygenation. Aqueous Glycerol Reform. Optimization.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Número de artigos publicado sobre o tema intensificação de processos por ano.....	11
Figura 2 - Produção anual de glicerol e biodiesel no Brasil	13
Figura 3 - Artigos publicados por ano por assunto.....	18
Figura 4 - Representação esquemática de um reator casco tubo de leito fixo	21
Figura 5 - Representação esquemática de um reator de leito fluidizado	22
Figura 6 - Representação esquemática do reator misto de membrana	23
Figura 7 - Representação esquemática de: A) Acoplamento direto simultâneo, B) Acoplamento direto sequencial	24
Figura 8 - Operação em a) co-corrente e em b) contracorrente	25
Figura 9 - Reações associadas à desoxigenação	26
Figura 10 - Cadeia de reações de desoxigenação da triestearina e tripalmitina	27
Figura 11 - Variação na concentração dos produtos pela temperatura de reação.....	30
Figura 12 - Variação da concentração dos produtos pela pressão da reação	31
Figura 13 - (A) conversão do glicerol e (B) Seletividade do hidrogênio ao longo do tempo de reação.....	34
Figura 14 - Produção em porcentagem de hidrogênio para cada condição de operação	35
Figura 15 - Produção de gases para diferentes pressões de operação	36
Figura 16 - Esquema reacional da desoxigenação	38
Figura 17 - Componentes de maior concentração na desoxigenação	40
Figura 18 - Componentes de menor concentração na desoxigenação	41
Figura 19 - Representação esquemática do reator proposto	43
Figura 20 - Esquema reacional da desoxigenação	52
Figura 21 – Cinética do ácido esteárico	53
Figura 22 – Cinética do ácido palmítico.....	54
Figura 23 - Perfil de Temperatura do caso base	56
Figura 24 - Conversão dos principais reagentes do caso base.....	57
Figura 25 - Variação Coeficiente global de troca térmica pela vazão mássica exotérmica	58
Figura 26 - Perfis de conversão para w_{exo} de $9,50 \cdot 10^{-4}$ kg/s.....	59
Figura 27 - Coeficiente global de troca térmica em função de R_w e RAc	60
Figura 28 - Conversão reação exotérmica em função R_w e RAc	60
Figura 29 - Perfil de temperatura com $R_w = 50$ e (a) $RAc = 1,75$ (b) $RAc = 3$ (c) $RAc = 5$	61

Figura 30 - Conversão das reações com Rw em 50 e (a) $RAc = 1,75$ (b) $RAc = 3$ (c) $RAc = 5$	61
Figura 31 - Conversão da Reação Endotérmica em função de Rw e RAc	62
Figura 32 - Análise de área de interesse na conversão da reação exotérmica	63
Figura 33 - Efeito do percentual de solvente e pressão na conversão da reação exotérmica	64
Figura 34 - Conversão dos reagentes iniciais	65
Figura 35 - Perfil de Temperatura das reações	65
Figura 36 - Efeito das vazões mássicas no coeficiente global de troca térmica	66
Figura 37 - Conversão do meio endotérmico em diferentes níveis de RAc	67
Figura 38 - Conversão da reação exotérmica para diferentes RAc	68
Figura 39 - Sensibilidade da conversão exotérmica após mudanças nas condições operacionais	69
Figura 40 - Sensibilidade da conversão endotérmica após mudanças nas condições operacionais	69
Figura 41 - Perfil de temperatura do acoplamento	70
Figura 42 - Vazões molares dos principais componentes exotérmicos	71
Figura 43 - Vazão molar dos principais componentes endotérmicos	71
Figura 44 – Conversão pós otimização	72
Figura 45 - Perfil de temperatura do reator pós otimização	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Definições do conceito de intensificação de processos	15
Tabela 2 - Aplicações de intensificação de processos	16
Tabela 3 – Operações unitárias integradas ao reator funcional e exemplos	17
Tabela 4 - Reatores de troca de calor e propriedades características	19
Tabela 5 - Composição em porcentagem mássica de ácido graxo por óleo	28
Tabela 6 - Composição em porcentagem mássica de ácido graxo por tecido animal	28
Tabela 7- Vantagens e desvantagens de cada matéria prima.....	29
Tabela 8 - Porcentagem mássica de cada tipo de produto por catalisador	32
Tabela 9 - Principais reações da reforma aquosa do glicerol	33
Tabela 10 - Diferentes catalisadores e condições operacionais para a reforma do glicerol	33
Tabela 11- Impacto da mudança de catalisador na reação de reforma do glicerol.....	35
Tabela 12 - Composição e produção total dos gases para diferentes pressões de operação	36
Tabela 13 - Reações de desoxigenação de óleos	39
Tabela 14 - Concentrações iniciais de cada componente no ajuste cinético	42
Tabela 15 - Reação e constante cinética da reação endotérmica	43
Tabela 16 – Geometria do reator proposto	44
Tabela 17 - Condições de operação do sistema acoplado	47
Tabela 18 - Calores específicos	47
Tabela 19 - Limites de varredura das principais variáveis	49
Tabela 20 - Preços de mercado dos componentes da reação	51
Tabela 21- Constantes cinéticas das reações ajustadas	52
Tabela 22 - R^2 por componente	55
Tabela 23 – Vazões mássicas e parâmetros de troca térmica dos dois meios no caso base	56
Tabela 24 - Condições de operação pós primeiro conjunto de análises	64
Tabela 25 - Condições de operação pós compatibilização das reações.....	70
Tabela 26 - Condições de operação otimizadas.....	72

LISTA DE VARIÁVEIS

a	Área por unidade de volume	m^{-1}
A	Área	m^2
C	Concentração	mol/m^3
C_p	Calor específico	$\text{J}/\text{mol}\cdot\text{K}$
D	Diâmetro	m
F	Vazão molar	mol/s
H	Entalpia	J/mol
h	Coeficiente de película	$\text{W}/\text{m}^2\cdot\text{K}$
k_m	Condutividade térmica	$\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$
L	Comprimento	m
P	Pressão total	Pa
P_j	Pressão parcial do componente j	Pa
ri	Velocidade de reação da reação i	$\text{mol}/\text{m}^3\cdot\text{s}$
R	Constante universal dos gases	$\text{J}/\text{mol}\cdot\text{K}$
t	Tempo	s
T	Temperatura	K
U	Coeficiente global de troca térmica	$\text{W}/\text{m}^2\cdot\text{K}$
V	Volume	m^3
v_o	Vazão volumétrica	m^3/s
W	Massa de catalisador	kg
w_o	Vazão mássica	kg/s
R_w	Razão mássica	
R_{Ac}	Razão entre área da seção transversal exotérmica e endotérmica	
ρ_{ap}	Densidade aparente do leito endotérmico	kg/m^3
v_s	Fluxo mássico	$\text{kg}/\text{m}^2\cdot\text{s}$
d_p	Diâmetro da partícula de catalisador	m
μ_g	Viscosidade	$\text{Pa}\cdot\text{s}$

LISTA DE SÍMBOLOS

<i>TS</i>	Triestearina
<i>TP</i>	Tripalmitina
<i>SA</i>	Ácido esteárico
<i>PA</i>	Ácido palmítico
<i>PD</i>	Pentadecano
<i>HPD</i>	Heptadecano
<i>HXD</i>	Hexadecano
<i>ODL</i>	Octadenol
<i>HDL</i>	Hexadecanol
<i>OD</i>	Octadecano
<i>EDO</i>	Equação diferencial ordinária
<i>HDC</i>	Hidrodescarbonilação
<i>HDO</i>	Hidrodesoxigenação
R^2	Coefficiente de determinação

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	Objetivos	14
2.1	GERAL.....	14
2.2	ESPECIFICOS	14
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
3.1	INTENSIFICAÇÃO DE PROCESSOS	14
3.2	REATORES MULTIFUNCIONAIS	17
3.3	ACOPLAMENTO TÉRMICO.....	18
3.3.1	Reator casco tubos	19
3.3.2	Reator de leito fixo ou fluidizado	20
3.3.3	Reator de membrana.....	22
3.3.4	Métodos de Acoplamento térmico.....	23
3.3.4.1	<i>Acoplamento direto.....</i>	23
3.3.4.2	<i>Acoplamento regenerativo.....</i>	24
3.3.4.3	<i>Acoplamento recuperativo.....</i>	24
3.4	DESOXIGENAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS E GORDURAS	25
3.5	REFORMA DO GLICEROL	32
3.6	ACOPLAMENTO DA REFORMA DO GLICEROL E DA DESOXIGENAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS.....	37
4	METODOLOGIA	38
4.1	LEIS DE VELOCIDADE	38
4.1.1	Reação de Desoxigenação.....	38
4.1.1.1	<i>Ajuste do modelo cinético</i>	40
4.1.2	Reação de Reforma do Glicerol.....	42
4.2	MODELAGEM MATEMÁTICA.....	43
4.3	PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS	47
4.4	COMPATIBILIZAÇÃO DAS REAÇÕES	48
4.5	OTIMIZAÇÃO.....	50
5	RESULTADOS.....	51

5.1	AJUSTE DO MODELO CINÉTICO DA REAÇÃO DE DESOXIGENAÇÃO ...	51
5.2	CASO BASE	55
5.3	COMPATIBILIZAÇÃO DAS REAÇÕES	58
5.4	OTIMIZAÇÃO.....	72
6	CONCLUSÃO	75
7	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS.....	76
8	REFERÊNCIAS	77

1 INTRODUÇÃO

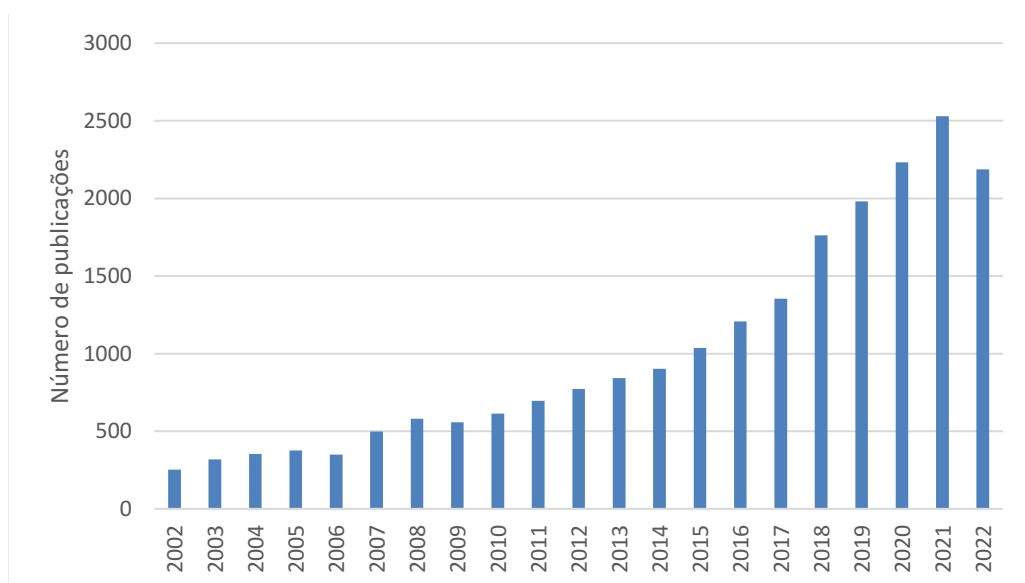
As intensas mudanças climáticas dos últimos anos vêm ampliando o debate de consumo de energia em escala local e mundial. A indústria química, como uma das mais importantes indústrias de base, é responsável por grande parte do consumo energético do mundo e precisa então repensar seus processos, tendo como objetivo melhorar a sua eficiência energética e seu impacto ambiental, sem perder qualidade dos seus produtos.

Em paralelo às questões ambientais e de energia, tem-se um mundo completamente globalizado, que pressiona as margens dos negócios e impulsiona as companhias em direção a novas tecnologias que possam diminuir custos e otimizar processos antes já consolidados.

Esses dois pilares podem ser perfeitamente englobados dentro do conceito de intensificação de processos, definido por Stankiewicz & Moulijn (2000). Esse conceito envolve melhorias na fabricação e processamento de produtos químicos, que visam diminuir substancialmente o volume do equipamento, o consumo de energia ou a formação de resíduos, o que leva, em última análise, a tecnologias mais baratas, seguras e sustentáveis.

A Figura 1 indica o número de artigos científicos ligados ao conceito de intensificação de processos, obtido a partir da pesquisa do termo “*process intensification*” na base de dados Web of Science. Pode-se notar um crescimento razoável de interesse sobre o assunto nos últimos anos. Entre os anos de 2020 até 2022 houve uma pequena queda provavelmente devido às restrições impostas pela pandemia de Covid-19.

Figura 1- Número de artigos publicado sobre o tema intensificação de processos por ano



Fonte: Elaborado conforme dados da base Web of Science consultada em Jan/2023.

Neste trabalho aborda-se a integração energética, que é um dos componentes da intensificação de processos. Trata-se aqui, mais especificamente, do acoplamento térmico de um conjunto de reações compostas por um sistema reacional exotérmico que supre a energia necessária de um sistema reacional endotérmico. O contexto de cada um desses meios reacionais é brevemente apresentado a seguir.

A escassez de petróleo, aliada a seus preços crescentes e seu grande impacto ambiental, levam à busca de fontes renováveis para atender a demanda mundial por combustível. Um quinto do total do petróleo produzido é consumido pelo setor de transportes, incluindo o transporte terrestre e aéreo. Com o intuito de se ter maior sustentabilidade, uma das alternativas que podem ser utilizadas é o biodiesel, um biocombustível derivado de fontes renováveis (MOHAMMAD et al., 2013).

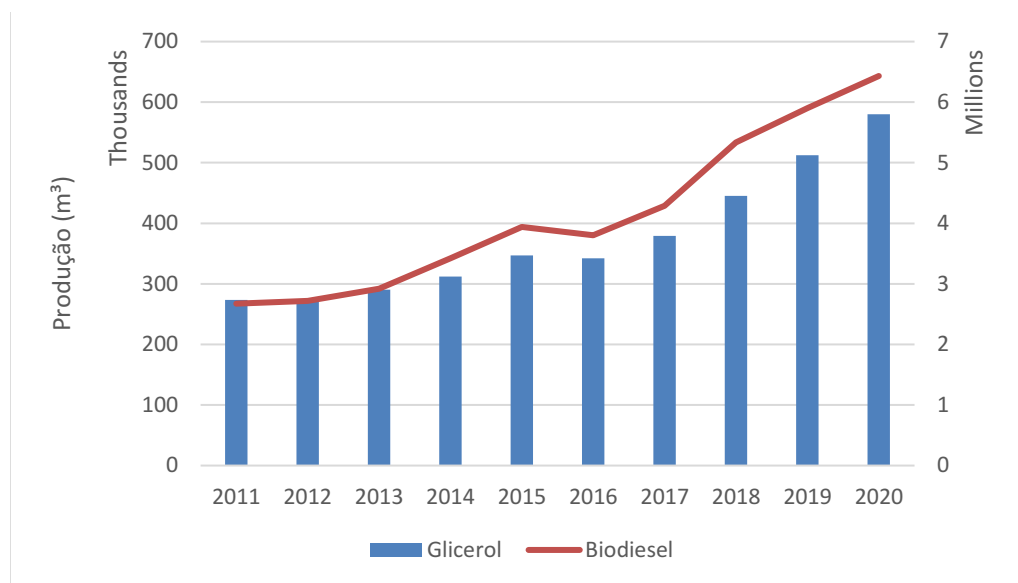
Por mais que a produção de biodiesel no Brasil e no mundo já esteja bastante consolidada, existem limitações ao uso desse biocombustível. O aumento da parcela de biodiesel no diesel de petróleo pode levar a diversos problemas mecânicos nos motores em que são utilizados. Dentre eles, pode-se citar: o congelamento do combustível; a formação de borras em motores; paradas repentinas de caminhões; entupimentos de filtros; deterioração precoce de peças metálicas de motores dos setores agrícola e de transporte; mau funcionamento de geradores movidos a diesel (CONFEDERAÇÃO NACIONAL DO TRANSPORTE, 2021).

Sendo assim, uma alternativa que vem se apresentando nos últimos anos é a produção do diesel verde, a partir do hidrotratamento de óleos, o que vem do Inglês HVO (*hydrotreated vegetable oil*). Esses óleos podem ser de origem vegetal, como a própria sigla menciona, como óleo de soja e de palma ou de origem animal, como aqueles provenientes da gordura do porco ou do boi. Ao contrário do biodiesel convencional, o HVO possui propriedades de escoamento e combustão mais próximas do diesel advindo do petróleo, o que poderia permitir o seu uso em maior escala do que o biodiesel convencional.

Como para a reação de desoxigenação dos óleos vegetais e gorduras é necessária a utilização de hidrogênio, é importante que se tenha em mente a necessidade de sua produção em território nacional. Existem diversas opções para a geração de hidrogênio, como por exemplo, a eletrólise da água. A reforma do glicerol também é outra opção para a obtenção de hidrogênio e aqui vale destacar o interesse estratégico dessa rota para o país. O glicerol é o principal subproduto da geração do biodiesel, com uma produção média de aproximadamente 1 kg para cada 9 kg de biodiesel produzido (DASARI et al., 2005).

Ano a ano, a produção nacional de biodiesel aumenta, induzida pelo Programa Nacional de Produção do Biodiesel (PNPB) e pela Lei nº. 11.097, que definiu percentuais anuais a serem cumpridos de adição de biodiesel ao óleo diesel, chegando-se em 2021 a obrigatoriedade de 13% do biodiesel na composição do diesel comercializado. A figura 2 ilustra o aumento do biodiesel produzido e, conseqüentemente, o aumento também da produção de glicerol no Brasil, exceto para o ano de 2016 onde a retração na economia levou a um menor consumo e consequente produção de biodiesel (ANP, 2021).

Figura 2 - Produção anual de glicerol e biodiesel no Brasil



Fonte: Autor “adaptado de” ANP, 2021.

O aumento da oferta de glicerol no mercado não é acompanhado pelo aumento da demanda, o que gera a desvalorização do produto no mercado nacional. Esta desvalorização e a falta de planejamento em relação ao destino deste glicerol constituem uma problemática importante no país, que pode gerar, em último grau, descarte irregular e problemas ambientais (Novi et al., 2018).

A utilização do glicerol como matéria prima na produção de hidrogênio, conforme estudado por Nayernia, Kazemeini e Larimi (2019) através de uma reforma em fase líquida, pode ajudar a encontrar um destino viável e interessante ao excedente de produção do glicerol. Portanto, nesse contexto, pretende-se nesse trabalho estudar o acoplamento térmico das reações de desoxigenação de óleos vegetais, de natureza exotérmica, com a reforma de glicerol, que apresenta características endotérmicas. Desse modo, uma reação é energeticamente sustentada

pela outra e o hidrogênio, matéria-prima chave para a desoxigenação, é gerado por meio da reforma do glicerol.

2 OBJETIVOS

São especificados a seguir o objetivo geral e os específicos desse trabalho.

2.1 GERAL

Estudo da viabilidade operacional e econômica do acoplamento das reações de desoxigenação de óleos vegetais com a reforma de glicerol em reator multifuncional.

2.2 ESPECIFICOS

- a) Modelagem matemática de um reator multifuncional em regime permanente;
- b) Estabelecer as condições operacionais necessárias para o acoplamento considerando 3 pontos:
 - I. Conversão dos reagentes de pelo menos 60%.
 - II. Coeficiente global de troca térmica acima de 30 W/m².K.
 - III. Ambas as reações ocorrerem ao longo de pelo menos 50% do comprimento do reator.
- c) Otimizar as condições acima de modo a obter maior retorno econômico do acoplamento.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta seção tem por objetivo discutir as duas reações apresentadas, com base na literatura, servindo como fundamento para o que será desenvolvido na metodologia e resultados.

3.1 INTENSIFICAÇÃO DE PROCESSOS

A intensificação de processos, segundo Yuhetian et al. (2018), é a abordagem que busca reduzir o consumo de energia e o custo operacionais dos processos químicos, utilizando a sinergia entre fenômenos multifuncionais em diferentes escalas temporais e espaciais, aumentando as taxas de transferência de massa, calor e momento.

Essa ideia foi iniciada pela Imperial Chemical Industries (ICI), no final dos anos 1970, quando o objetivo principal era reduzir o custo de capital de um sistema de produção (DAUTZENBERG *et al.*, 2021) passando por inúmeras outras definições importantes. Na

Tabela 1 se faz uma revisão de diferentes trabalhos publicados em literatura e sobre como cada um deles definiu a intensificação de processos.

Tabela 1 - Definições do conceito de intensificação de processos

Referência	Definição
Ramshaw (1983)	Conceber uma planta compacta que reduza o principal equipamento da planta e os custos de instalação.
Stankiewicz & Moulijn (2000)	Melhorias drásticas na fabricação e processamento de produtos químicos; Diminuição substancial do volume do equipamento, do consumo de energia ou da formação de resíduos; Busca de tecnologias mais baratas, seguras e sustentáveis.
Arizmendi-Sanchez & Sharratt (2008)	Integração sinérgica de tarefas de processo e acoplamento de fenômenos; Intensificação direcionada dos processos de transporte.
Becht et al (2009)	Sustentar a lucratividade mesmo na presença de incertezas crescentes.
Lutze et al. (2010)	Adicionar / aprimorar fenômenos em um processo por meio da integração de operações, funções, fenômenos ou, alternativamente, por meio do aprimoramento direcionado de fenômenos em uma operação.
Ponce-Ortega et al. (2012)	Tamanho de equipamento menor para uma determinada taxa de transferência; Maior rendimento para um determinado tamanho de equipamento ou um determinado processo; Menos estoque para processamento de um determinado material para a mesma vazão; Menos uso de utilidades e matéria-prima para um determinado rendimento; Desempenho superior para um determinado tamanho de unidade.

Fonte: Autor “adaptado de” Yuhetian et al., 2018.

Conforme sugerido por Stankiewicz (2020), pode-se dividir a intensificação de processos em duas grandes áreas de estudo, envolvendo equipamentos e métodos. Pode haver intersecção entre as duas áreas para se obter os melhores resultados possíveis, dado que novos

equipamentos podem exigir novos métodos da mesma maneira que novos métodos podem exigir novos equipamentos. A Tabela 2 apresenta a divisão proposta e alguns exemplos de aplicação de intensificação de processos. Pode-se ainda dividir essas aplicações tendo-se em vista a presença ou não de reação de química.

Tabela 2 - Aplicações de intensificação de processos

Área	Subárea	Exemplos
Equipamentos	Reações químicas	Reator de disco giratório
		Reatores Monolíticos
		Micro reatores
		Reatores de troca térmica
	Sem reação química	Misturadores estáticos
		Trocadores de calor compactos
		Trocadores de calor de microcanais
Misturadores de rotor / estrator		
Métodos	Reatores multifuncionais	Reatores de fluxo reverso
		Destilação reativa
		Extração reativa
		Cristalização reativa
		Células combustíveis
	Separadores híbridos	Absorção por Membrana
		Destilação de membrana
		Destilação Adsortiva
	Fontes de energia alternativas	Ultrassom
		Energia solar
Fontes de energia alternativas	Microondas	
	Campos Elétricos	
	Outros métodos	Fluidos Supercríticos
		dinâmico (periódico)
Design da planta	Reengenharia de plantas existentes	Substituição parcial de unidades de processo
		Modularização parcial, miniaturização
	Substituição e investimento "verde"	Adaptação ao sub-regional matérias-primas e fornecimento de energia
		Modularização, miniaturização - Tomando restrições regionais em conta

Fonte: Autor “adaptado de” Keil, 2018.

Quando são considerados os equipamentos, como reatores de misturador estático, por exemplo, eles proporcionam melhor contato entre os reagentes por conta da alta turbulência induzida em seu interior. Micro reatores possuem uma excelente relação entre a área de troca

térmica e o volume. Um exemplo característico de método é a destilação reativa. Nessa operação unitária, conduz-se uma ou mais reações químicas e, simultaneamente, promove-se a separação entre os produtos e reagentes.

Keil (2018) adiciona também a essa estrutura uma outra área, chamada *design* ou projeto de planta industrial (Tabela 2), que contempla outros conceitos bastante atuais de reavaliação de tecnologias antigas e mais poluentes ou menos eficazes por tecnologias novas que já consideram de maneira mais ampla o impacto ambiental.

Estes exemplos apresentados de sistemas reativos multifuncionais (reatores, catalisadores, separadores, trocadores de calor, entre outros) permitem um avanço significativo na intensificação de processos. Dá-se ênfase neste trabalho aos reatores multifuncionais, equipamentos nos quais se procura otimizar a transferência de massa, calor e momento.

3.2 REATORES MULTIFUNCIONAIS

Essa seção tem por objetivo introduzir os principais tipos de reatores multifuncionais, com posterior enfoque no reator de acoplamento térmico de uma reação exotérmica e uma endotérmica.

Os reatores multifuncionais são descritos como reatores que agregam mais de uma operação unitária, dentro das seguintes possibilidades: separação, troca de calor e processo mecânico que, de maneira convencional, seria realizada antes ou após a entrada do reator. Na Tabela 3 são indicadas possíveis operações unitárias integradas ao reator.

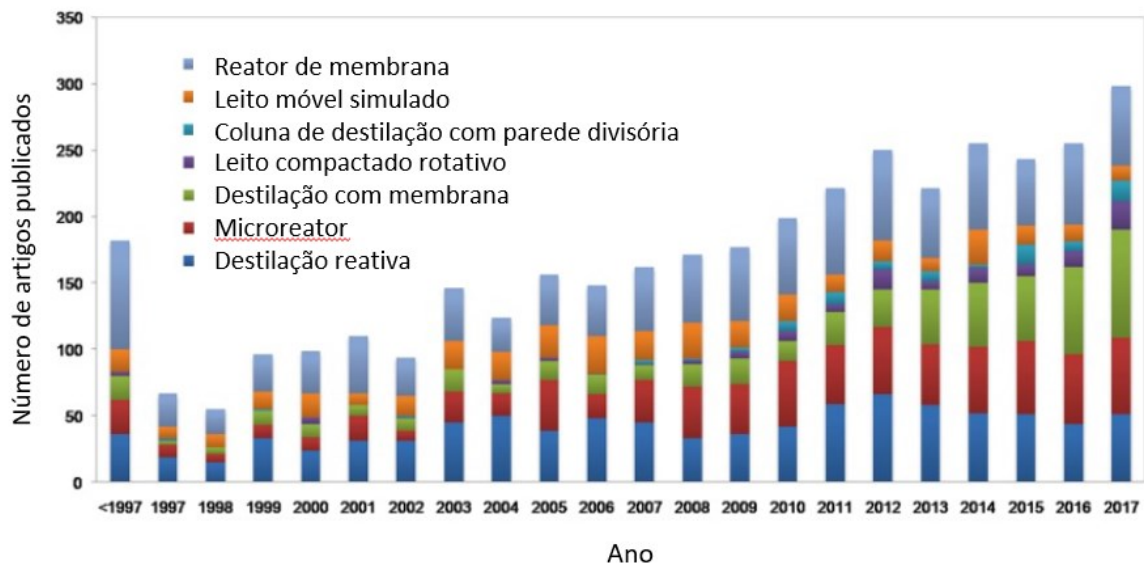
Tabela 3 – Operações unitárias integradas ao reator funcional e exemplos

Operação Unitária Integrada Ao Reator	Exemplos
Separação	Destilação reativa
	Adsorção reativa
	Reator de membrana
	Cristalização reativa
Processo mecânico	Cominuição reativa
	Filtração reativa
	Extrusão reativa
Troca térmica	Acoplamento térmico
	Células a combustível

Fonte: Autor “adaptado de” Sundmacher, 2010.

O levantamento realizado por Yuhetian et al. (2018) sobre tecnologias representativas do estudo de modelagem e simulação em intensificação de processos demonstra o aumento dos trabalhos nesta área, principalmente em relação aos reatores multifuncionais, conforme se ilustra na Figura 3.

Figura 3 - Artigos publicados por ano por assunto



Fonte: Autor “adaptado de” Yuhetian et al., 2018.

Este trabalho se concentra na utilização do reator multifuncional para acoplamento térmico de duas reações, que será discutido em detalhes na seção seguinte.

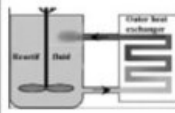
3.3 ACOPLAMENTO TÉRMICO

O acoplamento térmico de reações tem por princípio a troca de calor entre dois meios ou reações com características opostas, ou seja, o calor produzido em uma reação exotérmica é utilizado como fonte de energia para uma reação endotérmica. Como consequência, busca-se por este método uma melhora relevante na transferência de calor e massa do sistema. Essa melhora poderia proporcionar diminuição do desperdício de energia e matérias-primas, melhor seletividade e rendimentos das reações, risco minimizado de descontrole reacional dada à transferência de calor aprimorada e potenciais plantas menores e mais baratas.

Existem diversos tipos de reatores que podem realizar o acoplamento térmico de reações, como um trocador de calor compacto, trocador de calor tubular (podendo ser apenas

um tubo ou um trocador de calor casco tubo), reator batelada com trocador de calor externo ou reator batelada com camisa dupla. A Tabela 4 ilustra alguns dos principais fatores da troca de calor em cada reator mencionado (ANXIONNAZ et al, 2008).

Tabela 4 - Reatores de troca de calor e propriedades características

Processo	Reator De Troca De Calor Compacto		Reator Tubular De Troca Térmica	Reator Batelada Com Troca De Calor Externa	Reator Batelada Com Camisa Dupla
	Espuma metálica Re=1000	Aletas de tiras compensadas Re=2000			
Representação do reator					
Área específica S/V (m ² /m ³)	400	800	400	10	2,5
Coefficiente global de troca térmica (W/m ² .K)	3500	5000	500	1000	400

Fonte: Autor “adaptado de” Anxionnaz et al, 2008.

3.3.1 Reator casco tubos

O reator de troca térmica de casco tubos é o mais popular e é composto por uma série de tubos que são preenchidos pelo fluido que deve ser aquecido (reação endotérmica) ou resfriado (reação exotérmica). A segunda reação ocorre sobre os tubos que estão sendo aquecidos ou resfriados, promovendo a troca de calor entre eles. O processo pode ser feito tanto com líquidos quanto com gases, no entanto cada tipo de fluido possui características bastante diferentes em relação à troca de calor.

Um ponto importante para que a troca de calor seja eficaz é a utilização de uma grande área de transferência de calor, o que leva ao uso de muitos tubos e esta é uma forma eficiente de economizar energia. As principais vantagens e desvantagens dos trocadores de calor de casco e tubo, descritas em Rahimpour et al. (2012), são apresentadas a seguir:

Vantagens:

- Pode ser usado em sistemas com pressões e temperaturas operacionais mais elevadas em relação aos demais reatores de troca.
- A queda de pressão em um resfriador de tubo é menor.
- Vazamentos em tubos são facilmente localizados e obstruídos, uma vez que o teste de pressão é comparativamente fácil.

Desvantagens:

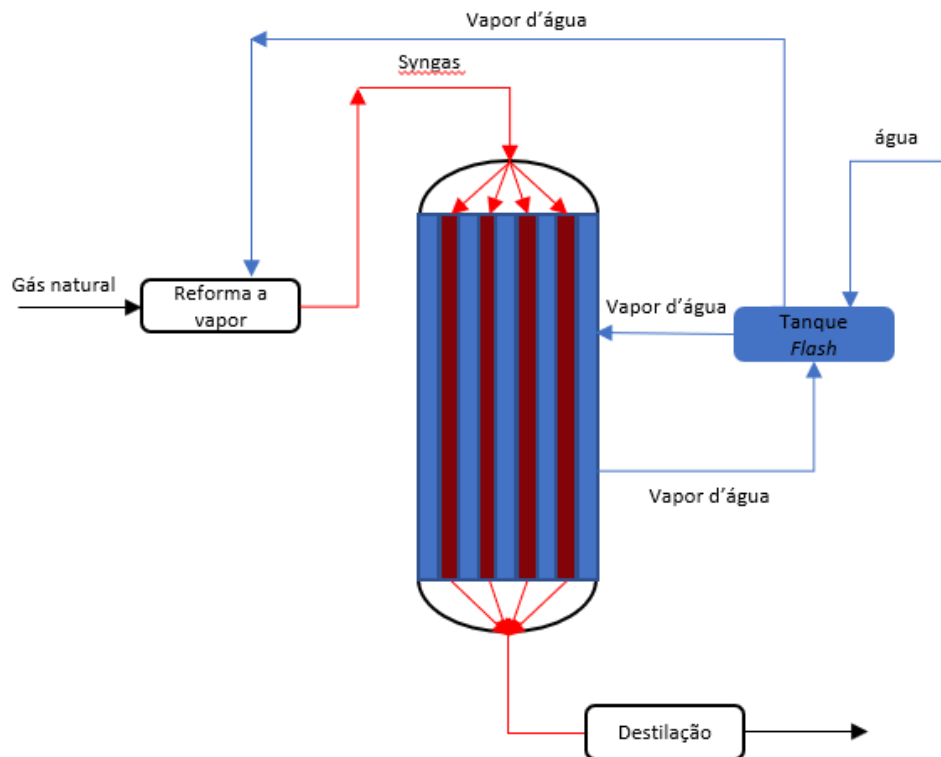
- A limpeza e a manutenção são difíceis, pois um resfriador de tubo requer espaço suficiente em uma extremidade para remover o ninho de tubo.
- A capacidade do refrigerador de tubo não pode ser aumentada.
- Requer mais espaço em comparação com resfriadores de placas.

Os reatores podem também ser classificados de acordo com seu leito catalítico, têm-se então os reatores de leito fixo e de leito fluidizado.

3.3.2 Reator de leito fixo ou fluidizado

Nos reatores de leito fixo, o catalisador permanece imóvel em relação à vazão dos reagentes. Uma de suas estruturas comuns são vasos de diâmetro mais elevado, dentro dos quais o catalisador fica confinado, como na oxidação catalítica do SO_2 , por exemplo (Rahimpour et al., 2012). Existe também a configuração de tubos, com o catalisador distribuído no interior deles (Kolios, Frauhammer e Eigenberger, 2000). No caso do reator tubular, pode existir a presença do catalisador dentro e fora dos tubos dependendo da configuração das reações. A Figura 4 representa um reator de leito fixo.

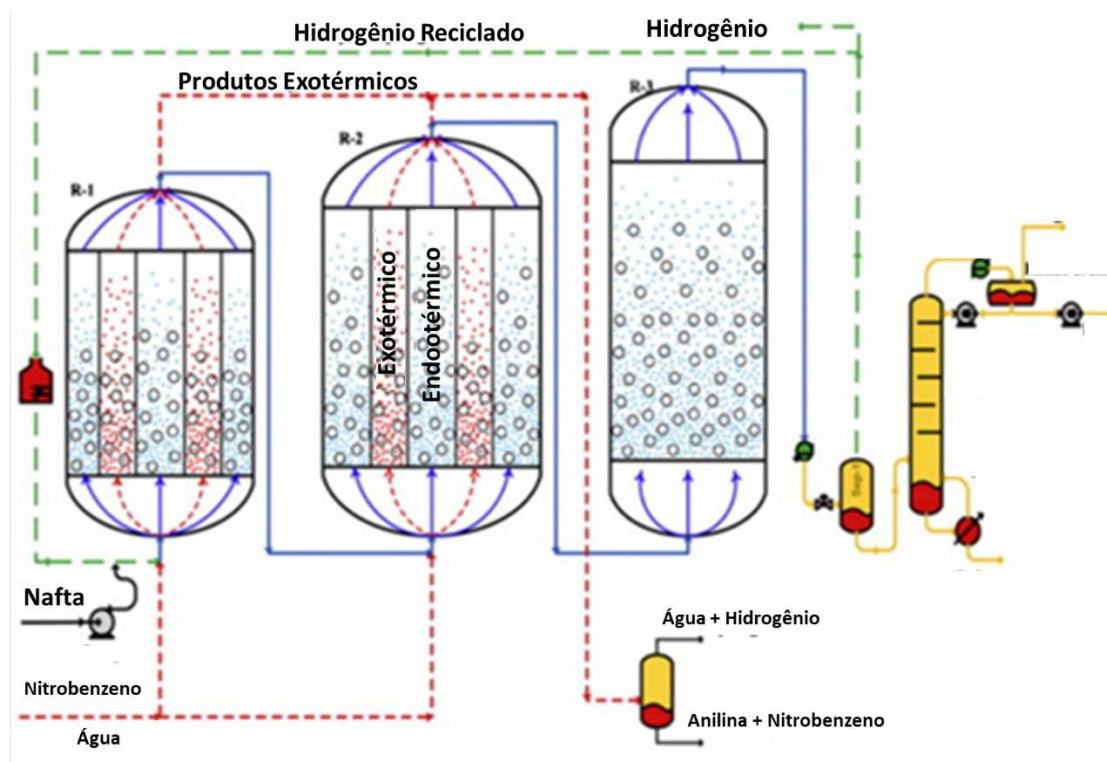
Figura 4 - Representação esquemática de um reator casco tubo de leito fixo



Fonte: Autor “adaptado de” Rahimpour, 2012.

Em termos de construção e arranjo dos catalisadores, os reatores de leito fixo e fluidizado são parecidos. No caso desse último, a diferença se dá pela movimentação do catalisador dentro do reator, o que gera algumas vantagens, como gradientes de temperatura menos significativos, menor resistência ao transporte de calor e fácil controle de temperatura. Contudo, há também algumas desvantagens, como o maior consumo energético devido a energia gasta para fluidizar o leito e o aumento do atrito entre as partículas de sólido, o que pode diminuir a vida útil do catalisador. A Figura 5 representa um reator de leito fluidizado.

Figura 5 - Representação esquemática de um reator de leito fluidizado



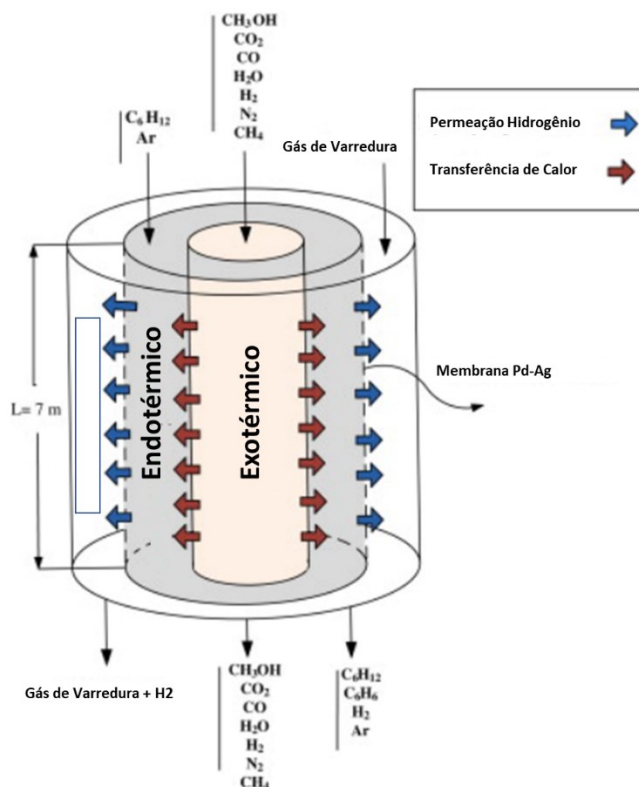
Fonte: Autor “adaptado de” Rahimpour, 2012.

3.3.3 Reator de membrana

No caso dos reatores de membrana, a ideia é que parte do produto gerado na reação permeie a membrana e seja dessa forma retirado do meio reacional em que foi produzido. Uma das principais vantagens deste tipo de reator é justamente alterar o equilíbrio da reação, o que permite que reações reversíveis sejam conduzidas com grau de conversão mais alta que aqueles em que não temos o deslocamento de equilíbrio. Em outra aplicação, uma conversão mais elevada pode ser obtida no reator de membrana se a reação for cineticamente limitada e inibida por um dos produtos.

As tecnologias de leito fluidizado, leito fixo e reator de membrana podem ser utilizadas de maneira simultânea em um mesmo reator, desde que o arranjo faça sentido para aquele conjunto de reações, como demonstrado no trabalho de Rahimpour e Bayat (2020). No trabalho em questão, a síntese do metanol é realizada no lado exotérmico, que é um reator de leito fluidizado e fornece o calor necessário para o lado endotérmico. A desidrogenação do ciclohexano é realizada no lado endotérmico com membrana de Pd / Ag seletiva de hidrogênio, conforme demonstrado na Figura 6.

Figura 6 - Representação esquemática do reator misto de membrana



Fonte: Autor “adaptado de” Rahimpour, 2020.

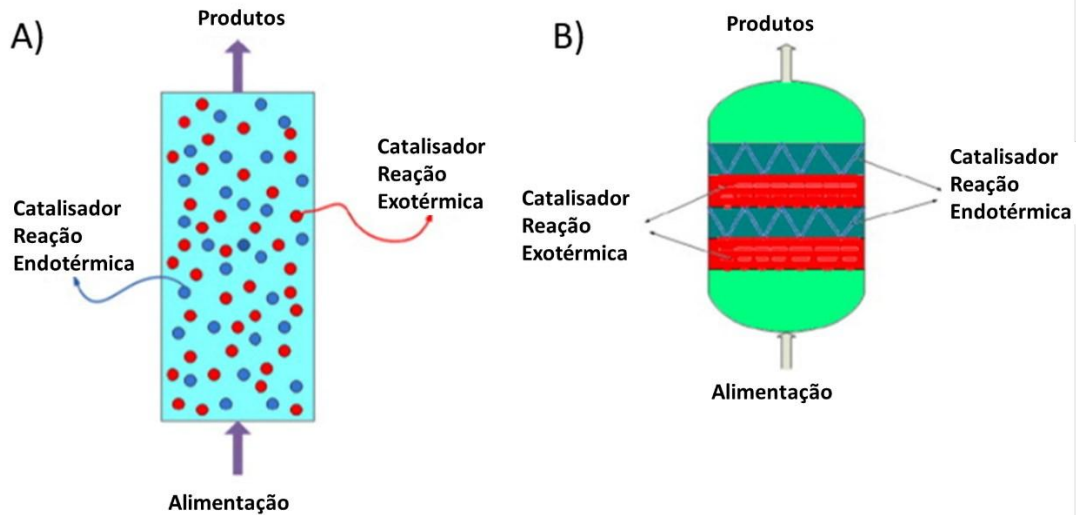
3.3.4 Métodos de Acoplamento térmico

O acoplamento das reações exotérmica e endotérmica pode ser feito de três maneiras: acoplamento direto, acoplamento regenerativo e acoplamento recuperativo, que serão discutidos nas próximas seções.

3.3.4.1 Acoplamento direto

No acoplamento direto, as reações exotérmica e endotérmica são realizadas simultaneamente no mesmo meio reacional. O leito nesses casos pode ser composto por uma mistura dos catalisadores das duas reações (Figura 7), ou um leito com regiões alternadas dos catalisadores. Como as reações compartilham o reator ao mesmo tempo, estão sujeitas às mesmas condições operacionais. Dessa maneira, os pontos ótimos de temperatura e pressão devem ser parecidos. Outra restrição nesses reatores é que como as saídas dos produtos são simultâneas, as reações exotérmicas e endotérmicas devem ser analisadas a fim de se avaliar os custos e dificuldade da separação e purificação envolvidas (RAMASWAMY; RAMACHANDRAN; DUDUKOVIĆ, 2006).

Figura 7 - Representação esquemática de: A) Acoplamento direto simultâneo, B) Acoplamento direto sequencial



Fonte: Autor “adaptado de” Rahimpour, 2012.

3.3.4.2 Acoplamento regenerativo

O acoplamento regenerativo também pressupõe o uso do mesmo leito para as duas reações, porém não de maneira simultânea. Dessa forma, não é necessário que as duas reações possuam as mesmas condições de temperatura e pressão. Neste arranjo são realizados ciclos entre as duas reações, com a energia sendo conservada dentro do reator.

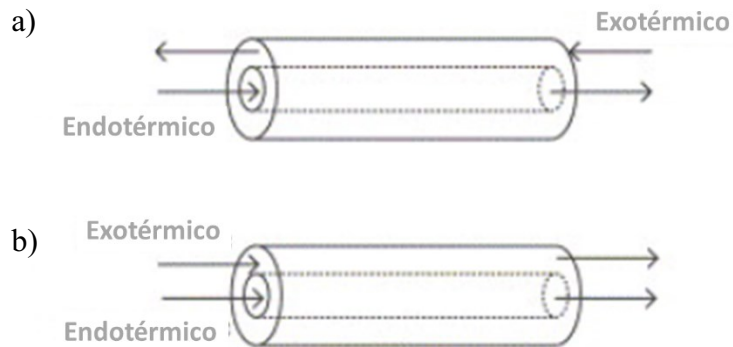
A reação exotérmica nesse caso é preferencialmente menos intensa, já que se muito calor for liberado poderia levar à criação de pontos quentes (*hot spots*), que podem prejudicar os catalisadores e até mesmo as paredes do reator.

3.3.4.3 Acoplamento recuperativo

Neste acoplamento as reações ocorrem em meios reacionais diferentes, o que evita grande parte dos problemas mencionados para os dois outros tipos de acoplamento. Tem-se como principais vantagens: produtos de interesse já separados ao final da reação, evitando custos extras de separação e aumentando a flexibilidade na escolha das reações; possibilidade do uso de condições operacionais diferentes entre as reações como velocidade de escoamento, temperatura, pressão, entre outros.

O escoamento nesse caso pode ser feito em co-corrente, como indicado na Figura 8, ou em contracorrente, dependendo da análise do comportamento de cada reação em relação à cinética e troca de calor entre os meios.

Figura 8 - Operação em a) co-corrente e em b) contracorrente



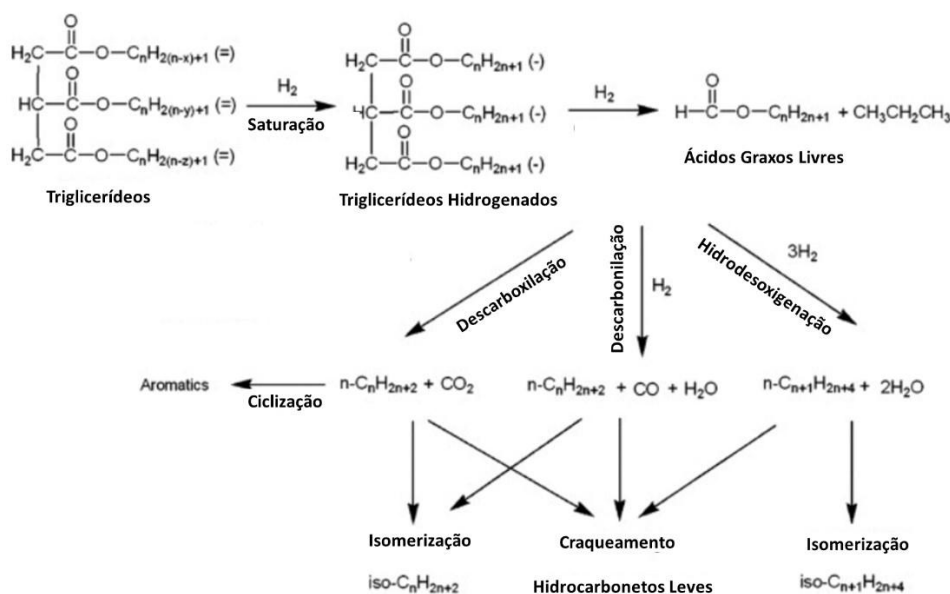
Fonte: Autor “adaptado de” Ramaswamy; Ramachandran; Duduković, 2006.

O acoplamento recuperativo em reator tubular será estudado para as reações de desoxigenação de óleos vegetais, de natureza exotérmica, e para a reforma do glicerol, de característica endotérmica. Esses dois meios reacionais são apresentados nas seções a seguir.

3.4 DESOXIGENAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS E GORDURAS

A reação de desoxigenação de óleos vegetais e gorduras é uma reação exotérmica, na qual um óleo, composto principalmente por triglicerídeos, reage com hidrogênio para a produção de biodiesel. A hidrogenação total de triglicerídeos produz hidrocarbonetos (*n*-alcanos) como produtos principais e propano, água, CO e CO₂ como subprodutos. A Figura 9 indica as reações desde o triglicerídeo até os combustíveis resultantes.

Figura 9 - Reações associadas à desoxigenação



Fonte: Autor “adaptado de” Mohammad et al., 2013.

A primeira etapa é a reação de saturação dos triglicerídeos. Esta etapa vai depender da composição da matéria-prima, já que cada óleo possui uma composição diferente de triglicerídeos, podendo ser eles saturados ou insaturados. Após a saturação do triglicerídeo, ocorre a quebra dele, produzindo os ácidos graxos e o propano. O tamanho de cadeia dos *n*-alcanos obtidos dependerá das características da matéria-prima, como se comentou anteriormente.

A partir dos ácidos graxos, podem ser observadas três rotas reacionais diferentes: a primeira via, considerando-se o lado direito do esquema, é a hidrodesoxigenação (HDO) dos ácidos graxos. Através dessa via, obtém-se um alcano de cadeia longa e água. Como não ocorre liberação de nenhum carbono além daqueles inicialmente presentes, o número de carbonos do alcano formado e do ácido graxo que deu origem a ele são iguais.

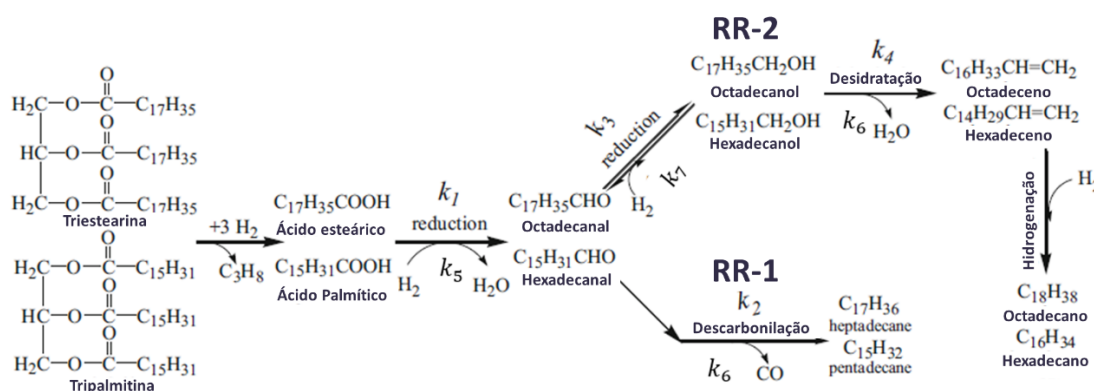
A segunda via é a descarboxilação do ácido graxo na presença de hidrogênio, ou hidrodescarbonilação (HDC). Nessa rota, obtém-se um alcano de cadeia mais curta do que a do ácido graxo original, juntamente com a formação de CO. A última via é a descarboxilação, que, assim como a HDC, obtém-se um hidrocarboneto com um carbono a menos que o ácido graxo devido a produção de dióxido de carbono.

No trabalho de Yenumala, Maity e Shee (2016) foi estudada a cinética desta cadeia de reações para dois triglicerídeos: triestearina e tripalmitina, apresentada de maneira esquemática na Figura 10. Neste estudo, a primeira etapa da reação aconteceu de maneira praticamente

instantânea com a conversão dos triglicerídeos nos ácidos graxos correspondentes e com a liberação de propano. Os ácidos são então reduzidos aos respectivos aldeídos na presença de hidrogênio, a partir deste ponto foram observadas duas rotas reacionais distintas e concorrentes: RR-1 e RR-2 que serão descritas abaixo.

A rota reacional 1 (RR-1) é aquela na qual o octadecanal e o hexadecanal são convertidos em heptadecano e pentadecano, respectivamente, através de uma decarbonilação com produção de monóxido de carbono. Na rota reacional 2 (RR-2) o octadecanal e o hexadecanal são reduzidos aos álcoois correspondentes, reação essa reversível, seguida pela desidratação produzindo octadeceno e hexadeceno. Por último, ocorre uma hidrogenação dos componentes, produzindo o octadecano e o hexadecano.

Figura 10 - Cadeia de reações de desoxigenação da triestearina e tripalmitina



Fonte: Autor “adaptado de” Yenumala, Maity e Shee, 2016.

A mistura dos diversos alcanos de cadeia longa produzida constitui o que se conhece como biodiesel. É possível ainda modificar as propriedades desse diesel, através de reações de isomerização. Em níveis elevados de hidrocarbonetos saturados, o ponto de congelamento do combustível pode ser superior a 273 K, potencialmente inviabilizando seu uso em locais mais frios, por conta da possibilidade de entupimento de bicos dos motores e dificuldade de bombeamento.

É possível também realizar o craqueamento desses alcanos, gerando-se cadeias menores de carbono, levando-se à obtenção de misturas com propriedades semelhantes às da gasolina ou de combustível de aviação. A ciclização poderia ser utilizada para converter os alcanos em produtos aromáticos para uso em indústrias químicas.

Como o tamanho das cadeias dos alcanos será diretamente influenciado pelo tipo de óleo empregado na reação, na Tabela 5 se apresenta a composição de alguns óleos vegetais e a Tabela 6 traz a composição para os principais tecidos animais. As composições aparecem em base mássica e em relação aos ácidos graxos constituintes de cada matéria-prima.

Tabela 5 - Composição em porcentagem mássica de ácido graxo por óleo

Ácidos/Óleo	Estrutura	Jatropha	Palma	Canola	Soja	Girassol	Semente De Seringueira
Cáprico	C10:0	0	0	0	0	0	0
Laurico	C12:0	0	0	0	0	0	0
Mirístico	C14:0	0	2,5	0,1	0	0	0
Palmítico	C16:0	15,9	40,8	5,1	11,5	6,5	10,2
Palmítoleico	C16:1	0,9	0	0	0	0,2	0
Esteárico	C18:0	6,9	3,6	20,1	4	5,8	8,7
Oléico	C18:1	41,1	45,2	20,1	24,5	27	24,6
Linoléico	C18:2	34,7	7,9	24,7	53	60	39,6
Linolênico	C18:3	0,3	0	7,9	7	0,2	16,3

Fonte: Autor “adaptado de” Ameen et al., 2017.

Tabela 6 - Composição em porcentagem mássica de ácido graxo por tecido animal

Ácidos	Estrutura	Tecido Adiposo			Músculo		
		Porco	Ovelha	Gado	Porco	Ovelha	Gado
Mirístico	14:00	1,6	4,1	3,7	1,3	3,3	2,7
Palmítico	16:00	23,9	21,9	26,1	23,2	22,2	25
Palmítoleico	16:1cis	2,4	2,4	6,2	2,7	2,2	4,5
Esteárico	18:00	12,8	22,6	12,2	12,2	18,1	13,4
Oleico	18:01	35,8	28,7	35,3	32,8	32,5	36,1
Linoleico	18:02	14,3	1,3	1,1	14,2	2,7	2,4

Fonte: Autor “adaptado de” Wood et al., 2008.

Cada um dos óleos vegetais apresenta vantagens e desvantagens, que foram elencados por Mohammad et al. (2013) e resumidos na Tabela 7.

Tabela 7- Vantagens e desvantagens de cada matéria prima

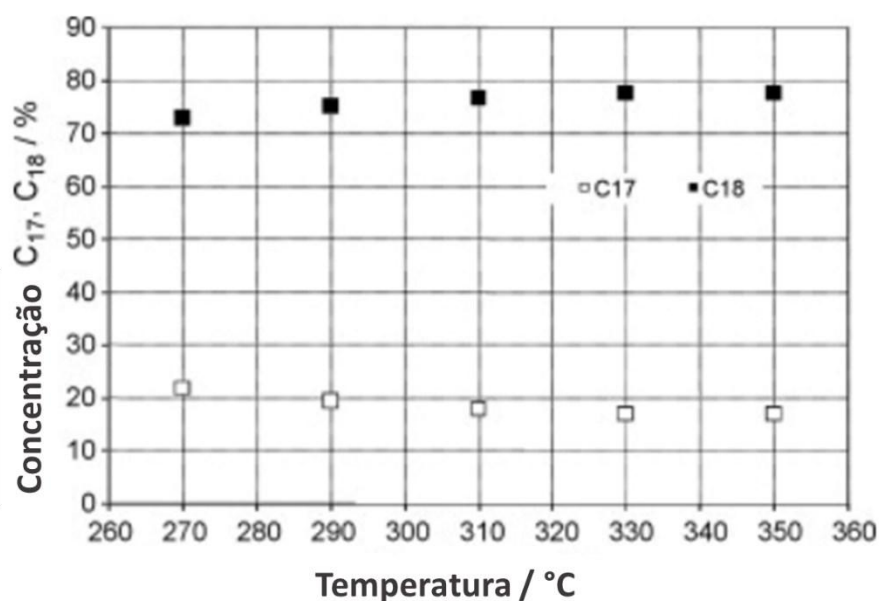
Matéria Prima	Vantagens	Desvantagens
Óleo de girassol	Mais tolerante a baixas temperaturas	Óleo usado na produção de alimentos
	Pode crescer em uma ampla gama de tipos de solo	A qualidade do óleo depende das condições climáticas e práticas agrícolas
	Pode ser cultivado em rotação	
Colza	Menos usada para fins alimentares	Requer boa drenagem
	Pode crescer na maioria dos tipos de solo	Facilmente atacado por doenças
	Pode ser cultivado em uma ampla faixa de temperaturas	
Óleo de palma	Produção em grande escala	Óleo usado na produção de alimentos
	Longa vida útil	Faixa regional limitada devido à alta necessidade de chuva
	Menos afetado pelo clima	Cresce principalmente em regiões de floresta tropical
	Colheita ao longo do ano todo	
Óleo de soja	Precisa de temperatura ideal	Óleo usado na produção de alimentos
	Produção em grande escala	Requer extensas terras e uso de pesticidas
	Abastecimento mínimo de água para o crescimento	
Camelina	Precisa de menos água e fertilizante para crescer	Diminui o crescimento das plantas próximas
	O subproduto pode ser fornecido aos animais	
Jatropha	Ampla gama de adequação climática	Nenhuma produção compatível
	Óleo não comestível	
	Menor consumo de água	

Fonte: Autor “adaptado de” Mohammad et al., 2013.

Já a rota preferencial de cada reação varia de acordo com os parâmetros de processo utilizados: temperatura, pressão, velocidade espacial e o catalisador utilizado. O estudo publicado por Smejkal, Smejkalová e Kubička (2009) demonstra o efeito do aumento da pressão e da temperatura na preferência pela rota do HDO em detrimento da rota HDC. Como mencionado anteriormente, a reação HDO mantém o número de carbonos entre ácido graxo e produto, enquanto a rota HDC reduz um carbono do ácido graxo em relação ao número de carbonos do produto. Isso significa que se o ácido graxo tivesse 18 carbonos, a reação HDO levaria à formação do octadecano e a rota HDC à formação do heptadecano.

Na Figura 11 se mostra o efeito da temperatura sobre as reações de HDO e HDC, num experimento conduzido a 70 bar e se considerando uma matéria-prima graxa com 18 carbonos. Os pontos escuros estão ligados com a reação HDO, com 18 carbonos, e os claros com a HDC, com 17 carbonos. É possível notar que o aumento de temperatura levou a um leve aumento na produção do composto com 18 carbonos, indicando o aumento da preferência pela rota HDO.

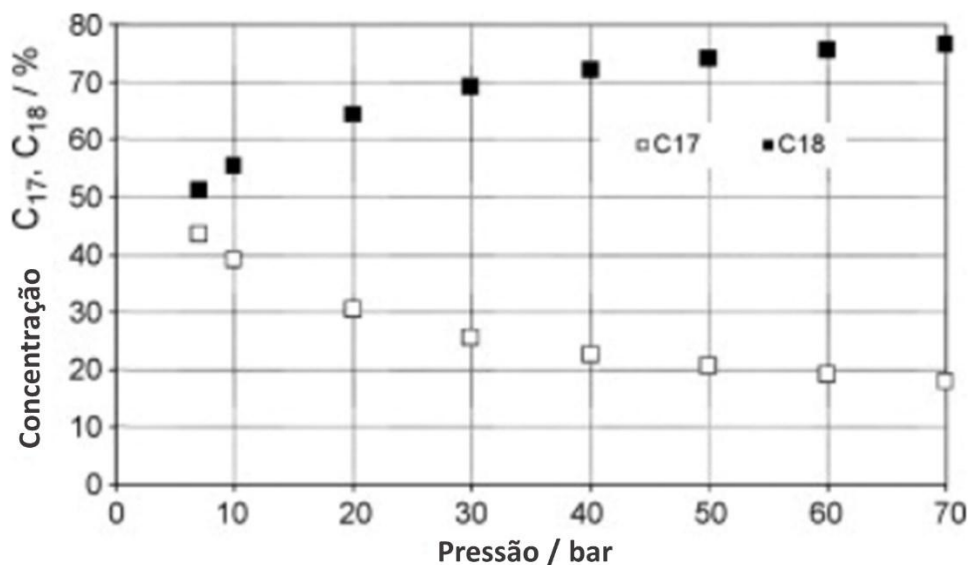
Figura 11 - Variação na concentração dos produtos pela temperatura de reação



Fonte: Autor “adaptado de” Smejkal, Smejkalová e Kubička, 2009.

De maneira análoga, na Figura 12 se indica o efeito da pressão sobre o sistema reacional, mantendo-se temperatura constante. Nesse caso, observa-se que o efeito da pressão é mais pronunciado do que o da temperatura. Sob pressão elevada, há um aumento de mais de 40% na proporção do alcano C₁₈, ou seja, aumenta-se a preferência pela rota HDO.

Figura 12 - Variação da concentração dos produtos pela pressão da reação



Fonte: Autor “adaptado de” Smejkal, Smejkalová e Kubička, 2009.

Estes experimentos foram realizados utilizando um catalisador e Ni-Mo / Al₂O₃, mostrando seletividade pela rota HDO visto que a maior parte dos produtos obtidos possuía 18 carbonos. Por outro lado, os catalisadores Ni-W/SiO₂-Al₂O₃ e Ni / Al₂O₃ levam a uma maior seletividade das reações HDC (AMEEN et al., 2017).

Algumas novas pesquisas buscam também encontrar catalisadores bifuncionais, que ao mesmo tempo em que favorecem a reação principal de desoxigenação, sejam capazes de favorecer também as reações de isomerização, resolvendo assim as limitações ligadas ao ponto de congelamento do combustível. Liu et al. (2014) demonstraram o potencial de isomerização do catalisador de Ni/SAPO-11. Um resumo dos resultados desse trabalho é elencado na Tabela 8.

Tabela 8 - Porcentagem mássica de cada tipo de produto por catalisador

Catalisador	C5–C14		C15–C18		Alcanos Líquidos		Produção De Alcanos Líquidos (%m)
	i	n	i	n	i	n	
2 wt%Ni/SAPO-11	12,9	5,8	28	42	46,2	53,8	60
5 wt%Ni/SAPO-11	10,2	6,8	37,7	34,1	54	46	60,4
7 wt%Ni/SAPO-11	7,7	5,7	46,8	28,5	61,5	38,5	67,4
9 wt%Ni/SAPO-11	26,2	9,2	44,2	4,8	83,4	16,6	67,9

i – insaturado
n – saturado

Fonte: Autor “adaptado de” Liu et al., 2014.

3.5 REFORMA DO GLICEROL

A reforma do glicerol é uma reação endotérmica, que pode ser conduzida em meio gasoso ou em meio líquido (aquoso). Em meio líquido, a reação possui algumas vantagens, conforme descrito por Doukkali *et al.* (2012): baixa temperatura de operação e a alta densidade do fluido (reatores menores) reduzem o custo inicial e operacional do processo, maior eficiência térmica e menor custo de energia, pois a reforma aquosa não requer um sistema de vapor. (NAYERNIA, KAZEMEIN E LARIMI, 2019)

O processo em fase aquosa pode ser realizado em uma faixa de temperatura relativamente baixa, de 200 a 280 ° C e pressões moderadas, de 15 a 70 bar, em comparação com a reforma da fase gasosa. As reações envolvidas no sistema aquoso são descritas na tabela 9. A principal reação ocorre entre a água e o glicerol, formando hidrogênio e CO₂, representada pela reação 3, indicada na Tabela 9. Nela também são mostradas todas as reações que fazem parte do sistema reacional, juntamente com os respectivos calores de reação. Poderia ocorrer também a reação de deslocamento do gás d'água (reação 2). Quando associada com a reação 1, poderia haver a produção de 7 mols de hidrogênio para cada mol de glicerol reagido. As principais reações secundárias que podem prejudicar a produção de hidrogênio são as metanações do monóxido de carbono (reação 4) e a metanação do gás carbônico (reação 5) (MORALES-MARÍN et al., 2019; ADHIKARI; FERNANDO; HARYANTO, 2009).

Tabela 9 - Principais reações da reforma aquosa do glicerol

Reações	$\Delta H \left(\frac{kJ}{mol} \right)$	Índice
$C_3H_8O_3 (l) \rightarrow 3CO + 4H_2$	338,0	1
$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$	-41,2	2
$C_3H_8O_3 + 3 H_2O \rightarrow 7 H_2 + 3 CO_2$	214,5	3
$CO + 3 H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$	-206,1	4
$CO_2 + 4 H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2$	-170,8	5

Fonte: Autor “adaptado de” Wu, 2022.

Na Tabela 10 são comparadas as condições de operação estudadas em literatura para a reforma do glicerol em fase aquosa e em fase gasosa, com os diferentes catalisadores utilizados.

Tabela 10 - Diferentes catalisadores e condições operacionais para a reforma do glicerol

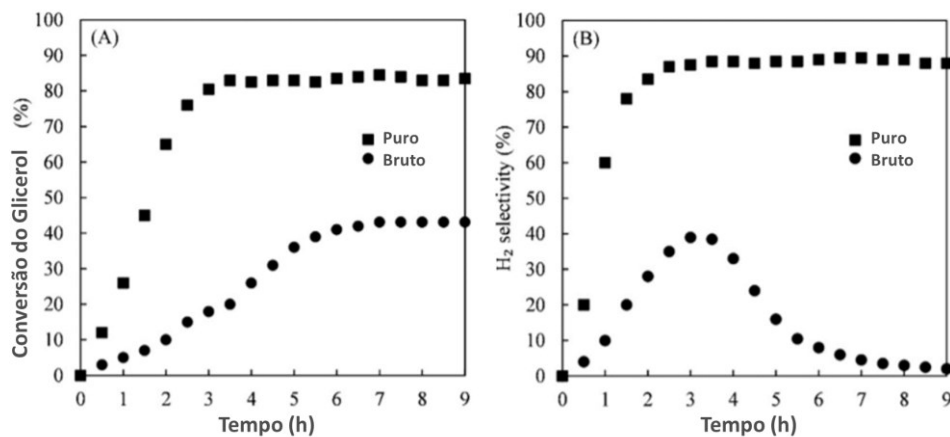
Fase Aquosa		Fase Gasosa	
catalisador	Condições operacionais	catalisador	Condições operacionais
Pt suportado em Al_2O_3	250 °C; 20 bar	Ni/Al_2O_3	850 °C
Pt/Al_2O_3	225–265 °C; 29–56 bar	Pt/Al_2O_3	880 °C
Ni/Al_2O_3 modificado com Mg, Ce, La, Zr	225 °C; 3 MPa	Ni/MgO , Ni/CeO_2 , Ni/TiO_2	550–650 C

Fonte: Autor “adaptado de” Adhikari, Fernando e Haryanto, 2009.

A qualidade do glicerol usado na reação de reforma tem impacto sobre a conversão e a seletividade em hidrogênio, conforme observado por Larimi e Khorasheh (2019). Os dados levantados por esses pesquisadores são ilustrados na Figura 13, comparando-se o efeito de glicerol puro (*pure*), a 95%, e o não purificado (*crude*). Depois de 4 horas de reação a conversão do glicerol puro atinge um máximo de mais de 80%, enquanto a do glicerol não purificado mal ultrapassa 40%. A seletividade em hidrogênio também é muito boa para o caso do glicerol purificado, com mais de 90%. No caso do glicerol não purificado, a seletividade em hidrogênio passa por um ponto de máximo, com 3 horas de reação, e começa a diminuir. Isso é

característico de sistemas reacionais com reações indesejadas e consecutivas: quanto mais tempo se tem de reação, mais se consome o produto desejado.

Figura 13 - (A) conversão do glicerol e (B) Seletividade do hidrogênio ao longo do tempo de reação



Fonte: Autor “adaptado de” Larimi e Khorasheh, 2019.

Larimi e Khorasheh (2019) também estudaram uma gama variada de catalisadores para a reforma do glicerol, com diferentes metais ativos e proporções desses metais no suporte de alumina, conforme indicado na Tabela 11. Os dados mostram a conversão do glicerol, a seletividade em hidrogênio e a produção de hidrogênio em relação à massa de catalisador. É possível perceber que o melhor catalisador foi o Pt-Rh/ Al_2O_3 com uma conversão de 83,5% e uma seletividade de 89% o que resulta na maior taxa de produção de H_2 do conjunto de catalisadores apresentados.

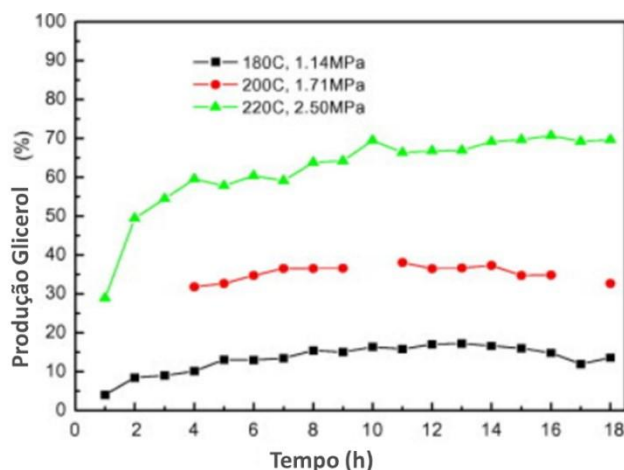
Tabela 11- Impacto da mudança de catalisador na reação de reforma do glicerol

Catalisador	T(°C), P (Bar)	Conversão Do Glicerol (%)	Seletividade H ₂	Taxa De Produção De H ₂ (mmol/gcat h ⁻¹)
Pt/Al ₂ O ₃	250,5	82	69,9	42625
Pt-Rh/Al ₂ O ₃	250,5	83,5	89	85580
Pt-Cr/Al ₂ O ₃	250,5	82	69,9	74178
Pt-Re/Al ₂ O ₃	250,5	81,2	73	73125
Pt-Pd/Al ₂ O ₃	250,5	82,7	87	70589
Pt-Ru/Al ₂ O ₃	250,5	83	83	60107
Pt-Ir/Al ₂ O ₃	250,5	82,9	79,6	56295
0,6 wt% Al ₂ O ₃	240, 35	-	-	2679
1 wt% Pt/Al ₂ O ₃	225,29	>99	58,4	-
3 wt% Pt/Al ₂ O ₃	225,29	77	70	20000
4,38 wt% Pt/Al ₂ O ₃	230,32	-	69,7	34332
2,2 wt% Pt/Al ₂ O ₃	250,5	19	91	16339
3,3 wt% Pt/Al ₂ O ₃	250,5	31	61	8571
3 wt% Pt-9,9 wt% Ni/Al ₂ O ₃	250,5	75	27	72321
26 wt% Pt-12,6 wt% Ni/Al ₂ O ₃	250,5	35	42	29464

Fonte: Larimi e Khorasheh, 2019.

O efeito da pressão e temperatura da reação de reforma do glicerol também pode ser visto na Figura 14 estudada por Luo et al. (2008). Esses dados mostram que o aumento da temperatura favorece a produção de hidrogênio. Uma das explicações para tal fenômeno é de natureza cinética, já que quando a temperatura é elevada se aumenta a velocidade de reação. Outra explicação diz respeito ao equilíbrio: em sistemas reacionais endotérmicos, um aumento de temperatura desloca o equilíbrio no sentido de formação de produtos.

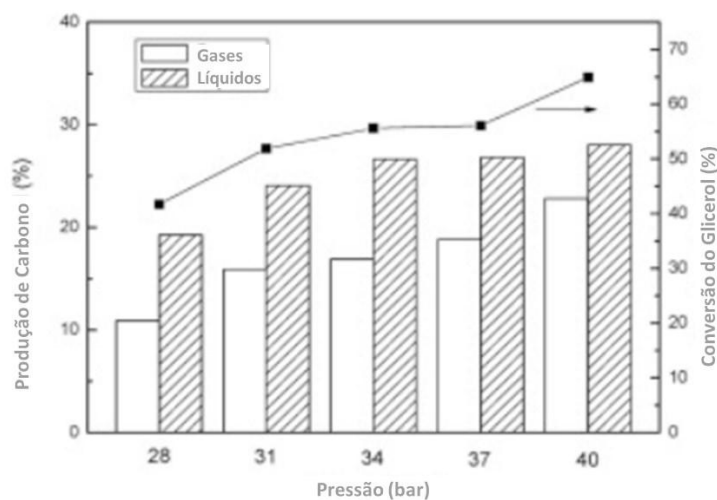
Figura 14 - Produção em porcentagem de hidrogênio para cada condição de operação



Fonte: Luo et al., 2008.

Com o aumento da pressão, também ficou demonstrado que ocorre o aumento da produção tanto de produtos líquidos quanto de produtos gasosos, conforme se ilustra na Figura 15. A variação da pressão de 28 a 40 bar aumenta em mais de 100% a quantidade de produtos gasosos. A composição dos gases, por sua vez, indicada na Tabela 12, mostra que para esta faixa de pressão, ao contrário da faixa apresentada na Figura 14, o aumento da pressão prejudica a produção relativa de hidrogênio, ou seja, porcentagem de hidrogênio no produto gasoso, mas favorece a produção de hidrogênio em termos absolutos, já que a produção de gases aumenta. Supõe-se que este comportamento ocorre devido a reações secundárias de metanação e Fischer-Tropsch, favorecidas pelo aumento da pressão (GARCÍA et al., 2018).

Figura 15 - Produção de gases para diferentes pressões de operação



Fonte: Autor “adaptado de” García *et al.*, 2018.

Tabela 12 - Composição e produção total dos gases para diferentes pressões de operação

Pressões (Bar)	28	31	34	37	40
Composição Do Gás (%mol)					
H ₂	46,3	41,6	38,5	35,6	33,3
CO ₂	41,5	42,4	43,8	43,4	43,3
CO	1,1	0,6	1	0,5	0,4
CH ₄	10,2	14,4	15,6	19,2	21,6
C ₂ H ₆	0,6	0,9	0,9	1,1	1,2
C ₃ H ₈	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Produção total de gases (mol gases/mol glicerol)	0,6	0,8	0,81	0,86	1

Fonte: Autor “adaptado de” García *et al.*, 2018.

3.6 ACOPLAMENTO DA REFORMA DO GLICEROL E DA DESOXIGENAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS

O acoplamento da reação de reforma aquosa do glicerol já vem sendo explorada na literatura, pois ela apresenta cinética rápida e grande potencial de absorção de calor. Por esses motivos, esse meio endotérmico é um bom candidato para ser acoplado com reações fortemente exotérmicas. No trabalho de Thirabunjongcharoen et al. (2021) foi estudado o acoplamento da reforma aquosa de glicerol com a síntese de metanol em um reator duplo tubo, com análise aprofundada em modelos uni e bidimensionais.

Frequentemente a reação de reforma aquosa do glicerol é utilizada em conjunto com outras reações exotérmicas utilizadas na produção de combustíveis. Parte das vezes o produto da reação endotérmica é utilizado como matéria prima da reação exotérmica alimentação da reação exotérmica, por exemplo, no trabalho de Iliuta et al. (2012), o gás de síntese produzido pela reação de reforma do glicerol é utilizado como alimentação da reação exotérmica de produção de dimetil éter.

Em outros casos, a produção da reação endotérmica compõe o produto de interesse. Por exemplo, no trabalho de Fraia et al. (2022) ambas as reações têm como objetivo a produção de combustível, a reação exotérmica é realizada para produção de biocombustível e a reação endotérmica a produção de hidrogênio.

O acoplamento entre a desoxigenação de óleos vegetais com a reforma aquosa do glicerol foi avaliado por Domínguez-Barroso et al. (2019). No trabalho em questão, foi realizada a análise experimental das duas reações de modo que ocorressem em um mesmo meio reacional com consumo do hidrogênio da reforma do glicerol na desoxigenação.

Na presente dissertação, a análise proposta sugere que o acoplamento entre a desoxigenação de óleos vegetais com a reforma aquosa do glicerol seja avaliado de modo recuperativo, sem contato direto entre os meios endotérmico e exotérmico. Dessa forma, os produtos podem ser usados separadamente e com outros propósitos, a depender das condições de mercado de cada um deles. Assim como nos trabalhos mencionados anteriormente, o hidrogênio gerado na reforma do glicerol pode ser utilizado na reação exotérmica, resultando em um custo mais baixo para produção do biodiesel. Na próxima seção é detalhado o modelo aqui proposto para descrever o acoplamento da desoxigenação de óleos vegetais com a reforma de glicerol.

4 METODOLOGIA

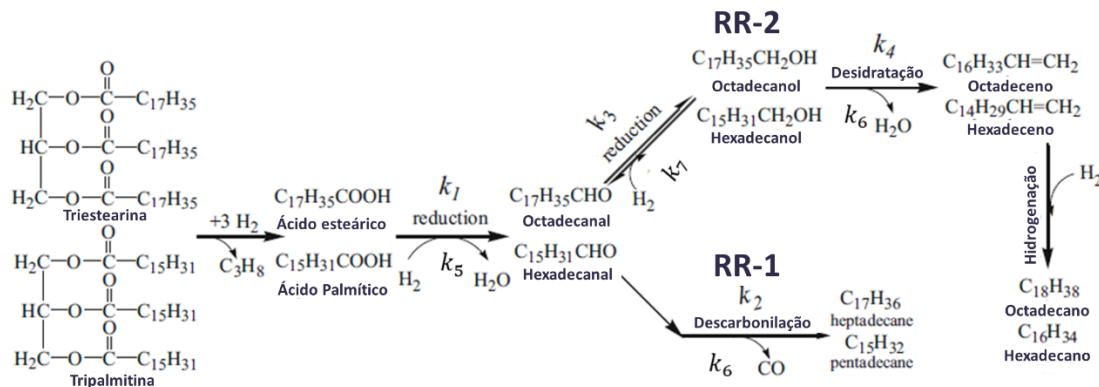
Essa seção está dividida em três partes: a primeira trata das leis de velocidade, apresentando a proposição da cinética da reação de desoxigenação e a cinética da reação de reforma do glicerol, a segunda trata da modelagem matemática do reator e na terceira e última parte se faz uma compatibilização dos meios reacionais e otimização das condições de operação.

4.1 LEIS DE VELOCIDADE

4.1.1 Reação de Desoxigenação

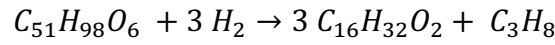
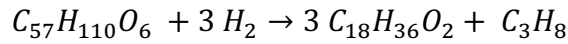
No sistema associado à desoxigenação foi considerado o conjunto de reações proposto pelo artigo de Yenumala, Maity e Shee (2016), que está disposto na Tabela 13 e esquematizado na Figura 16, previamente apresentado na Revisão da Literatura. A reação parte de uma mistura de triglicerídeos composta por tripalmitina e triestearina, conforme se observa do lado esquerdo do sistema reacional.

Figura 16 - Esquema reacional da desoxigenação



Fonte: Autor “adaptado de” Yenumala, Maity e Shee, 2016.

No trabalho em questão, admitiu-se que a hidrogenação dos triglicerídeos em ácidos graxos tinha velocidade muito elevada e, portanto, não se levou em conta nenhum parâmetro cinético. A hidrogenação da triestearina ($C_{57}H_{110}O_6$) e da tripalmitina ($C_{51}H_{98}O_6$) são representadas a seguir, com a consequente formação dos respectivos ácidos graxos e propano.



Na Tabela 13 é especificada a energia de ativação E_a e o calor padrão de reação ΔH para as diversas reações do sistema de desoxigenação.

Tabela 13 - Reações de desoxigenação de óleos

Reações	E_a (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	Índice
$C_{18}H_{36}O_2 + 6 H_2 \xrightarrow{k_1} 3 C_{17}H_{35}CHO + 3 H_2O + C_3H_8$	79,9	-72	1
$C_{17}H_{35}CHO \xrightarrow{k_2} C_{17}H_{36} + CO$	90,7	-90	2
$C_{17}H_{35}CHO + H_2 \xrightleftharpoons{k_3} C_{17}H_{35}CH_2OH$	84,8	-66	3
$C_{17}H_{35}CH_2OH + H_2 \xrightarrow{k_4} C_{18}H_{38} + H_2O$	152,7	-224	4
$C_{15}H_{31}COOH + H_2 \xrightarrow{k_5} C_{15}H_{31}CHO + H_2O$	76	-200	5
$C_{15}H_{31}CHO \xrightarrow{k_6} C_{15}H_{32} + CO$	90,7	-80	6
$C_{15}H_{31}CHO + H_2 \xrightleftharpoons{k_7} C_{15}H_{31}CH_2OH$	84,8	-227	7
$C_{15}H_{31}CH_2OH + H_2 \xrightarrow{k_8} C_{16}H_{34} + H_2O$	111	-56	8

Fonte: Yenumala, Maity e Shee, 2016, e autor.

Conforme observação de Yenumala, Maity e Shee (2016), as reações apresentadas na Tabela 13 são consideradas de primeira ordem em relação aos hidrocarbonetos e de primeira ordem em relação ao hidrogênio. Além disso, somente as reações 3 e 7 são reversíveis. Portanto, a lei de velocidade para as reações indicadas por números pares na Tabela 13 podem ser descritas pela Equação 1, enquanto a lei de velocidade para as reações de número 1 e 5 são expressas pela Equação 2. Nessas expressões, r_i é a velocidade de reação em $\text{mol/m}^3 \cdot \text{s}$, k_i uma constante cinética em s^{-1} nas reações: 1, 3, 5 e 7 e $\text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ nas demais reações, C_j a concentração molar do hidrocarboneto j em mol/m^3 e P_{H_2} a pressão parcial de hidrogênio em Pa (YENUMALA; MAITY; SHEE, 2016).

$$r_{ij_{exo}} = k_i C_j P_{H_2} \quad (1)$$

$$r_{ij_{exo}} = k_i C_j \quad (2)$$

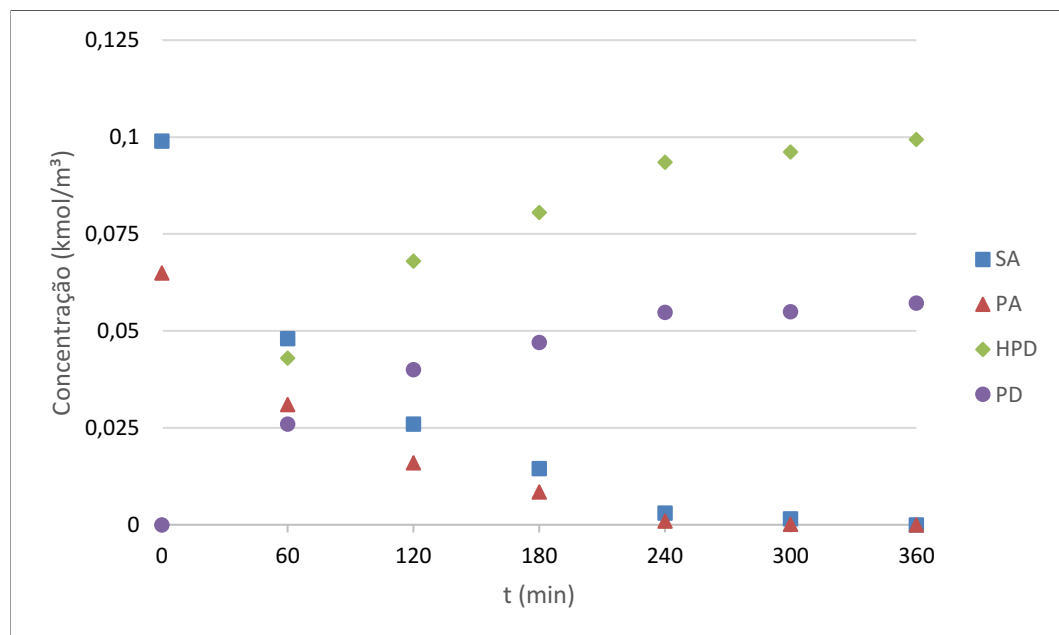
No caso das reações 3 e 7 a reação é reversível, ou seja, existe ainda uma constante de equilíbrio regendo a cinética da reação, nesses casos a lei da velocidade é escrita na forma da equação 3, onde C_j é a concentração do hidrocarboneto produzido pela reação em mol/m³ (YENUMALA; MAITY; SHEE, 2016).

$$r_{ij_{exo}} = k_i C_j P_{H_2} + \left(\frac{k_i}{k_{equilíbrio}} \right) C_j \quad (3)$$

4.1.1.1 Ajuste do modelo cinético

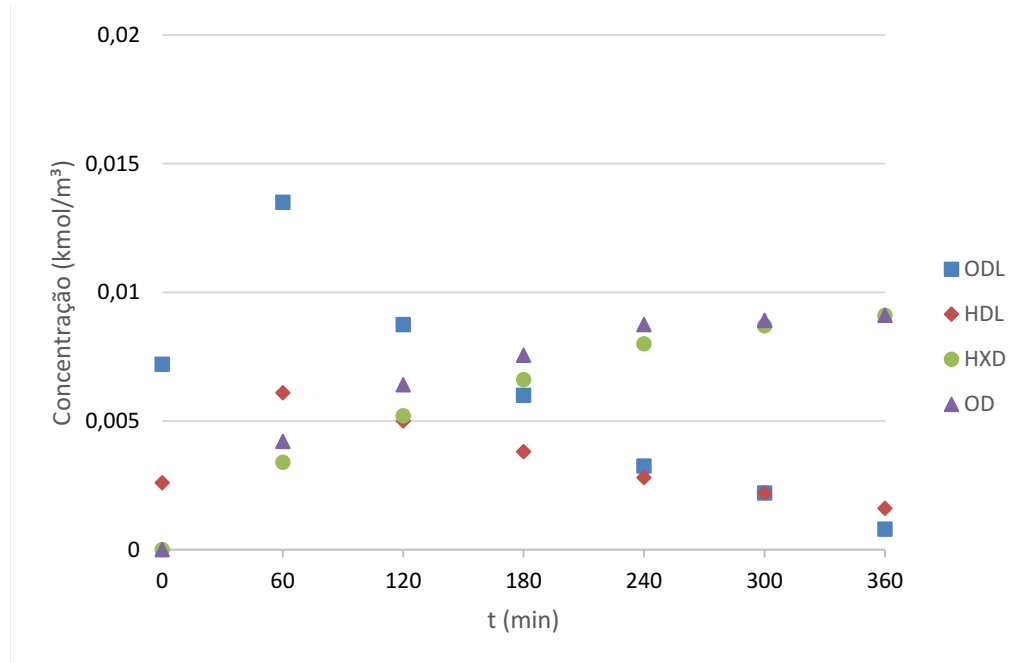
As constantes cinéticas elencadas na Tabela 13 foram ajustadas em função dos dados experimentais do trabalho de Yenumala, Sudhakara e Reddy (2016). Esses dados são aqui reproduzidos na Figura 17 (componentes de concentração mais elevada) e na Figura 18 (componentes de concentração menos elevada), indicando as concentrações dos componentes ao longo do tempo. Na primeira figura, os símbolos SA, PA, HPD e PD correspondem ao ácido esteárico, ácido palmítico, heptadecano e pentadecano, respectivamente. Na segunda figura, os símbolos ODL, HDL, HXD e OD estão associados ao octadecanol, hexadecanol, hexadecano e octadecano, respectivamente.

Figura 17 - Componentes de maior concentração na desoxigenação



Fonte: Yenumala, Maity e Shee, 2016.

Figura 18 - Componentes de menor concentração na desoxigenação



Fonte: Yenumala, Maity e Shee, 2016.

No trabalho em questão, foi utilizado um sistema reacional em batelada, a volume constante. Desse modo, o balanço material para um dado componente j pode ser escrito como:

$$\frac{dc_j}{dt} = \sum_i r_{ij} \quad (4)$$

Nessa equação, c_j é a concentração molar do componente j , t é o tempo e r_{ij} é a velocidade de reação do componente j numa dada reação i . O sistema de equações diferenciais resultante foi resolvido pelo método explícito de Euler, em planilha eletrônica, determinando-se então a variação das concentrações molares no tempo. Para resolver o sistema de equações diferenciais ordinárias, foram consideradas as condições iniciais especificadas na Tabela 14, que equivalem às condições experimentais utilizadas pelos autores do estudo. Mais uma vez, deve-se notar que apesar de a matéria-prima do processo ser composta por triglicerídeos, sua concentração inicial é igual a zero. Isso acontece porque no experimento os triglicerídeos em questão foram imediatamente convertidos a ácidos graxos. O tempo total de reação foi de 360 minutos.

Tabela 14 - Concentrações iniciais de cada componente no ajuste cinético

Componente	Concentração (mol/L)
Ácido esteárico	0,099
Ácido palmítico	0,065
Octadecanol	0,0072
Hexadecanol	0,0026

Fonte: Yenumala, Maity e Shee, 2016.

O ajuste das constantes cinéticas foi feito através da minimização do erro quadrático entre os resultados previstos pelo modelo, $c_{j,t}$, num dado tempo t em minutos, e os dados experimentais, $c_{j,t}^{exp}$, como indicado na equação a seguir, na qual n é o número total de componentes do meio reacional e m é o número de dados experimentais no tempo. Essa função foi otimizada através do Método do Gradiente Reduzido Generalizado (GRG), em planilha eletrônica (Excel), manipulando-se um total de 8 constantes cinéticas.

$$erro = \sum_{j=1}^n \sum_{t=1}^m (c_{j,t}^{exp} - c_{j,t})^2 \quad (5)$$

Para se avaliar o efeito da temperatura sobre o sistema reacional exotérmico, foram utilizadas as energias de ativação do trabalho de Yenumala, Sudhakara e Reddy (2016), previamente indicadas na Tabela 13.

4.1.2 Reação de Reforma do Glicerol

O modelo cinético proposto por Nayernia, Kazemein e Larimi (2019) considera apenas uma reação principal, demonstrada na Tabela 15, com cinética de primeira ordem e expressa em função da massa de catalisador, dependendo apenas da concentração de glicerol no meio reacional.

Tabela 15 - Reação e constante cinética da reação endotérmica

Reação	Constante Cinética ($m^3kg^{-1}s^{-1}$)
$C_3H_8O_3 + 3 H_2O \rightarrow 7 H_2 + 3 CO_2$	$1.82 \cdot 10^{-7}$

Fonte: Autor “adaptado de” Nayernia, Kazemeini e Larimi (2019)

Nesta reação, a velocidade é dada pela equação a seguir, na qual r_{endo} é escrita em mol/kg·s, k_{endo} em m³/kg·s e a concentração molar $C_{glicerol}$ expressa em mol/m³.

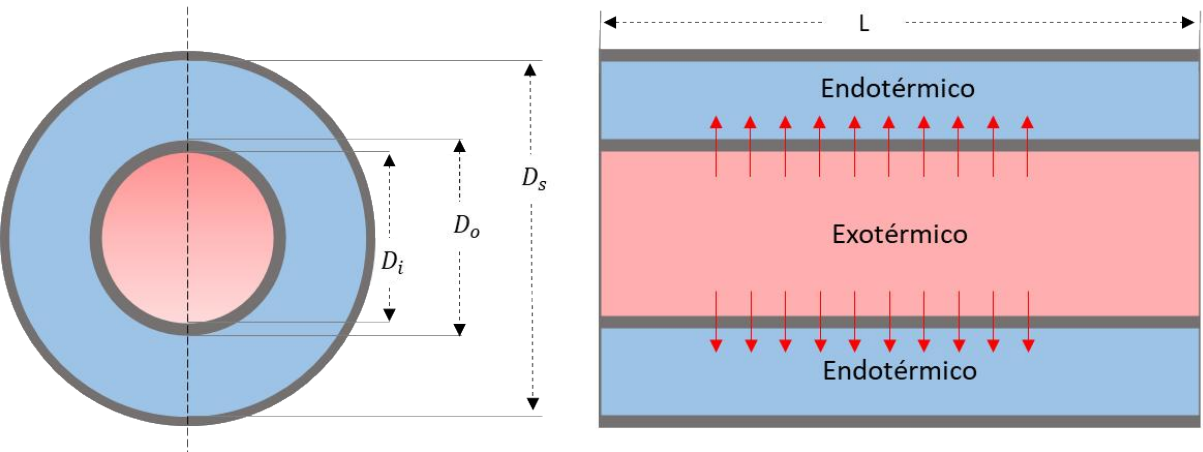
$$r_{endo} = k_{endo} C_{glicerol}$$

(6)

4.2 MODELAGEM MATEMÁTICA

O reator escolhido para esta avaliação foi o de duplo tubo com acoplamento recuperativo, principalmente pelo seu projeto mais simples, pelos produtos da reação exotérmica e endotérmica deixarem o sistema em correntes separadas e permitir condições operacionais diferentes em cada uma das correntes. A representação esquemática proposta ao reator está representada na Figura 19, onde D_i é o diâmetro interno do tubo interno, D_o é o diâmetro externo do tubo interno, ou seja, diâmetro interno mais a espessura das paredes do tubo interno, D_s o diâmetro interno do tubo externo e por último L representa o comprimento do tubo.

Figura 19 - Representação esquemática do reator proposto



Fonte: Autor.

A reação exotérmica, de desoxigenação, será conduzida no interior do tubo para maior segurança operacional e evitar perdas de calor. Por sua vez, a reação de reforma aquosa do glicerol, endotérmica, será realizada na região anular. As dimensões do reator foram adaptadas do trabalho de Iliuta et al. (2012) e o escoamento será realizado de maneira paralela entre os dois sistemas reacionais. As dimensões do reator a ser avaliado são indicadas na Tabela 16.

Tabela 16 – Geometria do reator proposto

Parâmetro	Desoxigenação	Reforma Do Glicerol	Unidade
Seção de escoamento	Interno	Anular	-
Comprimento do Reator	5	5	m
Diâmetro interno do tubo	28,4	36	mm
Espessura do Tubo	2	2	mm

Fonte: Autor “adaptado” de Iliuta et al. (2012).

Na modelagem matemática empregada no presente trabalho foram consideradas as seguintes hipóteses:

- I. Regime permanente;
- II. Modelo unidimensional, ou seja, assume-se que não haja gradiente de temperatura ou de concentração de produtos e reagentes na direção radial, apenas na direção axial;
- III. Modelo pseudo-homogêneo, ou seja, assume-se que não haja gradiente de temperatura ou de concentração de produtos e reagentes no catalisador;
- IV. Porosidade do leito constante;
- V. Coeficiente global de troca de calor constante.
- VI. Foram desprezadas perdas de calor com o ambiente

Para a simulação do processo proposto, primeiro, foram considerados os balanços materiais para cada um dos j componentes, como se indica nas equações 7 e 8, sendo F_j a vazão molar do componente j em mol/s, V o volume do sistema reacional em m^3 , r_{ij} a velocidade de reação do componente j na reação i , num total de I reações. Os subscritos *exo* e *endo* se referem aos meios exotérmico e endotérmico, respectivamente. A velocidade de reação para o meio exotérmico é expressa em base volumétrica ($mol/m^3 \cdot s$) e para o meio endotérmico é

escrita com base na massa de catalisador (mol/kg·s), sendo compensada pela densidade aparente do leito catalítico, ρ_{ap} , dada em kg/m³.

$$\frac{dF_{j_{exo}}}{dV} = \sum_{i=1}^I r_{ij_{exo}} \quad (7)$$

$$\frac{dF_{j_{endo}}}{dV} = \left[\sum_{i=1}^I r_{ij_{endo}} \right] \rho_{ap} \quad (8)$$

Além dos balanços molares, também é preciso resolver os balanços de energia, descritos na equação 9 e 10. Nessas expressões, V representa o volume do reator em m³, U o coeficiente global de transferência de calor em W/m²·K, a a área específica por volume do sistema reacional expressa em 1/m, ρ_{ap} é a densidade aparente do leito endotérmico em kg/m³, T_{endo} a temperatura do meio endotérmico, T_{exo} a temperatura do meio endotérmico, r_{ij} a velocidade de reação, $\Delta H_{r,i}$ a entalpia da i -ésima reação em J/mol, F_j a vazão molar do componente j e C_{p_j} o seu calor específico em J/mol·K.

$$\frac{dT_{exo}}{dV} = \frac{U a_{exo} (T_{endo} - T_{exo}) + \sum_{i=1}^n r_{ij} \Delta H_{r,i}}{\sum_{j=1}^n F_j C_{p_j}} \quad (9)$$

$$\frac{dT_{endo}}{dV} = \frac{U a_{endo} \rho_{ap} (T_{exo} - T_{endo}) + \sum_{i=1}^n r_{ij} \Delta H_{r,i} \rho_{ap}}{\sum_{j=1}^n F_j C_{p_j}} \quad (10)$$

A análise da operação será feita ao longo do comprimento axial L do reator. Como o volume do meio reacional é relacionado pelo comprimento por meio da área de seção transversal A_c , com $V = A_c L$, as equações 7, 8, 9 e 10 podem ser reescritas em função do comprimento L do reator, em metros. Como resultado disso, os balanços materiais e de energia foram reescritos de acordo com as Equações 11 a 14.

$$\frac{dF_{j_{endo}}}{dL} = \sum_{i=1}^I r_{ij} A_{c_{endo}} \quad (11)$$

$$\frac{dF_{j_{exo}}}{dL} = \left[\sum_{i=1}^I r_{ij} \right] \rho_{ap} A_{c_{exo}} \quad (12)$$

$$\frac{dT_{exo}}{dL} = \frac{Ua_{exo}(T_{endo} - T_{exo}) A_{c_{exo}} + \sum_{i=1}^n r_{ij} \Delta H_{r,i}}{\sum_{j=1}^n F_j C_{p_j}} \quad (13)$$

$$\frac{dT_{endo}}{dL} = \frac{Ua_{endo}\rho_{ap}(T_{exo} - T_{endo})A_{c_{endo}} + \sum_{i=1}^n r_{ij} \Delta H_{r,i}\rho_{ap}}{\sum_{j=1}^n F_j C_{p_j}} \quad (14)$$

Para o cálculo de perda de carga nos meios catalíticos foi utilizada a equação de Ergun (equação 15), na qual a porosidade do leito é representada por ε , Re é o número de Reynolds, v_s fluxo mássico em $\text{kg/m}^2\cdot\text{s}$, ρ a densidade da mistura em kg/m^3 , d_p o diâmetro da partícula do catalisador em metros e ϕ o fator de Ergun.

$$\frac{dP}{dL} = \left[\left(\frac{1 - \varepsilon^2}{\varepsilon^3} \right) \frac{36 \phi}{Re} \right] \left[\frac{v_s^2 \rho}{d_p} \right] \quad (15)$$

O sistema de equações diferenciais representado pelos balanços materiais e de energia, juntamente com as equações de perda de carga, foi resolvido pelo método de Rosenbrock de segunda ordem, em Matlab, utilizando-se a rotina *ode23s*, adequada para sistemas rígidos.

As condições operacionais do caso basearam-se nos artigos de Iliuta et al. (2012), para a reação de reforma do glicerol, e no trabalho de Yenumala, Maity e Shee, (2016) para a reação de desoxigenação. Como a reação exotérmica foi realizada experimentalmente em reator batelada, foi necessário determinar a vazão com base no tempo espacial, ou seja, igualando o tempo espacial do caso base com o tempo de reação do documento foi possível obter a vazão do meio exotérmico.

Apresenta-se na Tabela 17 as condições de operação consideradas inicialmente no presente trabalho, o percentual da Triestearina trata do percentual restante do meio após a aplicação do percentual de Solvente, ou seja, 60% dos 4% da desoxigenação que não são solventes.

Tabela 17 - Condições de operação do sistema acoplado

Parâmetro	Desoxigenação	Reforma Do Glicerol	Unidade
Vazão molar	0,00068	0,251	mol/s
Temperatura	613	523	m
Pressão	30	32	bar
%Glicerol	-	2,1	%
%Solvente	96	-	%
%Triestearina	60	-	%
Diâmetro da partícula (catalisador)	3,2	3	mm
Densidade do catalisador	4200	1200	kg/m ³
Porosidade do Leito	0,37	0,37	-

Fonte: Autor “adaptado de” Iliuta et al. (2012) e Yenumala, Maity e Shee, (2016).

4.3 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

Para a simulação do processo descrito na seção anterior, são necessárias diversas propriedades físicas, além do coeficiente global de troca térmica. Os calores específicos dos componentes estão listados na Tabela 18e, como simplificação, foram considerados constantes em relação à temperatura.

Tabela 18 - Calores específicos

Componente	C_P ($\frac{J}{mol \cdot K}$)
Triestearina	1940,93
Tripalmitina	1757,74
Ácido esteárico	656,08
Ácido palmítico	635,08
Heptadecano	532,03
Pentadecano	470,62
Octadecanol	705,20
Hexadecanol	524,16
Octadecano	562,72
Hexadecano	500,28
Octadecanal	342,58
Hexadecanal	305,93
Glicerol	221,18
Água	83,66

Fonte: National Institute of Standards and Technology (2023).

As demais propriedades físicas (densidade, viscosidade, condutividade térmica) foram levantadas no *software* Aspen para as temperaturas iniciais e consideradas constantes ao longo do reator. Os pacotes termodinâmicos utilizados foram: Redlich-Kwong-Soave para a desoxigenação e Redlich-Kwong-Soave com Wong-Sandler para a reforma do glicerol.

A equação 16, descrita por Nietert (1983), trata do coeficiente de película em leitos fixos, o subscrito i representa a reação na qual estamos calculando o parâmetro, endotérmica ou exotérmica.

$$\frac{h_i D_i}{k_m} = 0,813 e^{\left(\frac{-6d_p}{D_i}\right)\left(\frac{d_p G}{\mu_g}\right)^{0,9}} \quad (16)$$

A equação 17 descrita por Smith (1970) trata do coeficiente global de troca térmica o subscrito i representa a reação na qual estamos calculando o parâmetro, endotérmica ou exotérmica. Neste trabalho foram consideradas apenas as resistências convectivas dos fluidos.

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_{exo}} + \left(\frac{A_{exo}}{A_{endo}} \cdot \frac{1}{h_{endo}} \right) \quad (17)$$

4.4 COMPATIBILIZAÇÃO DAS REAÇÕES

Com o caso base estabelecido pelas dimensões do reator descritas na Tabela 16 e as condições de operação apresentadas na Tabela 17, faz-se necessário avaliar se neste arranjo a conversão e a troca térmica das duas reações estão atingindo níveis satisfatórios. Se não estiverem, é importante que os dois meios reacionais sejam compatibilizados entre si, de modo a melhorar a conversão e a troca de calor.

Admitiu-se como hipótese no presente trabalho que o coeficiente global de troca de calor U deveria ser maior do que $30 \text{ W/m}^2\cdot\text{K}$, de maneira a justificar o acoplamento. Outra hipótese admitida é a de que as conversões atinjam pelo menos 50%.

Considerando-se o grande número de variáveis em jogo, fez-se inicialmente uma varredura do impacto da vazão mássica do meio exotérmico sobre a troca de calor e sobre o grau de conversão desse meio reacional.

Tendo em mente que o meio exotérmico requer tempo espacial muito maior do que o meio endotérmico, uma das variáveis avaliadas na compatibilização entre as reações é a relação R_{Ac} entre as áreas de escoamento do meio exotérmico, $A_{c_{exo}}$, e do endotérmico, $A_{c_{endo}}$. O adimensional R_{Ac} é definido na Equação 18. Para um dado comprimento fixo do reator, a

relação R_{Ac} impacta diretamente no tempo espacial sistema endotérmico. Outro parâmetro aqui avaliado é a relação entre as vazões mássicas do meio exotérmico (w_{exo}) e endotérmico (w_{endo}) alimentadas ao reator, conforme se expressa na Equação 19. Essa relação entre as vazões, aqui chamada de R_w , também tem impacto direto sobre o tempo espacial do meio endotérmico. Esses dois parâmetros adimensionais foram mapeados nos intervalos $0,2 < R_{Ac} < 50,0$ e $0,3 < R_w < 10$, verificando-se o efeito sobre o coeficiente global de troca de calor e sobre os graus de conversão dos meios exotérmico e endotérmico.

$$R_{Ac} = \frac{A_{c_{exo}}}{A_{c_{endo}}} \quad (18)$$

$$R_w = \frac{w_{exo}}{w_{endo}} \quad (19)$$

Por último, serão analisadas mudanças na corrente exotérmica que influenciam diretamente na sua conversão, como: composição de entrada, entre solvente e proporção dos ácidos, pressão de hidrogênio, temperatura. Estes serão os últimos recursos utilizados para o ajuste já que podem de alguma maneira interferir na cinética da reação proposta, sendo necessário a validação experimental destas combinações.

A Tabela 19 apresenta os limites de varredura utilizados nas análises, estabelecidos com base nos artigos base e nos artigos apresentados na seção 3 para cada uma das reações.

Tabela 19 - Limites de varredura das principais variáveis

Parâmetro	Mínimo	Máximo	Unidade
Rw	0,2	50	-
Rac	0,3	10	-
Temperatura Exotérmica	553	633	K
Temperatura Endotérmica	473	523	K
Pressão de Hidrogênio (exo)	20	40	Bar
%solvente (exo)	30	96	%
%ácido esteárico (exo)	40	70	%

Fonte: Autor.

O grau de conversão das reações, é indicado na Equação 20, na qual F_j representa a vazão molar do componente, F_{j_0} a vazão molar de alimentação. Na reação endotérmica o reagente limitante é o glicerol que se apresenta em concentração muito menor que a água, já na reação exotérmica temos dois reagentes limitantes, ácido palmítico e ácido esteárico, ambos

apresentam praticamente a mesma constante cinética logo possuem conversões que podem ser consideradas iguais.

$$X = \frac{F_{j_o} - F_j}{F_{j_o}} \quad (20)$$

Após obter a troca de calor e conversão desejadas, irá se analisar também quanto do reator está sendo utilizado por cada reação, conversões muito rápidas de algum dos meios podem gerar um desperdício de meio reacional, ou seja, estaria sendo pouco eficiente o acoplamento dado que poderia se realizar a reação em pelo menos mais de 50% do comprimento do reator. Para atingir este nível de acoplamento, pode-se alterar o diâmetro interno do reator e realizar novamente as análises comentadas acima.

4.5 OTIMIZAÇÃO

Nesta seção será descrita a metodologia aplicada a otimização das condições operacionais deste acoplamento, com foco em aumentar o retorno econômico do sistema, sem perder de vista as metas apontadas na seção anterior.

Após compatibilização das reações apontadas definiu-se uma função que traduzisse o potencial lucro do processo. Pela receita obtida pelo potencial de venda dos produtos, subtraída dos custos de matéria prima anualmente temos a potencial rentabilidade do processo descrita em US\$/ano. Essa função foi definida como lucro potencial anual e será representada pela sigla LP, na equação abaixo calcula-se esta função utilizando a receita ou custo de cada um dos j componentes, sendo F_j a vazão molar do componente j em mol/s, Vm o valor de mercado em US\$/mol, t_{anual} fator de tempo a ser considerado, anual e de valor 31.536.000 s/ano. Não foram considerados os custos de construção do reator, os custos de separação dos produtos e manutenção.

$$LP = \left[\sum_{i=1}^j F_j \cdot Vm \right] \cdot t_{anual} \quad (22)$$

Na Tabela 20 estão dispostos os valores de mercado Vm de cada um dos componentes da reação, estes valores serão utilizados na aplicação da equação 22. O valor de mercado da água e do dodecano foram considerados 0 por motivos diferentes, a água devido ao seu baixo custo em relação aos outros componentes e o dodecano pelo potencial de reciclagem do mesmo no processo.

Tabela 20 - Preços de mercado dos componentes da reação

<i>Componente</i>	<i>Valor de mercado (US\$/mol)</i>	<i>Valor de mercado (US\$/kg)</i>
Ácido esteárico	204,8	720,0
Ácido palmitico	13,8	54,0
Água	0,0	0,0
Dodecano	0,0	0,0
Glicerol	0,4	4,4
heptadecano	149,1	620,0
Hexadecano	294,3	1.300,0
Hexadecanol	26,7	110,0
Hydrogen	4.438,6	9,0
Octadecano	85,5	336,0
Octadecanol	29,8	110,0
Pentadecano	161,4	760,0
Triestearina	614,5	761,1
Tripalmitina	41,5	46,6

Fonte: Chemical Book (2023).

Buscou-se maximizar a equação 22 utilizando as variáveis e faixas de operação dispostas na Tabela 19, utilizando a rotina *fmincon* disponível no MATLAB. Para isto, esta rotina utiliza o método de programação sequencial quadrática, onde a cada iteração é realizado um incremento de valor numérico as variáveis e resolvida uma programação quadrática.

5 RESULTADOS

5.1 AJUSTE DO MODELO CINÉTICO DA REAÇÃO DE DESOXIGENAÇÃO

Realizando o ajuste cinético descrito na seção 4.1.1.1 pela minimização dos erros quadráticos entre as concentrações experimentais e calculadas, foram obtidas as constantes cinéticas apresentadas na Tabela 21.

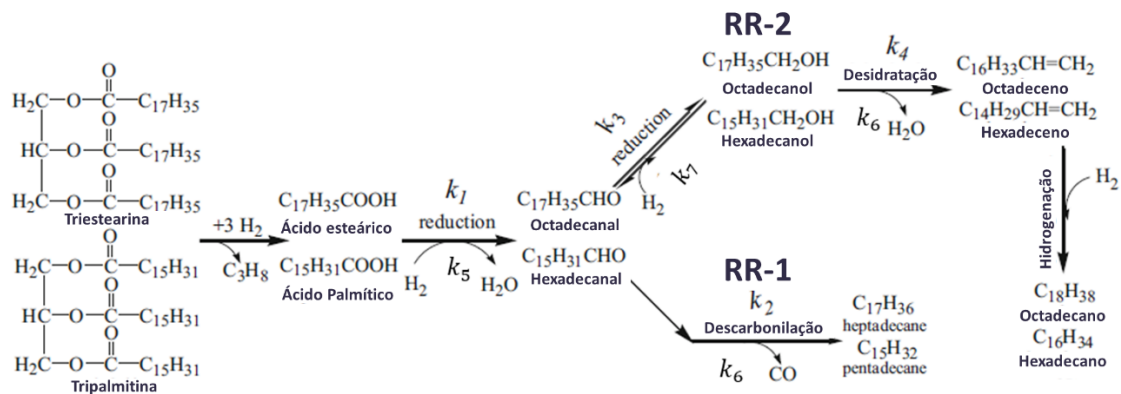
Tabela 21- Constantes cinéticas das reações ajustadas

Reações	Constante Cinética	Unidade
1	$6,5912 \cdot 10^{-11}$	1/(s Pa)
2	$19,59 \cdot 10^5$	1/s
3	0,55	1/(s Pa)
4	$6,06 \cdot 10^{-5}$	1/s
5	$6, \cdot 10^{-11}$	1/(s Pa)
6	51,62	1/s
7	$2,72 \cdot 10^{-6}$	1/(s Pa)
8	$1,29 \cdot 10^{-4}$	1/s
Equilíbrio	906,5	

Fonte: Autor

Para comodidade de leitura e análise dos resultados desta seção, apresenta-se novamente o esquema reacional da reação de desoxigenação na Figura 20.

Figura 20 - Esquema reacional da desoxigenação

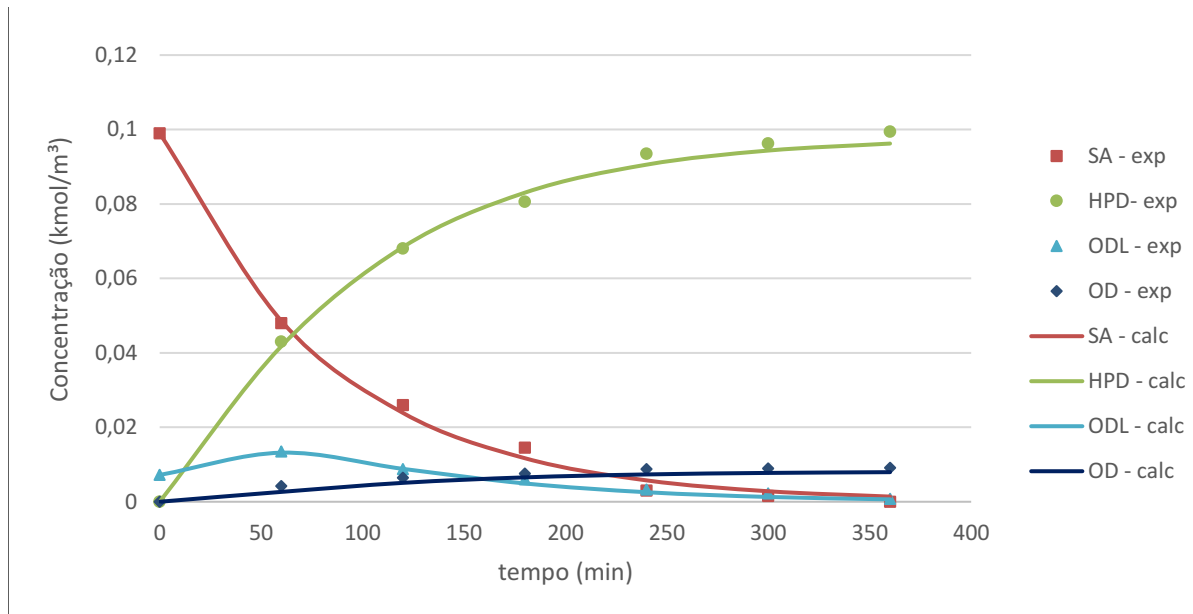


Fonte: Autor “adaptado de” Yenumala, Maity e Shee, 2016.

A Figura 21 a seguir ilustra a estimativa da concentração de diferentes componentes prevista pelo modelo com as constantes cinéticas ajustadas (linhas sólidas) com os dados experimentais (pontos), provenientes de literatura. Essa figura se refere aos produtos relacionados com o ácido esteárico. Os dados em vermelho representam o ácido esteárico (SA),

em verde o heptadecano (HPD), em azul claro o octadecanol (ODL) e em azul escuro o octadecano (OD). Percebe-se que o ajuste foi muito próximo aos dados experimentais.

Figura 21 – Cinética do ácido esteárico

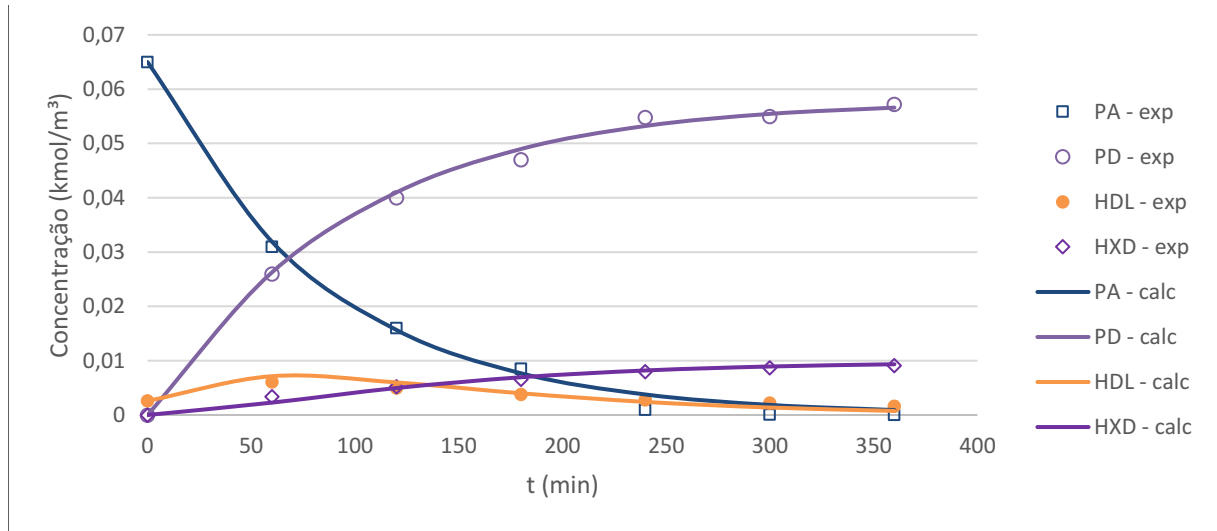


Fonte: Autor

Pode-se observar também na Figura 21 que existe uma preferência pela produção do heptadecano frente ao octadecano, isto acontece devido a rota mais simples para produção do heptadecano (RR-1), demonstrada na Figura 20, apenas uma reação enquanto para produção do octadecano temos 2 reações sendo uma delas com equilíbrio químico (RR-2). Além disso a constante cinética da reação de produção do heptadecano, reação 2 é igual a $19,59 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ enquanto a constante cinética da reação 3, reação inicial a produção de octadecano, é de $1,65 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ na pressão de $30 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, pressão em que a reação foi realizada.

Na Figura 22 se faz comparação semelhante à da figura anterior, mas agora para os componentes ligados ao ácido palmítico (PA), representado em azul escuro. Tem-se uma produção importante de pentadecano (PD) nessa rota, representado em roxo claro, seguida pela de hexadecano (HXD). Mais uma vez, conseguiu-se um bom ajuste das constantes cinéticas, conforme se pode observar comparando os resultados previstos pelo modelo com os dados experimentais.

Figura 22 – Cinética do ácido palmítico



Fonte: Autor

Pelos mesmos motivos apresentados para a reação do ácido esteárico a reação do ácido palmítico apresenta preferência pela rota reacional 1, ao invés da rota reacional 2. Vale destacar que eventuais aumentos na pressão de hidrogênio do meio favorecem as rotas reacionais 2 já que as constantes cinéticas das reações 3 e 7, reações de redução dos aldeídos, dependem desta pressão. Com o favorecimento da cinética dessas reações uma porção maior dos aldeídos seguiriam por esta rota favorecendo pôr fim a produção de octadecano e hexadecano.

Além da análise gráfica realizou-se também a análise dos R^2 (coeficiente de determinação) por componente do meio reacional, disposto na Tabela 21, pode-se observar que o ajuste do modelo cinético apresentou grande impacto principalmente nos componentes ODL e HDL, que partiram de um R^2 menor que 20% para níveis acima de 90%.

Tabela 22 - R^2 por componente

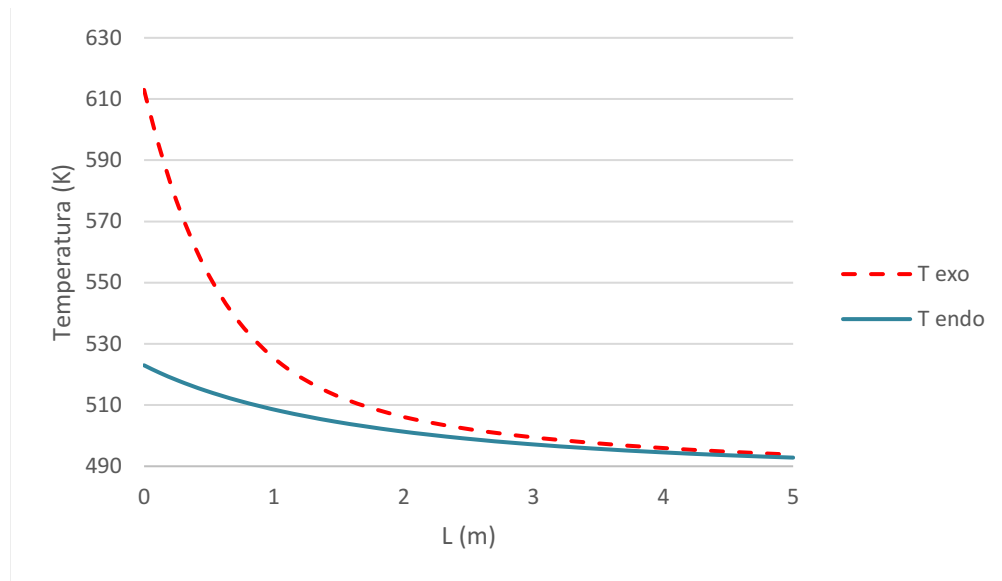
Componente	R^2	
	Ajustado	Artigo
<i>SA</i>	99,5%	97,2%
<i>PA</i>	99,7%	96,8%
<i>HPD</i>	99,7%	99,2%
<i>PD</i>	98,9%	98,6%
<i>ODL</i>	99,2%	19,4%
<i>HDL</i>	95,0%	14,7%
<i>OD</i>	98,4%	74,9%
<i>HXD</i>	96,9%	89,7%
<i>SA</i>	99,5%	97,2%

Fonte: Autor

5.2 CASO BASE

Nesta seção analisa-se o caso base apresentado na Tabela 16 e na Tabela 17, com a geometria e as condições do meio endotérmico sugeridas por Iliuta et al. (2012) e as condições do meio exotérmico tomadas de Yenumala, Maity e Shee (2016). Tendo-se em vista que as reações apresentam cinéticas químicas bastante distintas entre si, é preciso avaliar o desempenho da troca de calor e das conversões atingidas nos meios reacionais. Na Figura 23 são apresentados os perfis de temperatura do meio exotérmico (vermelho) e endotérmico (azul) para o caso base, em função da posição axial L do reator.

Figura 23 - Perfil de Temperatura do caso base



Fonte: Autor.

Como se observa na Figura 23, as temperaturas atingidas não apresentaram nenhum descontrole que pudesse inviabilizar a operação. Porém, a temperatura do meio exotérmico cai e rapidamente e tende ao patamar de temperatura da reação endotérmica, na casa de 495 K. Esse baixo nível de temperatura do meio exotérmico pode comprometer a conversão das reações. Uma das justificativas para tal comportamento no perfil de temperaturas é a relação entre as vazões mássicas w_i entre o meio exotérmico e o endotérmico, indicadas na Tabela 23.

A vazão mássica do meio exotérmico é de $1,20 \cdot 10^{-4}$ kg/s enquanto a do meio endotérmico é de $4,93 \cdot 10^{-3}$ kg/s, levando a uma relação R_w de 0,024. A baixa vazão mássica da reação exotérmica também prejudica a troca de calor, sendo este meio limitante em relação ao coeficiente global de troca térmica. Na Tabela 23 nota-se que o coeficiente global de troca de calor U , de $6,25$ W/m²·K, é praticamente igual ao coeficiente de película do meio exotérmico.

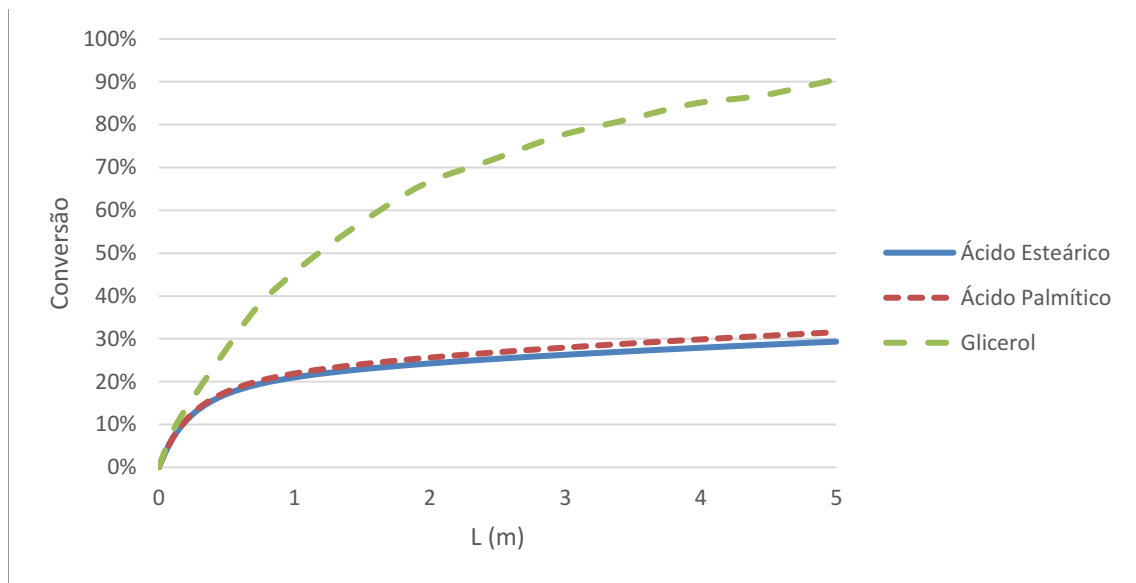
Tabela 23 – Vazões mássicas e parâmetros de troca térmica dos dois meios no caso base

Parâmetro	Unidade	Exotérmico	Endotérmico
w_i	kg/s	$1,20 \cdot 10^{-4}$	$4,93 \cdot 10^{-3}$
h_i	W/m ² ·K	6,29	1121,6
U	W/m ² ·K	6,25	

Fonte: Autor.

Na Figura 24 se apresenta a conversão do glicerol (curva verde), associada ao meio endotérmico, e a conversão em ácido esteárico (curva azul) e ácido palmítico (curva vermelha), provenientes do meio exotérmico. Essas conversões aparecem em função da posição axial do reator e se referem às condições do caso base.

Figura 24 - Conversão dos principais reagentes do caso base



Fonte: Autor.

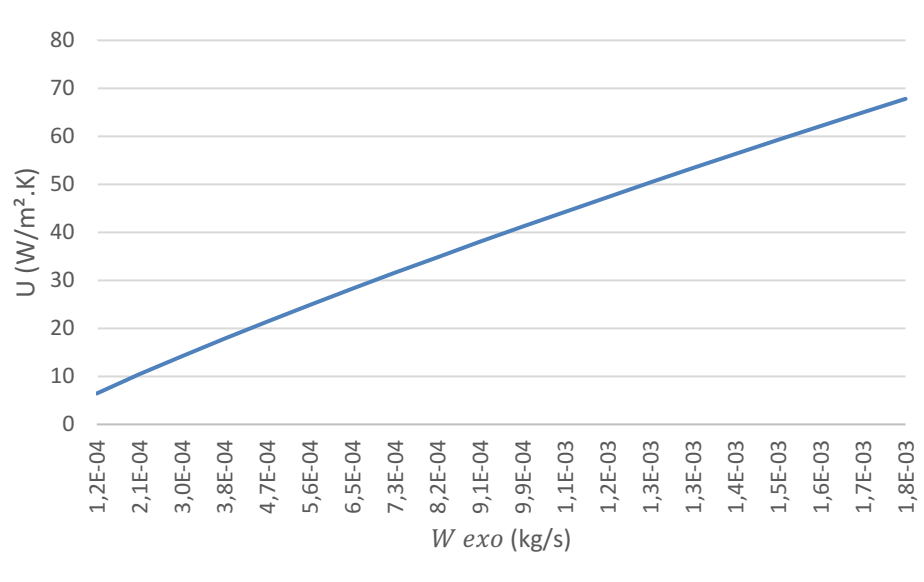
Analisando a Figura 24, é possível perceber que a reação exotérmica não tem aumento substancial em sua conversão ao longo do reator, principalmente devido à queda da temperatura. Por mais que na entrada do reator os dois meios apresentem taxas de conversão próximas, a vazão mássica do meio exotérmico é proporcionalmente pequena. Assim, a reação exotérmica cede calor para o meio endotérmico e sua temperatura diminui, comprometendo a conversão do ácido esteárico e do palmítico.

Logo, para que o acoplamento dessas reações apresente uma boa conversão de ambos os reagentes, e que a troca de calor seja significativa, é preciso que o coeficiente global de troca de calor seja aumentado e que condições operacionais sejam aprimoradas para que a reação exotérmica também atinja um grau de conversão mais elevado. Na próxima seção se promove a compatibilização entre os meios reacionais para que isso aconteça.

5.3 COMPATIBILIZAÇÃO DAS REAÇÕES

Para a compatibilização dos meios reacionais, são analisadas diferentes faixas de operação das reações bem como mudanças na geometria do reator. O primeiro ponto de ajuste considerado é a avaliação do efeito da vazão mássica do meio exotérmico sobre o coeficiente global de troca de calor. A justificativa desse ajuste é que é o meio exotérmico limitante na troca de calor. Na Figura 25 se indica o efeito da vazão mássica w_{exo} sobre o coeficiente global U . Ao se aumentar w_{exo} , a velocidade de escoamento do meio exotérmico se eleva, aumentando o coeficiente convectivo. Como se observa na curva a seguir, esse efeito tem impacto direto sobre o coeficiente global de troca de calor.

Figura 25 - Variação Coeficiente global de troca térmica pela vazão mássica exotérmica



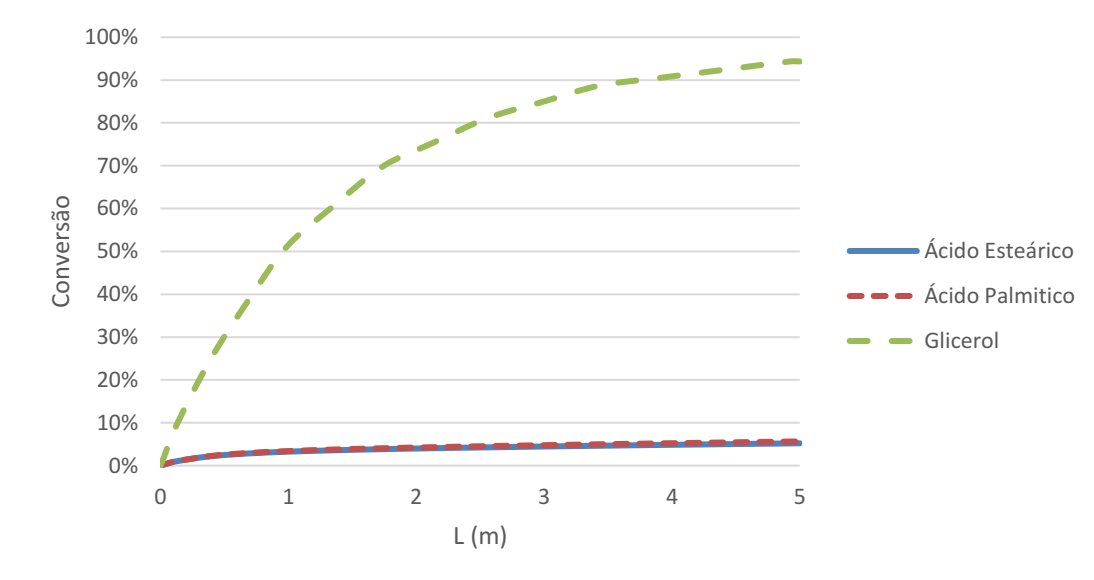
Fonte: Autor.

Conforme se arbitrou anteriormente, o coeficiente global de troca de calor deveria ser de pelo menos 30 W/m².K. Para isso, a vazão mássica deveria ser maior do que $6,75 \cdot 10^{-4}$ kg/s. Com o intuito de se ter uma pequena margem de segurança para a troca de calor, estipulou-se uma vazão mássica do meio exotérmico de $9,50 \cdot 10^{-4}$ kg/s, correspondendo a um coeficiente global de 40 W/m².K.

A vazão mássica w_{exo} mais alta também influencia no tempo espacial do meio exotérmico: esse tempo é reduzido, o que faz com que a conversão tenda a piorar. Na Figura 26 é indicada a conversão dos principais reagentes ao longo do eixo axial do reator. Observa-

se que há uma diminuição significativa da conversão do meio exotérmico, que não ultrapassa 5%.

Figura 26 - Perfis de conversão para w_{exo} de $9,50 \cdot 10^{-4}$ kg/s



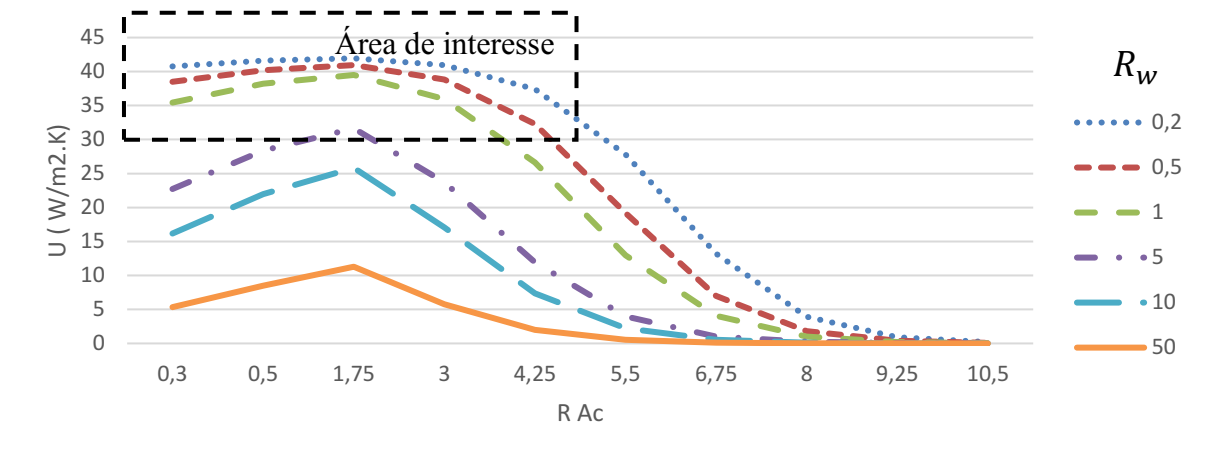
Fonte: Autor.

Mesmo com a melhora na troca de calor, a conversão do meio exotérmico não é adequada. Com o intuito de que essa conversão seja aumentada, busca-se ajustar as condições da corrente endotérmica de modo que se tenha um aumento da conversão do meio exotérmico. Para isso, fez-se uma análise do efeito dos parâmetros R_{Ac} e R_w sobre os graus de conversão e coeficientes globais de troca de calor do meio. Vale lembrar que R_{Ac} é a relação entre as áreas de escoamento do meio exotérmico (tubos) e endotérmico (anular), enquanto R_w é a razão entre a vazão mássica do meio exotérmico pela vazão mássica do meio endotérmico. Na determinação de R_{Ac} , o diâmetro do tubo interno foi mantido fixo em 28,4 mm, ou seja, variou-se o valor do tamanho da região anular. No cálculo de R_w , a vazão mássica do meio exotérmico foi fixada em $9,50 \cdot 10^{-4}$ kg/s.

Na figura 27 se faz um mapeamento de R_{Ac} (eixo horizontal) e de R_w (curvas em diferentes cores) sobre o coeficiente global de transferência de calor U . Nessa figura, pode-se notar uma diminuição no valor de U para valores elevados de R_{Ac} . Nesse caso, com R_{Ac} alto, a área transversal da região anular será maior do que a do tubo, fazendo com que a velocidade de escoamento do meio endotérmico diminua e afete o coeficiente de película desse meio, h_{endo} . Assim, o meio endotérmico passaria a ser o limitador para a troca de calor, com um baixo valor

de h_{endo} . Nessa figura também se destaca uma região de interesse para o projeto do reator, na qual os coeficientes globais de troca são maiores do que $30 \text{ W/m}^2\cdot\text{K}$.

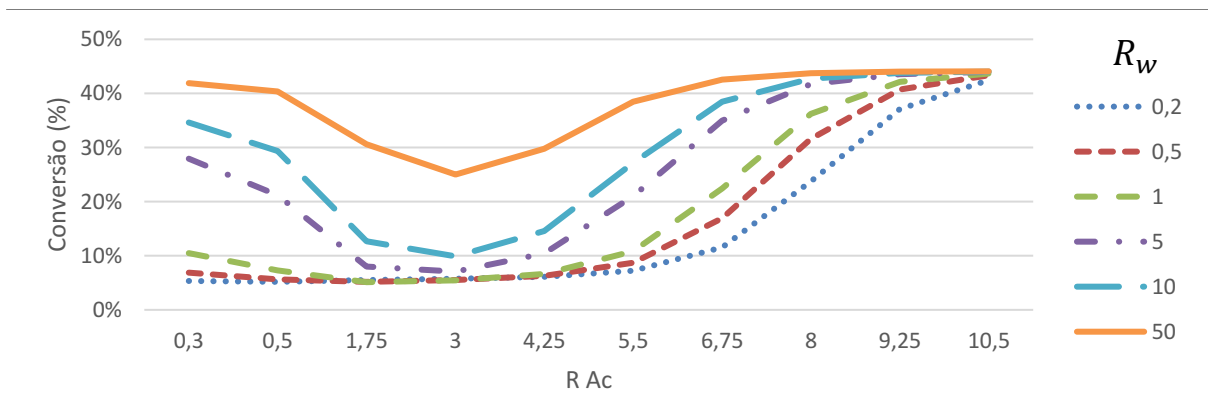
Figura 27 - Coeficiente global de troca térmica em função de R_w e R_{Ac}



Fonte: Autor

A Figura 28 é análoga à figura anterior, mas agora se avalia o efeito de R_{Ac} (eixo horizontal) e de R_w (curvas com cores diferentes) sobre o grau de conversão da reação exotérmica. Vê-se que a conversão do meio exotérmico é favorecida por valores mais altos de R_w , pois nessa situação a vazão w_{endo} será mais baixa, fazendo com que os perfis de temperatura do meio exotérmico operem em patamares mais elevados. Os vales na região de R_{Ac} igual a 3 são resultado da combinação de uma melhora na troca térmica e da velocidade em que o reagente endotérmico é consumido, fazendo com que o perfil de temperatura do meio exotérmico diminua e, com isso, sua conversão.

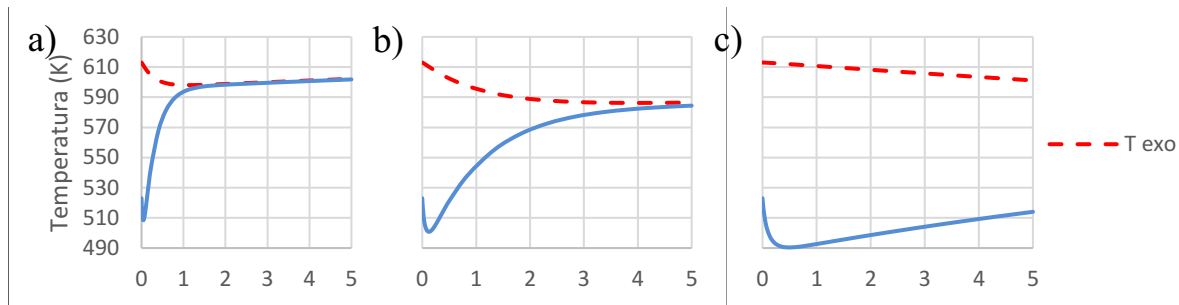
Figura 28 - Conversão reação exotérmica em função R_w e R_{Ac}



Fonte: Autor.

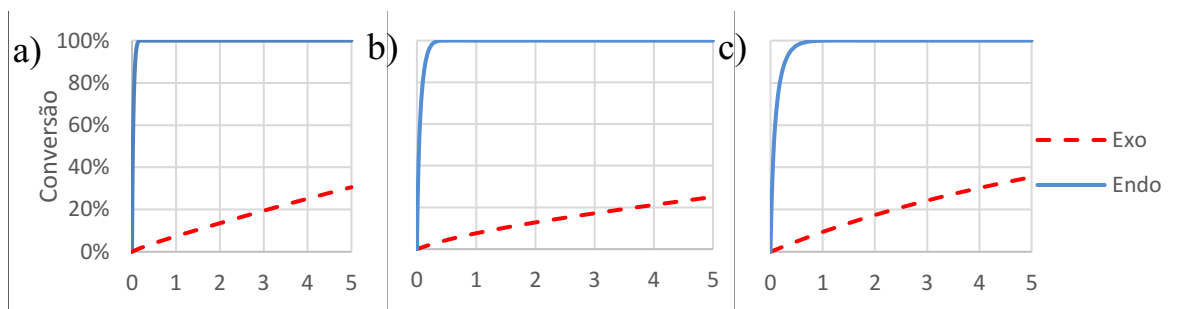
Para embasar a discussão sobre os efeitos de R_w e de R_{Ac} nos perfis de temperatura e conversão, eles são apresentados na Figura 29 e Figura 30, sendo R_w igual a 50 e combinações de R_{Ac} de 1,75, 3 e 5.

Figura 29 - Perfil de temperatura com $R_w = 50$ e (a) $R_{Ac} = 1,75$ (b) $R_{Ac} = 3$ (c) $R_{Ac} = 5$



Fonte: Autor.

Figura 30 - Conversão das reações com R_w em 50 e (a) $R_{Ac} = 1,75$ (b) $R_{Ac} = 3$ (c) $R_{Ac} = 5$



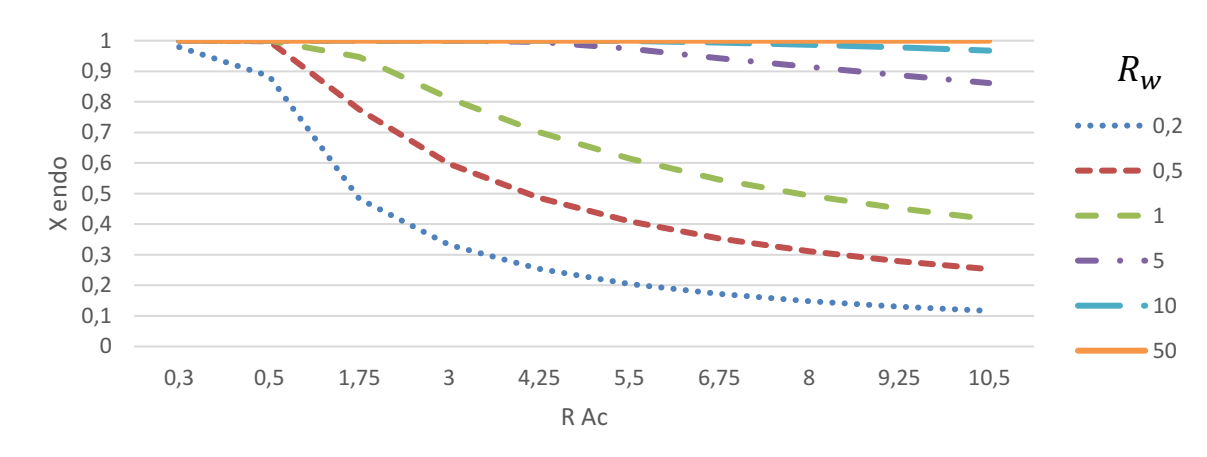
Fonte: Autor.

Para um R_w fixo de 50, o valor de R_{Ac} igual a 1,75 corresponde a um máximo do coeficiente global de troca de calor (figura 27 curva laranja). Para esse ponto de operação, vê-se que os perfis de temperatura chegam rapidamente num patamar próximo a 600 K (figura 29 a), com conversão quase imediata da reação endotérmica (figura 30 a). Ao se analisar o par R_w de 50 e R_{Ac} de 5, nota-se uma queda no valor do coeficiente global em relação ao par R_w de 50 e R_{Ac} de 1,75 (figura 27, curva laranja). Nesse caso, a temperatura do meio exotérmico fica, na média, em temperaturas mais elevadas (figura 29 c), o que leva a uma melhora da conversão das reações exotérmicas (figura 30 c), que alcançam quase 40%. Por último, para o par R_w de 50 e R_{Ac} de 3, nota-se uma queda no valor do coeficiente global em relação ao par R_w de 50 e R_{Ac} de 1,75 (figura 27, curva laranja). Nesse caso, a temperatura do meio exotérmico atinge

níveis mais baixos (figura 29 b), o que leva a uma piora da conversão das reações exotérmicas (figura 30 b), que alcançam 25%.

A influência de R_w e de R_{Ac} também foi avaliada sobre o grau de conversão do meio endotérmico, como ilustra a Figura 31, em seu eixo vertical. O eixo horizontal corresponde aos valores de R_{Ac} e as curvas intermediárias são associadas a R_w . Percebe-se que ao se reduzir a vazão mássica do meio endotérmico, o valor de R_w aumenta, fazendo com que o tempo espacial da corrente endotérmica aumente, elevando a conversão. Na curva laranja, por exemplo, com um R_w de 50, a variável R_{Ac} praticamente não influencia na conversão, que fica próxima de 100%. Um raciocínio análogo pode ser aplicado para a relação R_{Ac} entre as áreas transversais do meio exotérmico e endotérmico. Os valores pequenos de R_{Ac} estão associados a uma grande área transversal do meio endotérmico, na região anular, fazendo com o volume desse meio reacional também aumente. Portanto, se o volume do meio reacional se eleva, o tempo espacial também aumenta, melhorando a conversão. Para um R_{Ac} de 0,3 o tempo espacial da reação endotérmica é de 30 minutos e quando R_{Ac} passa a 10,5 o tempo espacial reduz para menos de 1 minuto, por exemplo.

Figura 31 - Conversão da Reação Endotérmica em função de R_w e R_{Ac}

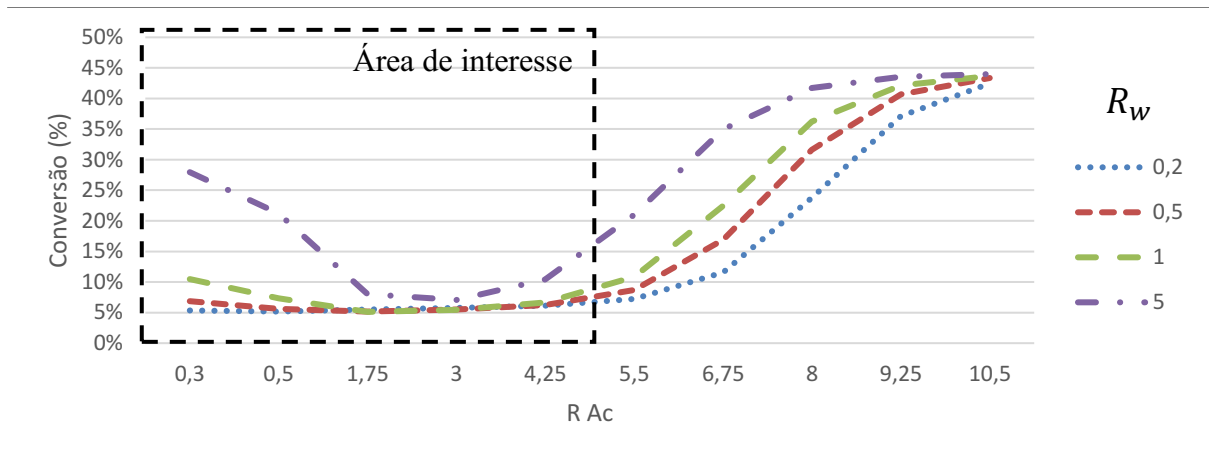


Fonte: Autor.

Analizados os comportamentos de cada meio reacional e do coeficiente global de transferência de calor, é relevante se estudar quais as melhores condições de projeto para se ter boa conversão e boa troca de calor. Ao se retomar a Figura 27, vê-se que a região de operação que corresponde a um coeficiente global de troca de calor maior do que $30 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$ corresponde ao intervalo 0,2 a 5,0 para R_w e de 0,3 a 5,0 para R_{Ac} . Esse intervalo é aplicado sobre o grau de conversão do meio exotérmico, como indica a figura 32 Na área destacada nessa figura, as

maiores conversões do meio exotérmico estão atreladas para o valor de R_w igual a 5 (curva roxa). Ainda com o intuito de se manter o coeficiente global num valor maior do que $30 \text{ W/m}^2\cdot\text{K}$, estipulou-se um valor para a relação R_{Ac} de 0,75, mesmo em detrimento da penalidade sofrida no grau de conversão do meio exotérmico. Em realidade, não é trivial se encontrar uma única condição de R_w e de R_{Ac} que ao mesmo tempo leve a uma boa conversão das reações e também proporcione um valor mais elevado do coeficiente global de troca de calor.

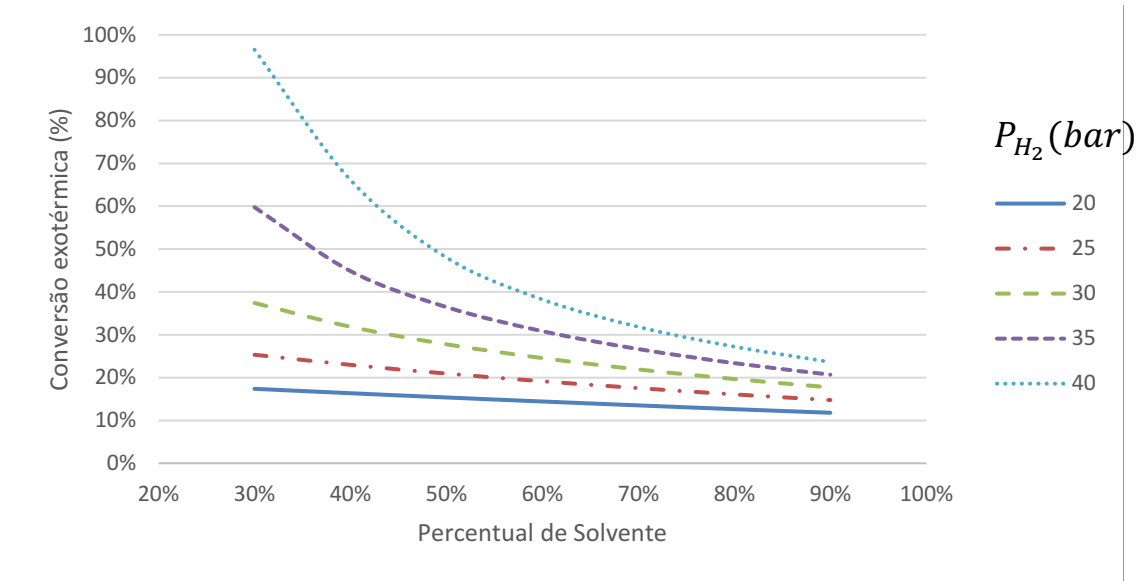
Figura 32 - Análise de área de interesse na conversão da reação exotérmica



Fonte: Autor.

Em realidade, não é trivial se encontrar uma única condição de R_w e de R_{Ac} que ao mesmo tempo leve a uma boa conversão das reações e também proporcione um valor mais elevado do coeficiente global de troca de calor. Mesmo assim, seguiu-se com a combinação R_w igual a 5 e R_{Ac} de 0,75, que proporciona uma conversão de somente 15% para o meio exotérmico. Tendo em vista essa conversão, é importante tentar melhorá-la. Para isso, avaliou-se o efeito da quantidade de solvente na alimentação da corrente exotérmica, juntamente com a pressão do hidrogênio do meio. O efeito desses dois parâmetros é indicado na Figura 33, na qual o eixo horizontal representa a quantidade de solvente utilizada, as curvas intermediárias estão associadas à pressão de hidrogênio, P_{H_2} , e o eixo vertical corresponde ao grau de conversão do meio exotérmico.

Figura 33 - Efeito do percentual de solvente e pressão na conversão da reação exotérmica



Fonte: Autor.

Os dados da Figura 33 sugerem que é possível atingir altos níveis de conversão com o ajuste das variáveis mencionadas. Para a continuação do trabalho, foi definida uma pressão de hidrogênio de 35 bar, buscando não se alterar substancialmente a pressão do artigo base, já para o percentual de solvente utilizou-se 35%. Essa combinação de variáveis proporciona um grau de conversão de 50% do meio exotérmico. A Tabela 24 sumariza as condições de projeto e operação do reator propostas após as análises acima descritas, vale destacar a mudança na razão mássica em decorrência da mudança de composição da corrente inicial do meio exotérmico.

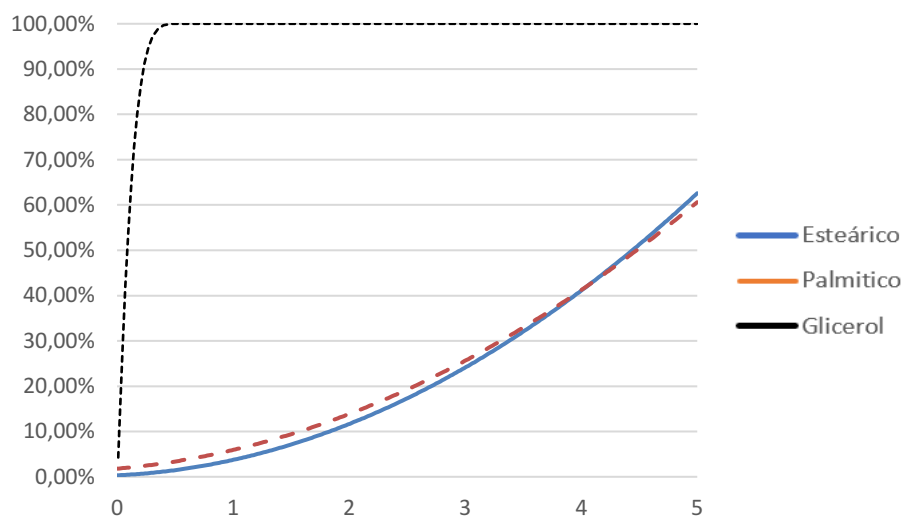
Tabela 24 - Condições de operação pós primeiro conjunto de análises

Parâmetro	Desoxigenação	Reforma Do Glicerol	Unidade
Vazão molar	0,0057	0,01	mol/s
Temperatura	613	523	K
Pressão	35	32	bar
%Glicerol	-	2,1	%
%Solvente	35	-	%
%Triestearina	60	-	%
Diâmetro da partícula (catalisador)	-	3	mm
Densidade do catalisador	-	1200	kg/m ³
Porosidade do Leito	-	0.37	-
R_w		6,9	-
R_{Ac}		0,7	-

Fonte: Autor.

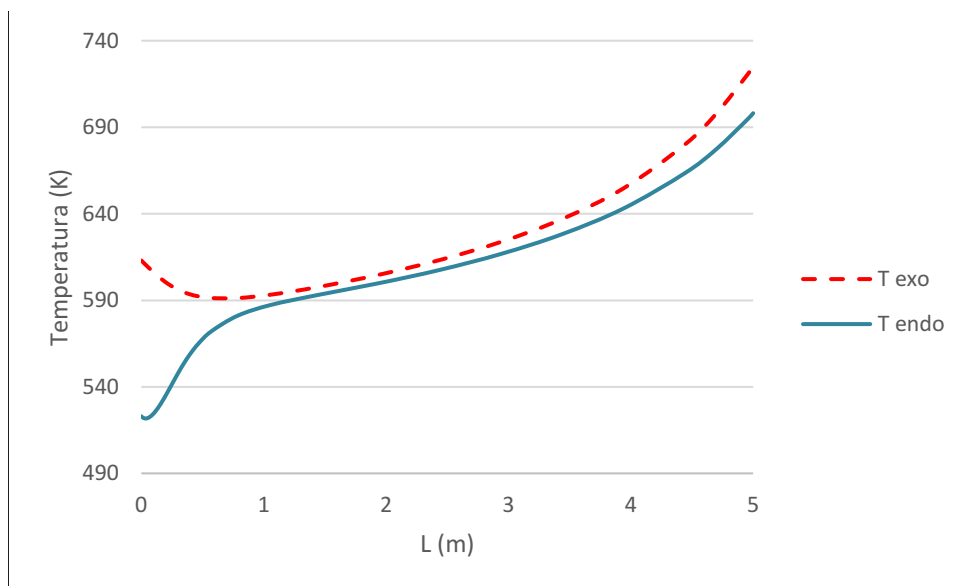
Nestas condições, atinge-se 60% de conversão na reação exotérmica e 100% de conversão na reação endotérmica. Esses perfis de conversão são exibidos na Figura 34, na qual se observa que o glicerol reage rapidamente. Isso se deve à sua baixa vazão mássica em relação a vazão mássica dos componentes endotérmicos, razão mássica de 6,92. Por outro lado, a reação exotérmica apresenta um perfil de consumo que acompanha o aumento da temperatura do reator, vide Figura 35.

Figura 34 - Conversão dos reagentes iniciais



Fonte: Autor.

Figura 35 - Perfil de Temperatura das reações



Fonte: Autor.

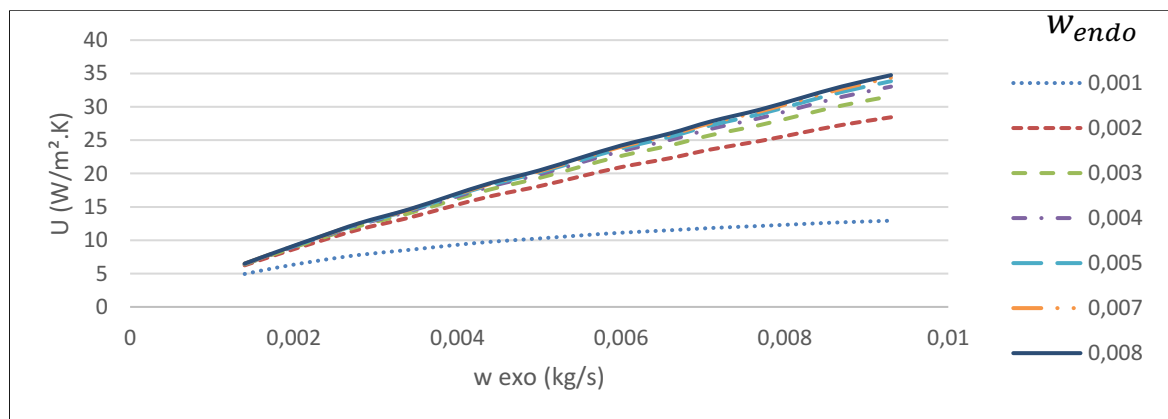
Deve-se notar que apesar de o grau de conversão do meio endotérmico ser de praticamente 100%, boa parte do reator não está sendo utilizado por esta reação, como se pode ver na Figura 34. A reação completa acontece para 1 m do reator.

Considerou-se para distribuir melhor a reação endotérmica ao longo do reator a elevação da vazão mássica. Porém, como demonstrado Figura 28, o aumento da razão mássica leva a piores conversões do meio exotérmico. Logo, para que não haja este impacto, a razão mássica precisa se manter elevada para favorecer a conversão da reação exotérmica, que se prova até aqui mais difícil de ser atingida. Para que o aumento da vazão mássica seja realizado na reação endotérmica, é necessário aumentar também a vazão mássica da reação exotérmica, mantendo assim a razão mássica R_w .

Por outro lado, com o aumento da vazão mássica da corrente exotérmica, o tempo espacial da reação diminui, resultando em uma menor conversão. Esse efeito foi já demonstrado na mudança de vazão mássica da Figura 26. Dessa maneira, para realizar o aumento da vazão da corrente exotérmica sem comprometer o tempo espacial, optou-se pelo aumento do diâmetro interno do tubo. Por consequência, para que a razão entre as áreas se mantenha, o diâmetro externo também foi alterado, mantendo-se a razão R_{Ac} .

As análises a seguir consideram então um diâmetro interno D_i de 0,07 m e um diâmetro externo D_s de 0,10 m. Para essas dimensões, na Figura 36 verificou-se o efeito da vazão mássica da corrente exotérmica (eixo horizontal) e da vazão mássica da corrente endotérmica (curvas intermediárias) sobre o coeficiente global de troca de calor. Na Figura 36 vê-se que após o nível de 0,0015 kg/s da corrente endotérmica a reação limitante ao U é do meio exotérmico, tendo em vista o ganho marginal que ocorre com o aumento da vazão endotérmica ao U do sistema.

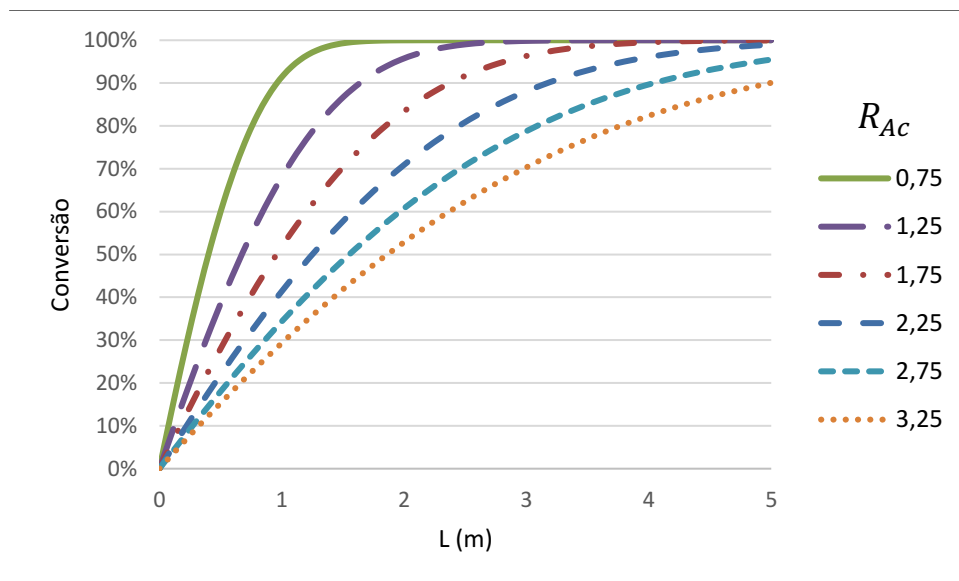
Figura 36 - Efeito das vazões mássicas no coeficiente global de troca térmica



Fonte: Autor.

Seguindo a lógica apresentada nessa seção para se manter o U acima de $30 \text{ W/m}^2\cdot\text{K}$, são necessárias as maiores vazões dos dois meios para o estudo apresentado na Figura 36, ou seja, deste ponto em diante utiliza-se a vazão de $0,009 \text{ kg/s}$ no meio exotérmico e vazão de $0,008 \text{ kg/s}$ no meio endotérmico, representando um R_w de $1,13$. Para esse valor fixo de R_w , na Figura 37 se avalia o efeito de R_{Ac} sobre o grau de conversão da reação do meio endotérmico ao longo do eixo axial do reator.

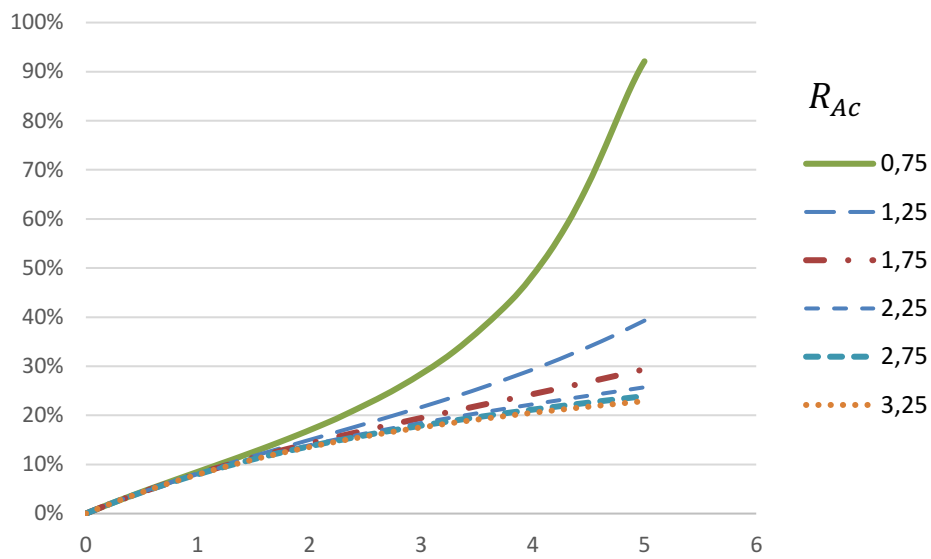
Figura 37 - Conversão do meio endotérmico em diferentes níveis de R_{Ac}



Fonte: Autor.

O aumento da razão entre áreas reduz o tempo espacial da reação endotérmica, estendendo a conversão ao longo do reator. Com base nos resultados apresentados na Figura 37, é interessante se utilizar uma razão de ao menos $1,75$, com a reação endotérmica tendo conversão completa no último terço do reator. De forma semelhante à figura anterior, na Figura 38 se apresenta a conversão do meio exotérmico, ao longo do comprimento do reator, em função de diferentes valores de R_{Ac} .

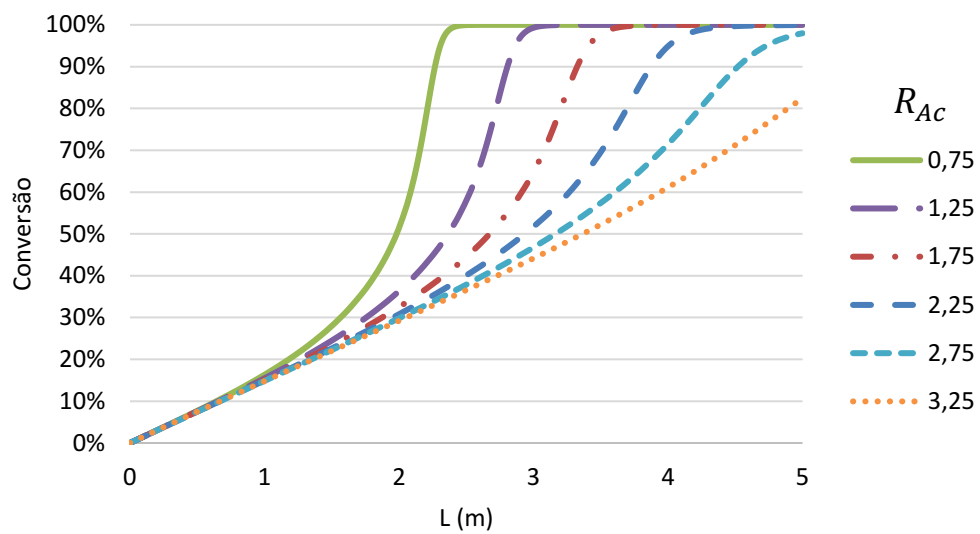
Figura 38 - Conversão da reação exotérmica para diferentes R_{Ac}



Fonte: Autor.

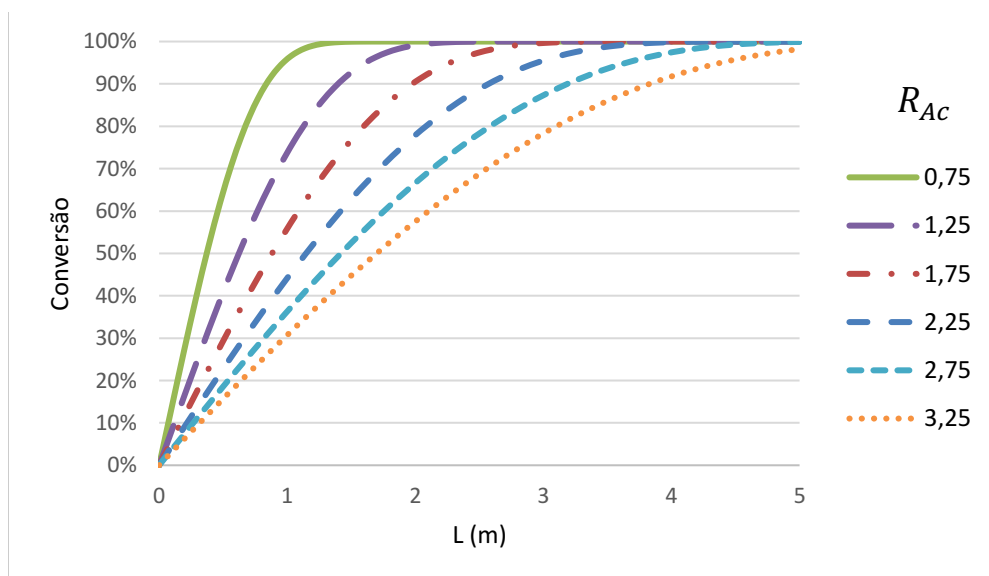
Sob estas condições, o rápido consumo da reação endotérmica não foi solucionado sem sacrifício da conversão da reação exotérmica. Sendo assim, optou-se por condições operacionais do meio exotérmico que podem favorecer a reação sem impacto no meio endotérmico diretamente, apenas através da troca de calor. Considerou-se 633 K como temperatura de entrada do meio exotérmico e 30% de solvente, como a reação do ácido palmítico possui ΔH maior também foi alterado o percentual de esteárico de 60% para 50%. A Figura 39 e a Figura 40 apresentam os efeitos das mudanças de R_{Ac} nas conversões das reações exotérmica e endotérmica, respectivamente, considerando as condições descritas nesse parágrafo.

Figura 39 - Sensibilidade da conversão exotérmica após mudanças nas condições operacionais



Fonte: Autor.

Figura 40 - Sensibilidade da conversão endotérmica após mudanças nas condições operacionais



Fonte: Autor.

Para que se tenha uma boa conversão do meio exotérmico, atrelada a um bom aproveitamento do reator pela reação endotérmica, decidiu-se pela razão entre áreas R_{Ac} de 2,75. Sob esta condição, tem-se 100% de conversão em ambos os meios e um coeficiente global U de 37,4 W/m²·K. Dessa maneira, na Tabela 25 estão dispostas as condições operacionais propostas para a compatibilização das reações.

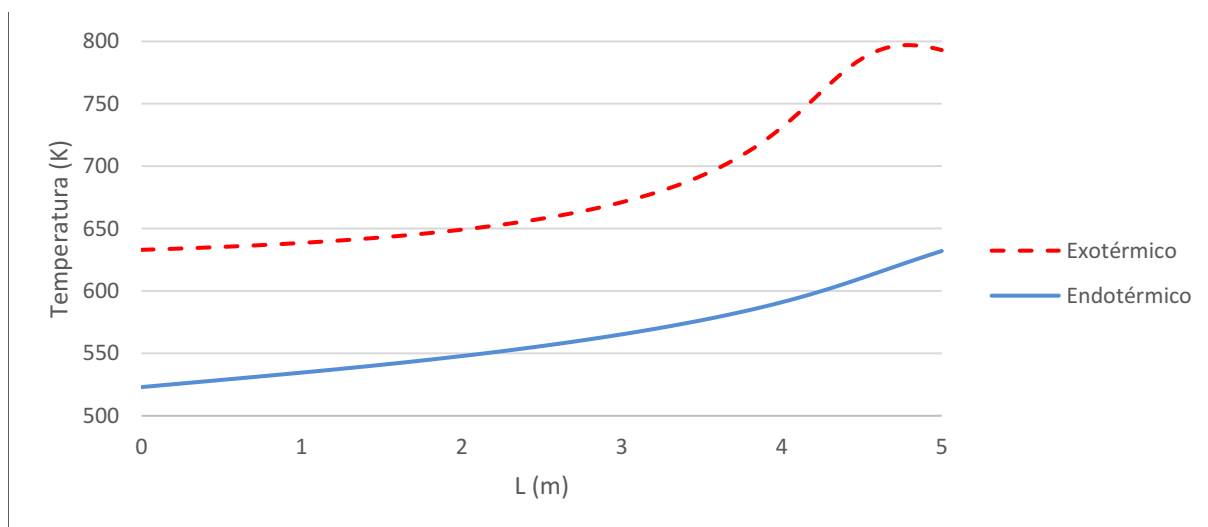
Tabela 25 - Condições de operação pós compatibilização das reações

Parâmetro	Desoxigenação	Reforma Do Glicerol	Unidade
Vazão molar	0,04	0,4	mol/s
Temperatura	633	523	K
Pressão	40	32	bar
%Glicerol	-	2,1	%
%Solvente	30	-	%
%Triestearina	50	-	%
R_w		1,23	-
R_{Ac}		2,75	-

Fonte: Autor.

Na Figura 41 são apresentados os perfis de temperatura do reator após todos os ajustes comentados. Nota-se que a troca térmica é eficaz no controle da temperatura da reação exotérmica, impedindo que ocorra um aumento significativo de temperatura, colocando em risco a operação do reator.

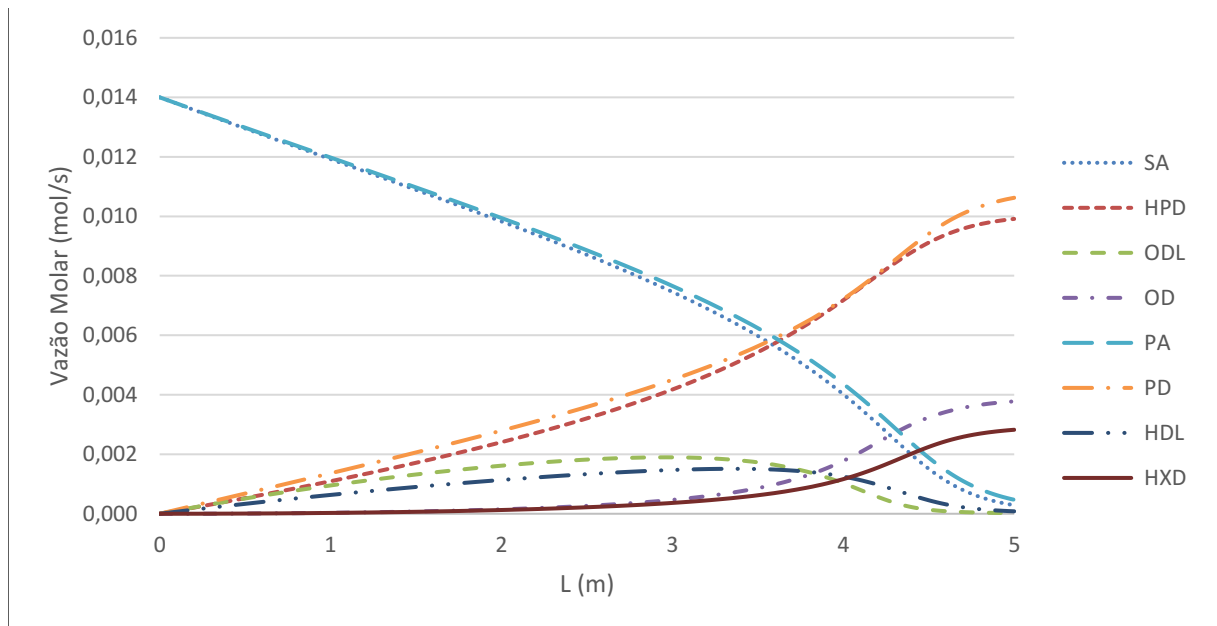
Figura 41 - Perfil de temperatura do acoplamento



Fonte: Autor.

As vazões molares dos componentes da reação exotérmica são indicadas na Figura 42, na qual o eixo horizontal corresponde ao comprimento do reator e o vertical às vazões em si. Os produtos PD e HPD são resultados da rota reacional 1, apresentada na seção 3.4, o que demonstra a predominância desta rota em função das condições de operação. Esta mesma predominância já havia sido observada no artigo base e foi discutida na seção 5.1.

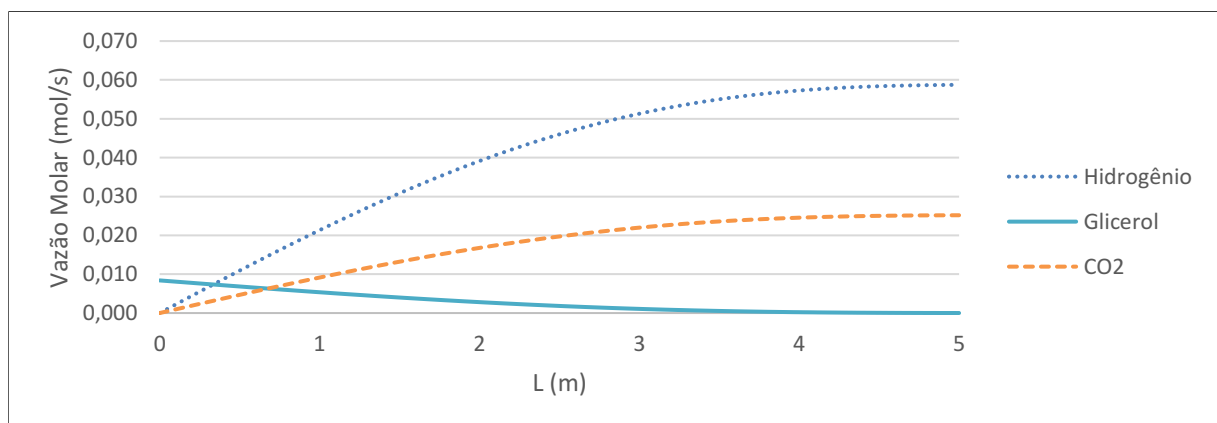
Figura 42 - Vazões molares dos principais componentes exotérmicos



Fonte: Autor.

Na Figura 43 são apresentadas as vazões molares dos principais componentes da corrente endotérmica, desconsiderado do gráfico a água que está em excesso no sistema. Pode-se notar a conversão completa do glicerol no último metro do reator.

Figura 43 - Vazão molar dos principais componentes endotérmicos



Fonte: Autor.

Na próxima seção é discutida a otimização do processo sob o viés econômico, ou seja, partindo-se do último arranjo do reator e condições operacionais iniciais discutidos nessa seção, será avaliado o potencial econômico desta operação variando as principais variáveis discutidas até aqui.

5.4 OTIMIZAÇÃO

Partindo do reator apresentado ao final da seção anterior foi realizada a otimização das condições operacionais, visando maximizar o lucro potencial do processo, equação 22. Apresenta-se na Tabela 26 as condições operacionais do reator após a otimização.

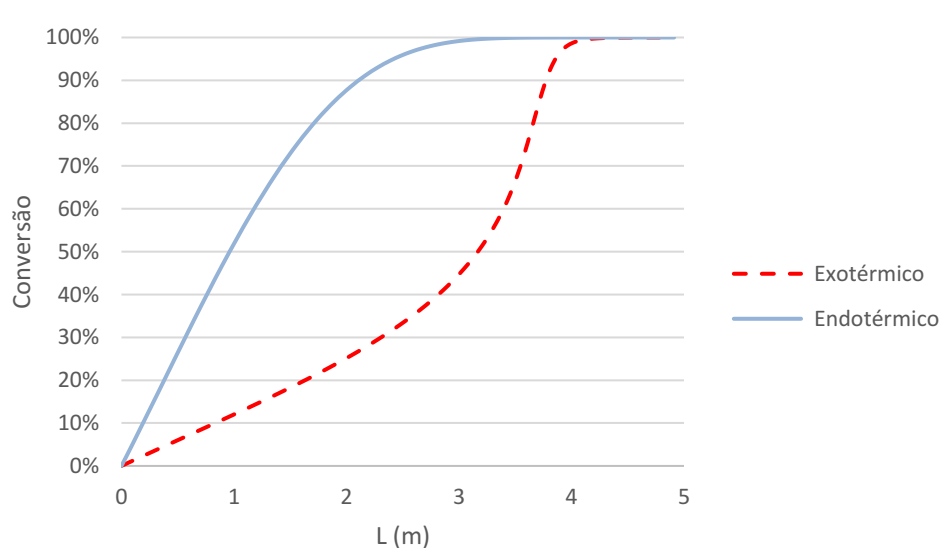
Tabela 26 - Condições de operação otimizadas

Parâmetro	Desoxigenação	Reforma Do Glicerol	Unidade
Vazão molar	0,04	2,44	mol/s
Temperatura	624,7	519,1	K
Pressão	40	32	bar
%Glicerol	-	2,1	%
%Solvente	30	-	%
%Triestearina	40	-	%
R_w	0,2	0,2	-
R_{Ac}	0,3	0,3	-

Fonte: Autor.

Nota-se um aumento relevante na vazão molar do meio endotérmico, 2,04 mol/s a mais que as condições expostas no final da seção anterior, Tabela 25, este aumento gera um ganho direto no lucro potencial da operação dado que mesmo após a mudança a conversão do meio endotérmico se manteve em 100%. A Figura 44 apresenta a conversão das reações ao longo do eixo axial do reator nas condições pós otimização.

Figura 44 – Conversão pós otimização

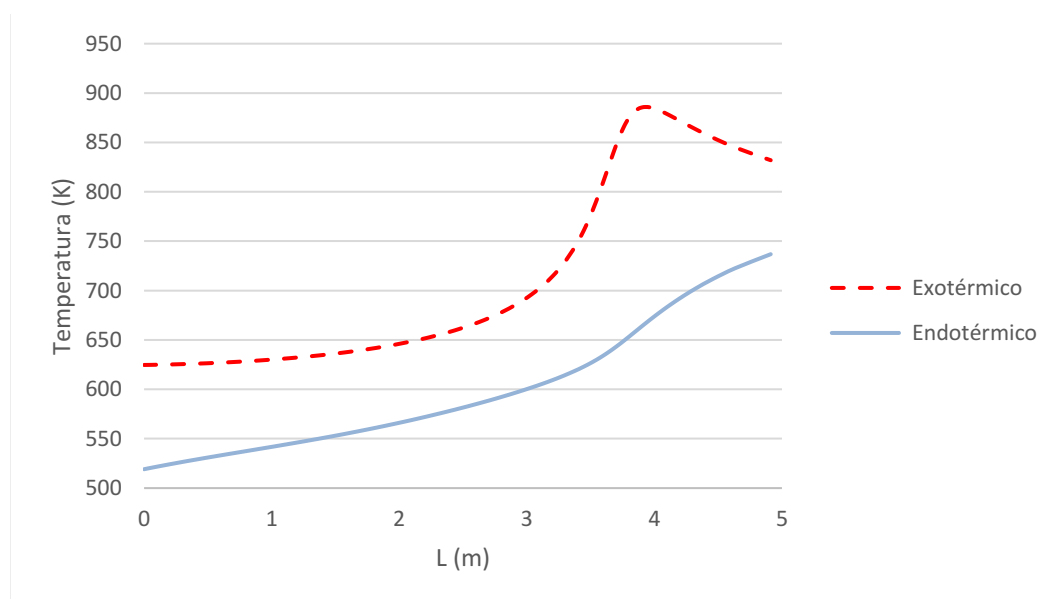


Fonte: Autor.

Pode-se observar que mesmo após o aumento da vazão endotérmica a sua conversão se manteve em 100%, isto pode ser explicado pela diminuição da razão entre as áreas passando de 2,75 para 0,3 mantendo assim um tempo espacial suficiente para o consumo completo dos reagentes.

Com relação a reação exotérmica, o aumento da vazão da reação endotérmica que por sua vez resulta no aumento da razão mássica tenderia a uma diminuição da conversão do meio. Este efeito não é visto já que ainda se mantém uma conversão elevada, atingindo 100% neste meio, este efeito foi evitado pela diminuição do percentual de triestearina no processo, dado que a tripalmitina apresenta uma reação mais exotérmica foi possível manter uma temperatura mais alta no meio exotérmico, levando assim a conversões elevadas. Na Figura 45 pode-se observar o perfil de temperatura do reator.

Figura 45 - Perfil de temperatura do reator pós otimização



Fonte: Autor.

A mudança no percentual de ácido esteárico também gerou um aumento na temperatura máxima operacional, chegando a atingir quase 900 K, 100 K a mais que as condições operacionais propostas no final da seção anterior, Figura 41. Nesta análise foram desconsiderados os custos de construção do reator que poderiam ser afetadas pelas altas temperaturas do processo.

Como resultado, em termos econômicos a otimização foi capaz de elevar o lucro potencial da operação de 61 milhões por ano nas condições operacionais finais da seção anterior para 167 milhões por ano, o ganho advém do aumento da produção de hidrogênio, pelo leve aumento da conversão do meio exotérmico e pela diminuição dos custos de matéria prima do meio exotérmico, já que a tripalmitina apresenta valor mais baixo que a triestearina (Tabela 20).

6 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste trabalho demonstram que é possível realizar o acoplamento da desoxigenação de óleos vegetais, triestearina e tripalmitina, com a reforma aquosa do glicerol sob as configurações apresentadas em reator duplo tubo. Ao utilizar-se os parâmetros determinados após a compatibilização e otimização do reator proposto, o sistema foi capaz de atingir conversões próximas a 100% em ambos os meios reacionais utilizando mais de 50% do comprimento do reator e apresentou coeficiente global de troca térmica acima de 30 W/m² K, atingindo assim os objetivos propostos.

A reação exotérmica, desoxigenação, apresentou maior seletividade pela descarbonilação favorecendo a produção de hidrocarbonetos de cadeia mais curta, pentadecano e heptadecano, frente aos produtos da hidrodessoxigenação, octadecano e hexadecano. Sob ambas as rotas mencionadas houve a alta conversão dos componentes ao biodiesel, compostos de 15 a 18 carbonos, representando mais de 95% da composição final da corrente exotérmica. O maior desafio deste meio indicado pelos resultados foi a manutenção de altas temperaturas, acima da temperatura de entrada de 633 K, durante todo o comprimento do reator o que proporcionou elevada conversão dos reagentes.

Seguindo a mesma lógica a reação endotérmica foi capaz de produzir altas quantidades de hidrogênio, com conversão de 100% e produção de gás de síntese composto por 70% de hidrogênio e 30% de CO₂. Conforme comentado ao longo do trabalho, o produto pode receber destinações diferentes: o gás de síntese pode ser utilizado na produção de combustíveis, o hidrogênio apenas pode ser separado e usado na reação de desoxigenação ou vendido no mercado.

Por último a otimização das condições operacionais aumentou o lucro anual potencial da operação em mais de 2,7 vezes, partindo de 61 milhões para 167 milhões. Resultado do aumento da produção de hidrogênio na reação exotérmica, devido a diminuição da razão entre as áreas de 2,7 para 0,3 e aumento da vazão dos reagentes deste meio, mesmo com essas alterações no meio endotérmico o meio exotérmico ainda apresentou conversões acima de 90% dado o aumento do percentual de tripalmitina nos reagentes da reação exotérmica, reação com maior produção de calor em relação a triestearina.

7 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Buscando dar continuidade nas análises e avaliação do potencial deste acoplamento, seguem abaixo sugestões de estudos posteriores a este:

1. Validação da cinética da reação exotérmica nas condições propostas na otimização do reator.
2. Estudo do acoplamento com regime de escoamento em contra-corrente.
3. Teste de reator experimental com acoplamento das reações estudadas nesse trabalho.

8 REFERÊNCIAS

AMEEN, Mariam et al. Catalytic hydrodeoxygenation of triglycerides: An approach to clean diesel fuel production. *Renewable And Sustainable Energy Reviews*, [s. l], v. 80, p. 1072-1088, 1 dez. 2017.

ANP – ASSOCIAÇÃO NACIONAL DO PETRÓLEO. ANUÁRIO ESTATÍSTICO BRASILEIRO DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS 2021. 2021. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/anuario-estatistico/arquivos-anuario-estatistico-2021/anuario-2021.pdf>. Acesso em: 06 dez. 2021.

ANXIONNAZ, Z. et al. Heat exchanger/reactors (HEX reactors): concepts, technologies: State-of-the-art. *Chemical engineering and processing: process intensification.*, v. 47, n. 12, p. 2029-2050, 2008.

CHEMICAL BOOK (Estados Unidos) (comp.). Chemical Book. Disponível em: <https://www.chemicalbook.com/>. Acesso em: 05 jan. 2023.

CONFEDERAÇÃO NACIONAL DO TRANSPORTE (Brasil). Alerta: Riscos da mistura de 12% de biodiesel no óleo diesel comercializado à sociedade. Disponível em: <https://cnt.org.br/agencia-cnt/alerta-mistura-de-12-de-biodiesel-no-oleo-diesel>. Acesso em: 06 dez. 2021.

DASARI, Mohanprasad A.; KIATSIMKUL, Pim-Pahn; SUTTERLIN, Willam R.; SUPPES, Galen J.. Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol. *Applied Catalysis A: General*, [S.L.], v. 281, n. 1-2, p. 225-231, mar. 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2004.11.033>.

DAUTZENBERG, F.M et al. Process intensification using multifunctional reactors. *Chemical Engineering Science*, [s. l], v. 56, p. 251-267, 01 jan. 2021.

DOMÍNGUEZ-BARROSO, Vanesa et al. Coupling of glycerol-APR and in situ hydrodeoxygenation of fatty acid to produce hydrocarbons. *Fuel Processing Technology*, [S.L.], v. 190, p. 21-28, jul. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.03.011>.

DOUKKALI, M.El et al. A comparison of sol-gel and impregnated Pt or/and Ni based γ -alumina catalysts for bioglycerol aqueous phase reforming. *Applied Catalysis B: Environmental*, [s. l], v. 125, p. 516-529, 1 ago. 2012.

FRAIA, Arturo di et al. Coupling hydrothermal liquefaction and aqueous phase reforming for integrated production of biocrude and renewable H₂. *Aiche Journal*, [S.L.], v. 69, n. 1, p. 1-15, 4 mar. 2022. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/aic.17652>.

GARCÍA, L. et al. Influence of operating variables on the aqueous-phase reforming of glycerol over a Ni/Al coprecipitated catalyst. *International Journal Of Hydrogen Energy*, [s. l], v. 43, p. 20392-20407, 8 nov. 2018.

ILIUTA, Ion et al. Integrated aqueous-phase glycerol reforming to dimethyl ether synthesis—A novel allothermal dual bed membrane reactor concept. *Chemical Engineering Journal*, [S.L.], v. 187, p. 311-327, abr. 2012. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.02.001>.

KEIL, Frerich J.. Process intensification. **Rev Chem Eng**, [s. l], v. 34, p. 135-200, 19 dez. 2018.

KOLIOS, G; FRAUHAMMER, J; EIGENBERGER, G. Autothermal fixed-bed reactor concepts. **Chemical Engineering Science**, [s. l], v. 55, p. 5945-5967, 01 dez. 2000.

LARIMI, Afsanehsadat; KHORASHEH, Farhad. Renewable hydrogen production over Pt/Al₂O₃ nano-catalysts: Effect of M-promoting (M=Pd, Rh, Re, Ru, Ir, Cr). *International Journal Of Hydrogen Energy*, [s. l], v. 44, p. 8243-8251, 29 mar. 2019.

LIU, Qiying et al. Hydrodeoxygenation of palm oil to hydrocarbon fuels over Ni/SAPO-11 catalysts. *Chinese Journal Of Catalysis*, [s. l], v. 35, p. 748-756, 1 maio 2014.

LUO, Nianjun et al. Glycerol aqueous phase reforming for hydrogen generation over Pt catalyst – Effect of catalyst composition and reaction conditions. *Fuel*, [s. l], v. 87, p. 3483-3489, 1 dez. 2008.

MAHDI, Hilman Ibnu; BAZARGAN, Alireza; MCKAY, Gordon; WANAZELEE, Nur Izyan; MEILIF, Lucas. Catalytic deoxygenation of palm oil and its residue in green diesel production: A current technological review. *Chemical Engineering Research And Design*, [s. l], v. 174, p. 158-187, out. 2021.

MOHAMMAD, Masita et al. Overview on the production of paraffin based-biofuels via catalytic hydrodeoxygenation. *Renewable And Sustainable Energy Reviews*, [s. l], v. 22, p. 121-132, jun. 2013.

MORALES-MARÍN, A. et al. Nickel aluminate spinel-derived catalysts for the aqueous phase reforming of glycerol: Effect of reduction temperature. *Applied Catalysis B: Environmental*, [s. l], v. 244, p. 931-945, 05 maio 2019.

NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY (Estados Unidos) (org.). NIST Chemistry WebBook. Disponível em: <https://webbook.nist.gov/chemistry/>. Acesso em: 18 jan. 2023.

NAYERNIA, Zahra; KAZEMEINI, Mohammad; LARIMI, Afsanehsadat. Developing a mathematical model for reforming of glycerol towards a comparative evaluation of the liquid

vs. gas phase medium. **International Journal Of Hydrogen Energy**, [s. l], p. 26764-26772, 11 out. 2019.

NIETERT, R. E. Heat-transfer characteristics of flowing and stationary particle-bed-type fusion-reactor blankets. [S.l.]. University of Wisconsin, 1983. Disponível em:<<http://www.osti.gov/scitech/servlets/purl/6230327>>. Acesso em 02 jan. 2023.

NOVI, Juliana Chiaretti; OLIVEIRA, Sonia Valle Walter Borges de; SALGADO JUNIOR, Alexandre Pereira; OLIVEIRA, Marcio Mattos Borges de. ANÁLISE DA GESTÃO DO GLICEROL: RISCOS E OPORTUNIDADES SOBRE SUA DESTINAÇÃO FRENTE À LACUNA NORMATIVA E ASPECTOS SUSTENTÁVEIS. Read - Revista Eletrônica de Administração, [s. l], v. 24, p. 0-0, 20 out. 2018.

RAHIMPOUR, M. R. et al. Assessment and comparison of different catalytic coupling exothermic and endothermic reactions: A review. **Applied Energy**. [S.l.]: v. 99, p. 496–512, 2012.

RAHIMPOUR, M.R.; M.BAYAT. Production of ultrapure hydrogen via utilizing fluidization concept from coupling of methanol and benzene synthesis in a hydrogen-permselective membrane reactor. **International Journal Of Hydrogen Energy**, [s. l], v. 36, p. 6616-6627, 01 dez. 2020.

RAMASWAMY, R.C.; RAMACHANDRAN, P.A.; DUDUKOVIĆ, M.P.. Recuperative coupling of exothermic and endothermic reactions. Chemical Engineering Science, [S.L.], v. 61, n. 2, p. 459-472, jan. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2005.07.019>.

SMEJKAL, Quido; SMEJKALOVÁ, Lenka; KUBIČKA, David. Thermodynamic balance in reaction system of total vegetable oil hydrogenation. Chemical Engineering Journal, [s. l], v. 146, p. 155-160, 15 jan. 2009.

SMITH, J. M. Chemical engineering kinetics. 2nd ed. [S.l.]: McGraw-Hill, 1970. v. 1.

STANKIEWICZ, Andrzej I.; MOULIJN, Jacob A.. Process Intensification: Transforming Chemical Engineering. **Chemical Engineering Progress**, [S. l.], v. 96, n. 1, p. 22-34, jan. 2000.

SUNDMACHER, K.; QI, Z. Multifunctional reactors. In: POHORECKI, R. et al. **Chemical engineering and chemical process technology – Volume III: chemical reaction engineering**. 1. Ed. Paris: EOLSS Publications, 2010. p.192-217.

THIRABUNJONGCHAROEN, Sasinun et al. Thermally double coupled reactor coupling aqueous phase glycerol reforming and methanol synthesis. Catalysis Today, [S.L.], v. 375, p. 181-190, set. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2020.03.043>.

WEBER, Sebastian et al. Porosity and Structure of Hierarchically Porous Ni/Al₂O₃ Catalysts for CO₂ Methanation. Catalysts, [s. l], p. 1-22, 16 dez. 2020.

WOOD, J.D. et al. Fat deposition, fatty acid composition and meat quality: A review. Meat Science, [s. l], v. 78, p. 343-358, 1 abr. 2008.

WU, Kai. Aqueous phase reforming of biodiesel byproduct glycerol over mesoporous Ni-Cu/CeO₂ for renewable hydrogen production. Fuel, [s. l], v. 308, p. 1-12, 15 jan. 2022.

YENUMALA, Sudhakara Reddy; MAITY, Sunil K.; SHEE, Debaprasad. Reaction mechanism and kinetic modeling for the hydrodeoxygenation of triglycerides over alumina supported nickel catalyst. Reac Kinet Mech Cat, n. 120, p. 109-128, nov./2016.

YUHETIAN; DEMIREL, Salih Emre; HASAN, M.M. Faruque; PISTIKOPOULOS, Efstratios N.. An overview of process systems engineering approaches for process intensification: State of the art. Chemical Engineering And Processing - Process Intensification, [s. l], p. 160-210, 01 nov. 2018.