



Produção de diesel verde a partir de fontes renováveis:  
modelagem cinética da hidroxidação de ácido  
esteárico

Mariana Afonso Pinto Pedroza

Projeto de Final de Curso

Orientadores:

Prof<sup>a</sup>. Mônica Antunes Pereira da Silva, D.Sc.

Iuri Soter Viana Segtovich, D.Sc.

Vítor de Moraes Sermoud, M.Sc.

Julho de 2021

Mariana Afonso Pinto Pedroza

Produção de diesel verde a partir de fontes renováveis:  
modelagem cinética da hidroxidação de ácido  
esteárico

Projeto de Final de Curso submetido ao  
Corpo Docente da Escola de Química,  
como parte dos requisitos necessários à  
obtenção do grau de Bacharel em Enge-  
nharia Química.

Orientadores:

Mônica Antunes Pereira da Silva

Iuri Soter Viana Segtovich

Vítor de Moraes Sermoud

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Julho de 2021

PRODUÇÃO DE DIESEL VERDE A PARTIR DE FONTES  
RENOVÁVEIS: MODELAGEM CINÉTICA DA  
HIDRODESOXIGENAÇÃO DE ÁCIDO ESTEÁRICO

Autora: Mariana Afonso Pinto Pedroza

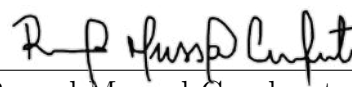
Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Química.

Aprovado por:



---

José Luiz Zotin, D.Sc.



---

Raquel Massad Cavalcante, D.Sc.

Orientado por:



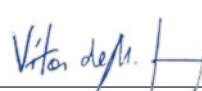
---

Mônica Antunes Pereira da Silva, D.Sc.



---

Iuri Soter Viana Segtovich, D.Sc.



---

Vítor de Morais Sermoud, M.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil  
Julho de 2021

A257p

Afonso Pinto Pedroza, Mariana.

Produção de diesel verde a partir de fontes renováveis: modelagem cinética da hidroxidação de ácido esteárico / Mariana Afonso Pinto Pedroza. – Rio de Janeiro, 2021.

117 f.

Orientadora: Mônica Antunes Pereira da Silva.

Coorientadores: Iuri Soter Viana Segtovich e Vítor de Moraes Sermoud.

Trabalho de conclusão de curso (graduação) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Bacharel em Engenharia Química

1. Modelagem cinética. 2. Hidroxidação. 3. Ácido esteárico. 4. Diesel verde. I. da Silva, Mônica Antunes Pereira, orient. II. Segtovich, Iuri Soter Viana, coorient. III. Sermoud, Vítor de Moraes, coorient. IV. Título.

# Agradecimentos

Agradeço primeiramente aos meus pais, Laila e Roberto, pelo investimento na minha educação e pelo apoio incondicional em todas as minhas escolhas. Sei que minhas conquistas também são suas, e tudo que eu alcançar será sempre dedicado a vocês.

Aos meus orientadores, Mônica Antunes Pereira da Silva, Iuri Soter Viana Segtovich e Vítor de Moraes Sermoud, por terem aceitado me conduzir neste projeto, pelo suporte dado, pelas inúmeras correções e por todo o conhecimento a mim passado neste tempo. Fui capaz de finalizar este trabalho graças a vocês.

Ao meu namorado, Carlos Daniel, por todo o amor, companheirismo, compreensão e (muita) paciência ao longo do desenvolvimento deste trabalho. Obrigada por me proporcionar leveza em momentos turbulentos e acreditar sempre no meu potencial, até mesmo quando eu não o faço.

Às minhas amigas de toda a vida, Bia, Julia, Juliana e Nat, com quem compartilho minhas alegrias e angústias desde que me entendo por gente. Enxergo vocês em qualquer momento da minha história e sou muito grata por estarem sempre presentes.

Resumo do Projeto de Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenharia Química.

## PRODUÇÃO DE DIESEL VERDE A PARTIR DE FONTES RENOVÁVEIS: MODELAGEM CINÉTICA DA HIDRODESOXIGENAÇÃO DE ÁCIDO ESTEÁRICO

Mariana Afonso Pinto Pedroza

Julho, 2021

Orientadores: Mônica Antunes Pereira da Silva

Iuri Soter Viana Segtovich

Vítor de Moraes Sermoud

Com o aumento da demanda energética ao longo dos anos e o impacto ambiental causado pelos combustíveis fósseis, cada vez mais tem se buscado por fontes renováveis para produção de biocombustíveis alternativos. Dentre esses, o diesel verde obtido pelo hidrotratamento de óleos vegetais e gorduras é uma opção promissora, principalmente pela possibilidade de ser produzido em refinarias já existentes. Neste trabalho, foi avaliada a cinética da etapa de hidroxigenação de ácido esteárico como componente modelo de matérias-primas triglicéridicas, dissolvido em dodecano e empregando catalisador de NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para a obtenção de hidrocarbonetos na faixa do diesel. Um modelo cinético baseado no mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, bem como dados experimentais obtidos nas temperaturas de 275, 300 e 325°C, pressões de 40, 50 e 70 bar, e concentrações de reagente de 2, 5 e 8% m/m, foram extraídos da literatura e procedeu-se uma rotina de estimação de parâmetros com algoritmos desenvolvidos em linguagem Python. Foram propostas algumas alterações no modelo original de modo a minimizar o esforço computacional requerido e melhorar os resultados obtidos. Os dados experimentais foram bem ajustados pelo modelo modificado, principalmente para os produtos e reagente, que apresentaram coeficientes de correlação acima de 90%. O cálculo da solubilidade de hidrogênio na mistura reacional foi feito a partir das equações de estado de Peng-Robinson e de Predictive Soave-Redlich-Kwong (PSRK), e os resultados foram comparados com dados experimentais reportados na literatura, tendo a primeira equação se mostrado mais adequada para a predição do equilíbrio de fases do sistema avaliado.

**Palavras-chave:** Modelagem cinética; Hidroxigenação; Ácido esteárico; Diesel verde

# Sumário

<b>Lista de Figuras</b>	<b>viii</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>x</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
1.1 Contextualização . . . . .	1
1.2 Objetivos . . . . .	2
<b>2 Revisão Bibliográfica</b>	<b>4</b>
2.1 Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras . . . . .	4
2.1.1 Matérias-primas . . . . .	4
2.1.2 Uso direto de óleos como combustíveis . . . . .	6
2.1.3 Transesterificação . . . . .	6
2.1.4 Hidrotratamento . . . . .	7
2.2 Produção de diesel verde . . . . .	9
2.2.1 Processos industriais . . . . .	9
2.2.2 Catalisadores empregados . . . . .	12
2.3 Estudos cinéticos de hidrodessoxigenação . . . . .	13
<b>3 Metodologia</b>	<b>19</b>
3.1 Dados experimentais . . . . .	19
3.2 Modelagem cinética . . . . .	20
3.3 Cálculo da constante de equilíbrio . . . . .	22
3.4 Previsão da composição da fase líquida . . . . .	24
3.4.1 Estimção de propriedades críticas . . . . .	26
3.4.2 Equação de estado de Peng-Robinson . . . . .	27
3.4.3 Equação de estado de PSRK . . . . .	28
3.5 Estimção dos parâmetros cinéticos . . . . .	31
3.5.1 Minimização da função objetivo . . . . .	31
3.5.2 Determinação dos coeficientes de correlação . . . . .	34
3.5.3 Determinação dos intervalos de confiança . . . . .	34
3.5.4 Determinação da matriz de correlação paramétrica . . . . .	35

3.6	Análise das condições operacionais ótimas . . . . .	36
<b>4</b>	<b>Resultados e Discussão</b>	<b>39</b>
4.1	Solubilidade do hidrogênio . . . . .	39
4.2	Estimação de parâmetros . . . . .	40
4.2.1	Modelo original . . . . .	40
4.2.2	Modelo modificado . . . . .	42
4.3	Influência do fator $\beta$ . . . . .	44
4.4	Avaliação de limitações difusionais . . . . .	46
4.4.1	Critério de Carberry . . . . .	47
4.4.2	Critério de Mears . . . . .	49
4.4.3	Critério de Weisz-Prater . . . . .	49
4.5	Simulação do processo em semibatelada . . . . .	50
4.6	Análise de sensibilidade do processo contínuo . . . . .	53
<b>5</b>	<b>Conclusões e Sugestões</b>	<b>58</b>
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>60</b>
<b>A</b>	<b>Dados extraídos da literatura</b>	<b>66</b>
A.1	Síntese e caracterização do catalisador . . . . .	66
A.2	Resultados dos experimentos e das simulações . . . . .	67
<b>B</b>	<b>Resultados complementares</b>	<b>74</b>
B.1	Valores estimados pelo modelo . . . . .	74
B.2	Matriz de correlação paramétrica . . . . .	78
<b>C</b>	<b>Códigos</b>	<b>79</b>
C.1	Equação de estado de Peng-Robinson . . . . .	80
C.2	Equação de estado de PSRK . . . . .	83
C.3	Modelo cinético . . . . .	89
C.4	Estimação de parâmetros . . . . .	92
<b>D</b>	<b>Direito de imagem</b>	<b>101</b>



# Lista de Figuras

2.1	Molécula de triglicerídeo misto. Fonte: Souza (2019). . . . .	4
2.2	Transesterificação e hidrotreamento de óleos e gorduras. . . . .	6
2.3	Reação global da transesterificação de óleos e gorduras. Adaptado de Perego e Ricci (2012). . . . .	6
2.4	Principais reações do processo de hidroxigenação. Adaptado de Boyás <i>et al.</i> (2012). . . . .	8
2.5	Fluxograma simplificado de um processo de produção de diesel verde. . . . .	10
2.6	Coprocessamento de óleo vegetal e gásleo de vácuo. Adaptado de Boyás <i>et al.</i> (2012) . . . . .	11
2.7	Suportes e fases ativas de catalisadores de hidroxigenação. Fonte Souza (2019) . . . . .	12
2.8	Esquema reacional proposto por Kumar <i>et al.</i> (2014). . . . .	14
2.9	Esquema reacional proposto por Arora <i>et al.</i> (2019). . . . .	15
2.10	Esquema reacional proposto por Jenišťová <i>et al.</i> (2017). . . . .	16
2.11	Esquema reacional proposto por Ayodele <i>et al.</i> (2015). . . . .	17
3.1	Hidrogenação de um aldeído com o enol correspondente como intermediário reativo. . . . .	22
3.2	Efeito da WHSV na faixa de 5 a 30 h <sup>-1</sup> e de T na faixa de 275 a 325 °C na conversão de 20% m/m de ácido esteárico em dodecano a 55 bar (a), na seletividade a C <sub>17</sub> (b), no rendimento em C <sub>17</sub> (c) e no rendimento em C <sub>18</sub> (d). . . . .	38
4.1	Esquema reacional do modelo original de Arora <i>et al.</i> (2019). . . . .	40
4.2	Correlações dos dados experimentais ( $\Upsilon_i$ ) vs valores calculados pelo modelo modificado para AE (a), C <sub>18</sub> =O (b), C <sub>18</sub> OH (c) e C <sub>17</sub> (d) e C <sub>18</sub> (e). . . . .	43
4.3	Correlações dos dados experimentais ( $\Upsilon_i$ ) vs valores calculados pelo modelo modificado sem o fator $\beta$ para AE (a), C <sub>18</sub> =O (b), C <sub>18</sub> OH (c) e C <sub>17</sub> (d) e C <sub>18</sub> (e). . . . .	46
4.4	Parâmetro de Weisz-Prater ao longo dos experimentos a 275 °C, 300 °C e 325 °C com 5% m/m de AE na alimentação a 50 bar. a) Este trabalho b) Arora <i>et al.</i> (2019). . . . .	50

4.5	Simulação do processo a 50 bar com 5% m/m de ácido esteárico em dodecano a 275 °C (a), 300 °C (b) e 325 °C (c). . . . .	51
4.6	Simulação do processo a 300 °C com 5% m/m de ácido esteárico em dodecano a 40 bar (a), 50 bar (b) e 70 bar (c). . . . .	52
4.7	Simulação do processo a 300 °C e 50 bar com 2% m/m (a), 5% m/m (b) e 8% m/m (c) de ácido esteárico em dodecano. . . . .	53
4.8	Efeitos da pressão e da temperatura para a concentração de 20% m/m de ácido esteárico em dodecano à WHSV de 60 h <sup>-1</sup> na conversão (a), na seletividade a C <sub>17</sub> (b), no rendimento a C <sub>17</sub> (c) e no rendimento a C <sub>18</sub> (d). . . . .	55
4.9	Efeitos da velocidade espacial horária mássica e da temperatura para a concentração de 20% m/m de ácido esteárico em dodecano a T de 300 °C na conversão (a), na seletividade a C <sub>17</sub> (b), no rendimento a C <sub>17</sub> (c) e no rendimento a C <sub>18</sub> (d). . . . .	56
4.10	Efeitos da velocidade espacial horária mássica e da pressão para a concentração de 20% m/m de ácido esteárico em dodecano a P de 55 bar na conversão (a), na seletividade a C <sub>17</sub> (b), no rendimento a C <sub>17</sub> (c) e no rendimento a C <sub>18</sub> (d). . . . .	57
A.1	Dados experimentais e simulação do experimento a 275 °C e 50 bar com 5% m/m de ácido esteárico em dodecano publicado por Arora <i>et al.</i> (2019). . .	67
A.2	Dados experimentais e simulação do experimento a 300 °C e 50 bar com 5% m/m de ácido esteárico em dodecano publicado por Arora <i>et al.</i> (2019). . .	68
A.3	Dados experimentais e simulação do experimento a 325 °C e 50 bar com 5% m/m de ácido esteárico em dodecano publicado por Arora <i>et al.</i> (2019). . .	69
A.4	Dados experimentais e simulação do experimento a 300 °C e 40 bar com 5% m/m de ácido esteárico em dodecano publicado por Arora <i>et al.</i> (2019). . .	70
A.5	Dados experimentais e simulação do experimento a 300 °C e 70 bar com 5% m/m de ácido esteárico em dodecano publicado por Arora <i>et al.</i> (2019). . .	71
A.6	Dados experimentais e simulação do experimento a 300 °C e 50 bar com 2% m/m de ácido esteárico em dodecano publicado por Arora <i>et al.</i> (2019). . .	72
A.7	Dados experimentais e simulação do experimento a 300 °C e 50 bar com 8% m/m de ácido esteárico em dodecano publicado por Arora <i>et al.</i> (2019). . .	73
C.1	Organização dos arquivos para a execução da rotina de estimação de parâmetros. . . . .	79

# Lista de Tabelas

2.1	Estrutura, nomenclatura e ponto de fusão de alguns ácidos graxos. Fonte: Souza (2019) . . . . .	5
2.2	Teor típico de ácidos graxos (%) em algumas fontes renováveis. Fonte: Bellussi <i>et al.</i> (2016). . . . .	5
2.3	Parâmetros cinéticos estimados do esquema reacional proposto por Kumar <i>et al.</i> (2014). . . . .	15
2.4	Parâmetros cinéticos estimados do esquema reacional proposto por Arora <i>et al.</i> (2019). . . . .	16
2.5	Parâmetros cinéticos estimados do esquema reacional proposto por Jenišťová <i>et al.</i> (2017). . . . .	17
2.6	Parâmetros cinéticos estimados do esquema reacional proposto por Ayodele <i>et al.</i> (2015). . . . .	17
2.7	Parâmetros cinéticos estimados do esquema reacional proposto por Zhou e Lawal (2017). . . . .	18
3.1	Condições experimentais de Arora <i>et al.</i> (2019). . . . .	20
3.2	Esquema reacional de Arora <i>et al.</i> (2019) e expressões de taxas. . . . .	21
3.3	Constantes da equação de estado de Peng-Robinson. . . . .	27
3.4	Constantes da equação de estado de PSRK. . . . .	28
3.5	Quantidade de cada grupo funcional em cada componente da mistura reacional. . . . .	29
3.6	Limites de busca inferiores e superiores de cada parâmetro para minimização global. . . . .	33
3.7	Tabela de simulações para o planejamento fatorial $2^3$ com 1 ponto central. . . . .	37
4.1	Valores experimentais e calculados de solubilidade de hidrogênio em dodecano. . . . .	39
4.2	Parâmetros cinéticos do modelo original de Arora <i>et al.</i> (2019). . . . .	41
4.3	Parâmetros cinéticos do modelo modificado de Arora <i>et al.</i> (2019). . . . .	42
4.4	Valores da constante de equilíbrio $K_{eq}$ obtidos para as temperaturas empregadas no procedimento de estimação de parâmetros. . . . .	44
4.5	Parâmetros cinéticos do modelo modificado sem o fator $\beta$ . . . . .	45
4.6	Coefficientes volumétricos de transferência de massa ( $ak_L$ ) de $H_2$ em $C_{12}$ . . . . .	48

4.7	Difusividades de H <sub>2</sub> ( $D_{H_2}$ ) em C <sub>12</sub> . . . . .	48
4.8	Coeficientes de transferência de massa ( $k_m$ ) de H <sub>2</sub> em C <sub>12</sub> . . . . .	49
4.9	Conversão de AE e distribuição de produtos simuladas no planejamento fatorial. . . . .	54
A.1	Propriedades e composições do suporte e do catalisador empregados por Arora <i>et al.</i> (2019). . . . .	66
A.2	Composição molar medida ao longo do experimento a 275°C e 50 bar com 5% m/m de ácido esteárico em dodecano, empregando 0,4 g de catalisador NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	67
A.3	Composição molar medida ao longo do experimento a 300°C e 50 bar com 5% m/m de ácido esteárico em dodecano, empregando 0,4 g de catalisador NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	68
A.4	Composição molar medida ao longo do experimento a 325°C e 50 bar com 5% m/m de ácido esteárico em dodecano, empregando 0,4 g de catalisador NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	69
A.5	Composição molar medida ao longo do experimento a 300°C e 40 bar com 5% m/m de ácido esteárico em dodecano, empregando 0,4 g de catalisador NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	70
A.6	Composição molar medida ao longo do experimento a 300°C e 70 bar com 5% m/m de ácido esteárico em dodecano, empregando 0,4 g de catalisador NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	71
A.7	Composição molar medida ao longo do experimento a 300°C e 50 bar com 2% m/m de ácido esteárico em dodecano, empregando 0,4 g de catalisador NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	72
A.8	Composição molar medida ao longo do experimento a 300°C e 50 bar com 8% m/m de ácido esteárico em dodecano, empregando 0,4 g de catalisador NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	73
B.1	Composição molar calculada pelo modelo para o processo a 275°C e 50 bar com 5% m/m de ácido esteárico em dodecano, empregando 0,4 g de catalisador NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	74
B.2	Composição molar calculada pelo modelo para o processo a 300°C e 50 bar com 5% m/m de ácido esteárico em dodecano, empregando 0,4 g de catalisador NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	75
B.3	Composição molar calculada pelo modelo para o processo a 325°C e 50 bar com 5% m/m de ácido esteárico em dodecano, empregando 0,4 g de catalisador NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	75

B.4	Composição molar calculada pelo modelo para o processo a 300°C e 40 bar com 5% m/m de ácido esteárico em dodecano, empregando 0,4 g de catalisador NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	76
B.5	Composição molar calculada pelo modelo para o processo a 300°C e 70 bar com 5% m/m de ácido esteárico em dodecano, empregando 0,4 g de catalisador NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	76
B.6	Composição molar calculada pelo modelo para o processo a 300°C e 50 bar com 2% m/m de ácido esteárico em dodecano, empregando 0,4 g de catalisador NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	77
B.7	Composição molar calculada pelo modelo para o processo a 300°C e 50 bar com 8% m/m de ácido esteárico em dodecano, empregando 0,4 g de catalisador NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	77
B.8	Matriz de correlação paramétrica do modelo modificado sem o fator $\beta$ . . . .	78

# Lista de Siglas e Nomenclaturas

<b>AE</b>	Ácido esteárico
<b>ANP</b>	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
<b>BET</b>	Brunauer, Emmett e Teller
<b>C<sub>12</sub></b>	n-Dodecano
<b>C<sub>17</sub></b>	Isômeros de hidrocarbonetos de 17 carbonos
<b>C<sub>18</sub></b>	Isômeros de hidrocarbonetos de 18 carbonos
<b>C<sub>18</sub>OH</b>	1-Octadecanol
<b>C<sub>18</sub>=O</b>	1-Octadecanal
<b>DMDS</b>	Dimetil dissulfeto
<b>EPE</b>	Empresa de Pesquisa Energética
<b>GLP</b>	Gás liquefeito de petróleo
<b>ICP-MS</b>	Espectrometria de massa de plasma indutivamente acoplado
<b>LHSV</b>	Velocidade espacial horária líquida
<b>PR</b>	Peng-Robinson
<b>PSRK</b>	Predictive Soave-Redlich-Kwong
<b>WHSV</b>	Velocidade espacial horária mássica

# Lista de Símbolos

$\beta$	Fator de força motriz da reação reversível
$\gamma_{i,0}$	Coefficiente de atividade do componente $i$ no estado padrão
$\eta$	Velocidade de agitação
$\mu_{C12}$	Viscosidade dinâmica do dodecano
$\nu_{i,j}$	Coefficiente estequiométrico do componente $i$ na reação $j$
$\phi_i$	Coefficiente de fugacidade do componente $i$
$\rho_{C12}$	Densidade do dodecano
$\rho_{carga}$	Densidade da carga
$\rho_{cat}$	Densidade do catalisador
$\rho^m$	Coefficiente de correlação medido <i>vs</i> calculado
$\rho^p$	Coefficiente de correlação paramétrica
$\sigma$	Desvio padrão
$\sigma^2$	Variância
$\tau$	Tempo espacial
$\Upsilon_i$	Dado experimental da quantidade do componente $i$ na mistura reacional
$\Omega_{C12}$	Tensão superficial do dodecano
$a_i$	Atividade do componente $i$
$ak_L$	Coefficiente volumétrico de transferência de massa
bb1	Barris
$C_i$	Concentração do componente $i$

$C_{Ca}$	Critério de Carberry
$C_M$	Critério de Mears
$C_{WP}$	Critério de Weisz-Prater
$C_P$	Capacidade calorífica a pressão constante
$d$	Dias
$D$	Diâmetro do agitador
$D_{H_2}$	Difusividade do hidrogênio em dodecano
$d_P$	Diâmetro médio das partículas do catalisador
$E_i$	Energia de ativação da reação $j$
$f_i^\circ$	Fugacidade do componente $i$ puro no estado padrão
$\hat{f}_i$	Fugacidade do componente $i$ em solução
$f_D$	Razão entre a porosidade e o fator de tortuosidade do catalisador
$F_i$	Vazão molar de $i$
$F_{lim}$	Limite superior da distribuição F de Fisher
$F_{obj}$	Função objetivo
$G_0^E$	Energia de Gibbs em excesso
$G_f^\circ$	Energia de Gibbs de formação
$G_r^\circ$	Energia de Gibbs de reação
$H_f^\circ$	Entalpia de formação
$H_r^\circ$	Entalpia de reação
$K_{AE}$	Constante de equilíbrio de adsorção do ácido esteárico
$K_{eq}$	Constante de equilíbrio químico
$k_m$	Coefficiente de transferência de massa
$k_{ref,j}$	Velocidade específica da reação $j$ na temperatura de referência de 300 °C
$\dot{m}_0$	Vazão mássica da carga



$m_{cat}$	Massa de catalisador
$N_i$	Número de mols de $i$
$P$	Pressão
$P_c$	Pressão crítica
$R$	Constante universal dos gases
$R_i$	Rendimento no produto $i$
$Re$	Número de Reynolds
$r'_j$	Taxa da reação $j$
$S_i$	Seletividade ao produto $i$
$Sc$	Número de Schmidt
$Sh$	Número de Sherwood
$t$	Tempo de reação
$T$	Temperatura
$T_b$	Temperatura normal de ebulição
$T_c$	Temperatura crítica
$T_r$	Temperatura reduzida
$\dot{v}_0$	Vazão volumétrica da carga
$V$	Volume molar
$V_c$	Volume molar crítico
$w$	Fator peso
$We$	Número de Weber
$X_{AE}$	Conversão de ácido esteárico
$x_i$	Fração molar de $i$
$y^{exp}$	Variável dependente medida experimentalmente
$y^{calc}$	Variável dependente calculada pelo modelo

# Capítulo 1

## Introdução

### 1.1 Contextualização

De acordo com a Organização dos Países Exportadores de Petróleo, a demanda global de energia primária deve aumentar de 289 Mbbl/d (mil barris por dia) de 2020 até aproximadamente 361 Mbbl/d em 2045, sendo este aumento decorrente dos crescimentos populacional e econômico advindos majoritariamente de países desenvolvidos. Devido principalmente à crescente preocupação ambiental referente aos impactos dos combustíveis derivados de petróleo, a busca por combustíveis alternativos e renováveis se torna essencial. Neste sentido, diversos países, incluindo o Brasil, empregaram fontes de energia renováveis e desenvolveram novos biocombustíveis, como o bioetanol, o biodiesel e o diesel verde (BEZERGIANNI e DIMITRIADIS, 2013).

Em 2008, o biodiesel obtido através da transesterificação de óleos vegetais passou a ser misturado ao óleo diesel na fração de 2% em volume. Com o aumento do consumo de combustíveis ao longo dos anos, em março de 2021 a ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) elevou ao teor de 13% a adição obrigatória do biocombustível ao óleo diesel, com projeção de aumento para 15% até 2023. No entanto, combustíveis com elevadas concentrações de biodiesel podem apresentar diversos problemas técnicos, tais como baixa estabilidade oxidativa, alta viscosidade, corrosividade sobre os metais que compõem os motores e baixo desempenho em climas frios devido ao alto ponto de névoa e ao alto ponto de fluidez (DOUVARTZIDES *et al.*, 2019).

Dessa forma, o diesel verde é uma alternativa viável para complementar a matriz energética brasileira, uma vez que apresenta vantagens técnicas e econômicas em comparação ao biodiesel. Obtido via hidrotreatamento de óleos e gorduras, processo Fischer-Tropsch, fermentação de carboidratos, oligomerização de etanol ou hidrotermólise catalítica de óleos e gorduras, o diesel verde é uma mistura de hidrocarbonetos parafínicos com baixíssimo teor de oxigênio que apresenta propriedades físico-químicas muito similares às do diesel fóssil (CREMONEZ *et al.*, 2021).

O interesse pelo processo de hidrotreatamento para produção de diesel verde, tanto por parte da comunidade científica quanto pela indústria, tem crescido ao longo dos últimos anos. Companhias ao redor do mundo já aplicam a tecnologia industrialmente, tais como a *Neste Oil*, a *Total Energies* e a *Diamond Green Diesel*. Segundo a EPE (Empresa de Pesquisa Energética), atualmente o biocombustível de base parafínica representa o terceiro maior combustível renovável em volume produzido no mundo, com taxa de crescimento de produção mais rápida do que as observadas nas indústrias de etanol e biodiesel: entre 2011 e 2018, a produção de biodiesel apresentou uma taxa de crescimento de apenas 1,7% ao ano no mercado europeu, enquanto o diesel verde avançou a um ritmo de 37,1% ao ano.

Ainda que no Brasil não haja plantas industriais de hidrotreatamento de derivados de biomassa para produção de combustíveis renováveis, em março de 2020 a ANP fez uma consulta pública para obter subsídios e informações adicionais sobre a proposta de especificação do diesel verde e as normas quanto ao controle de qualidade a serem atendidas. Em julho de 2020, a Petrobras conduziu testes em escala industrial da tecnologia H-Bio desenvolvida em 2006, que consiste no coprocessamento de óleos vegetais e gorduras animais com óleo diesel na sua etapa de hidrodessulfurização. Segundo a empresa, o combustível com conteúdo renovável produzido traz benefícios ambientais e de qualidade, na medida em que reduz as emissões de gases do efeito estufa e melhora o desempenho dos motores em comparação ao biodiesel.

Para projetar, simular e otimizar reatores, diminuindo custos operacionais, é importante empregar um modelo cinético adequado para representar as rotas de reação do processo e prever como as mesmas variam de acordo com as condições reacionais. Neste contexto, este trabalho visa explorar a cinética do processo de hidredesoxigenação de ácidos graxos como moléculas modelo de óleos e gorduras para produção de hidrocarbonetos na faixa do diesel.

## 1.2 Objetivos

O presente trabalho tem como objetivo geral avaliar a cinética das reações de hidredesoxigenação de ácido esteárico utilizando catalisador NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de modo a representar o processo de produção de diesel verde via hidrotreatamento de fontes renováveis. Para tal, adotou-se a abordagem teórica-computacional com a utilização de dados experimentais e de um modelo cinético extraídos da literatura, cujos parâmetros foram estimados com métodos numéricos implementados em linguagem Python.

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Empregar as equações de estado de Peng-Robinson e de Predictive Soave-Redlich-Kwong (PSRK) a fim de avaliar o modelo que melhor descreve a solubilidade de hidrogênio no sistema estudado.

- Estimar os parâmetros cinéticos de um modelo fenomenológico baseado no mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, empregando métodos numéricos de otimização para a minimização da função objetivo.
- Implementar o modelo cinético para simulação do processo.
- Investigar os efeitos da temperatura, da pressão e do tempo espacial na conversão de ácido esteárico e na distribuição de produtos em um processo contínuo.

# Capítulo 2

## Revisão Bibliográfica

### 2.1 Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras

Dois tipos de biocombustíveis podem ser obtidos a partir de óleos e gorduras: biodiesel e diesel verde. Os triglicerídeos presentes nessa matéria-prima podem ser convertidos em parafinas por hidrotreamento, dando origem ao diesel verde, enquanto a conversão em alquil-ésteres por transesterificação dá origem ao biodiesel.

#### 2.1.1 Matérias-primas

Óleos vegetais e gorduras animais são constituídos por cerca de 98% de triglicerídeos, contendo também pequenas quantidades de monoglicerídeos, diglicerídeos, ácidos graxos e outras impurezas. A molécula de triglicerídeo é um triéster que combina uma molécula de glicerol com três moléculas de ácidos graxos, as quais não necessariamente precisam ser iguais, como no exemplo apresentado na Figura 2.1 (DA SILVA e SOUSA, 2013).

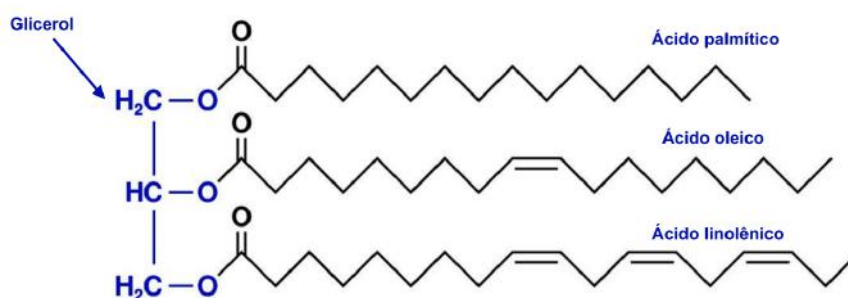


FIGURA 2.1: Molécula de triglicerídeo misto. Fonte: Souza (2019).

As propriedades físicas de um ácido graxo e de seus compostos são determinadas principalmente pela sua estrutura química. Quanto mais longa for a cadeia carbônica, que apresenta característica apolar, menor será a solubilidade do componente em água e maior será seu ponto de fusão. O grau de insaturação também tem efeitos substanciais nessas propriedades: conforme mostrado na Tabela 2.1, os ácidos graxos insaturados são líquidos à temperatura ambiente, enquanto os saturados se apresentam na forma sólida.

TABELA 2.1: Estrutura, nomenclatura e ponto de fusão de alguns ácidos graxos. Fonte: Souza (2019)

Estrutura*	Nome comum	Fórmula Molecular	Ponto de fusão (°C)
12:0	Láurico	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	44,2
14:0	Mirístico	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	53,9
16:0	Palmítico	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	63,1
18:0	Estearico	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	69,6
18:1	Oleico	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	13,4
18:2	Linoleico	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	-5,0
18:3	Linolênico	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	-11,0

\* xx:y, xx indica o número de carbonos e y indica o número de insaturações presentes.

O principal problema associado ao uso de óleos vegetais para a produção de biocombustíveis é que aproximadamente 90% da produção mundial é direcionada para a alimentação humana ou animal, de forma que o crescimento da produção de combustíveis é limitado à disponibilidade e aos altos preços das matérias-primas (BELLUSSI *et al.*, 2016). Para contornar o dilema alimentos *vs* biocombustíveis, esforços têm sido feitos no sentido de viabilizar a aplicação de óleos e gorduras oriundos de fontes não competitivas com o consumo humano, tais como os óleos de pinhão-manso e de microalgas (GUO *et al.*, 2015; KANDEL *et al.*, 2012). Na Tabela 2.2 estão presentes as composições típicas em termos de ácidos graxos de algumas fontes renováveis.

TABELA 2.2: Teor típico de ácidos graxos (%) em algumas fontes renováveis. Fonte: Bellussi *et al.* (2016).

Matéria-prima	Estrutura							
	12:0	14:0	16:0	18:0	18:1	18:2	18:3	Outros
Óleo da palma	-	1	44	4	40	10	-	1
Óleo de soja	-	-	10	4	23	53	8	2
Óleo de coco	48	18	9	3	6	2	-	14
Óleo de oliva	-	-	10	2	78	7	1	2
Óleo de pinhão-manso	-	-	20	7	41	32	-	-
Banha de porco	-	2	24	15	49	10	-	-
Sebo de boi	-	4	24	27	36	4	2	3
Óleo de microalga*	-	13	53	5	16	4	1	8

\* *Cheatomorpha gracilis*  
- indica valores ≤ 0,5%

### 2.1.2 Uso direto de óleos como combustíveis

O interesse na aplicação de óleos vegetais como combustível não é recente. Na Exposição Universal de Paris de 1900, Rudolf Diesel demonstrou com sucesso o funcionamento de um pequeno motor construído para funcionar com petróleo, usando óleo de amendoim como combustível. Após a crise do petróleo de 1973, as discussões acerca do emprego direto de óleos e gorduras reacenderam. No entanto, apesar do sucesso inicial da demonstração de 1900, com as posteriores modificações dos motores a diesel na busca pelo aumento da eficiência, a utilização desses materiais *in natura* passou a ser inadequada (DA SILVA e SOUSA, 2013; PINHO e SUAREZ, 2017).

As principais desvantagens do uso direto de óleos e gorduras como combustíveis são a formação de coque, a falha de lubrificação, o desgaste excessivo do motor e a obstrução dos injetores, causados pela alta viscosidade, baixas propriedades de fluxo a frio e presença de fosfatídeos e de ácidos graxos nessas matérias-primas (MA e HANNA, 1999). Então, para que esses compostos possam ser empregados como combustíveis, é necessário modificá-los a fim de melhorar suas propriedades e possibilitar a utilização nos motores tradicionais. Dentre os processos existentes para este fim, destacam-se a transesterificação e o hidrotratamento, que dão origem, respectivamente, ao biodiesel e ao diesel verde, como ilustrado na Figura 2.2.

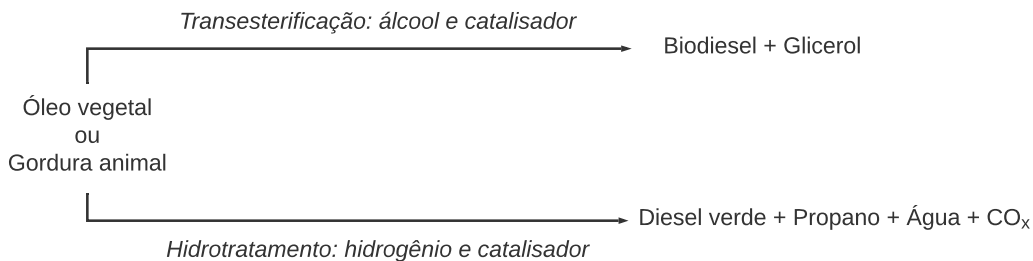


FIGURA 2.2: Transesterificação e hidrotratamento de óleos e gorduras.

### 2.1.3 Transesterificação

O processo de transesterificação, cuja reação global está apresentada na Figura 2.3, é atualmente o mais aplicado comercialmente para produção de combustíveis a partir de derivados de biomassa.

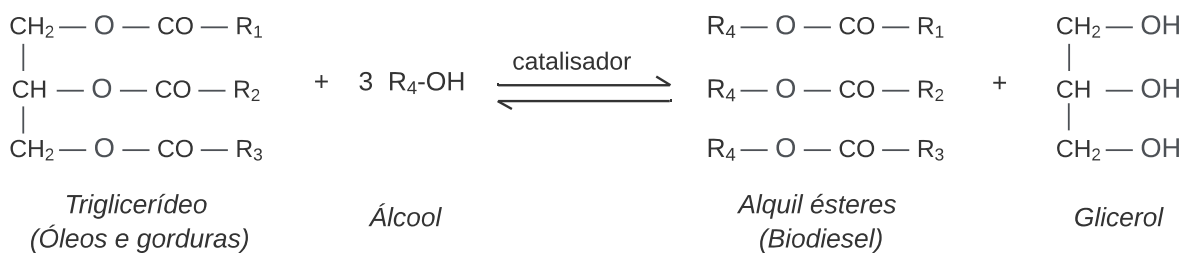


FIGURA 2.3: Reação global da transesterificação de óleos e gorduras. Adaptado de Perego e Ricci (2012).

Neste processo, os triglicerídeos reagem com um álcool de cadeia curta em excesso na presença de um catalisador ácido ou básico, gerando como produto principal uma mistura de alquil ésteres, chamada biodiesel, e como subproduto o glicerol.

Usualmente o metanol é o álcool utilizado na produção de biodiesel em decorrência de seu baixo preço, resultando em ésteres metílicos de ácidos graxos. No entanto, o metanol tem como desvantagens o fato de se tratar de um componente tóxico e de ser derivado do gás natural, podendo ser substituído pelo etanol, que é originado de fontes renováveis e apresenta uma toxicidade significativamente menor (BEZERGIANNI e DIMITRIADIS, 2013): neste caso, o biodiesel é do tipo éster etílico de ácidos graxos.

Os catalisadores mais empregados costumam ser básicos, como o hidróxido de sódio (NaOH) e o hidróxido de potássio (KOH), devido ao baixo custo e disponibilidade e por promoverem uma taxa de reação mais rápida que os catalisadores ácidos em quantidade e condições operacionais semelhantes (BEZERGIANNI e DIMITRIADIS, 2013; DA SILVA e SOUSA, 2013).

Embora o biodiesel apresente vantagens ambientais em comparação ao diesel fóssil, o seu processo de produção apresenta algumas limitações, como a complexidade da recuperação do catalisador homogêneo, a coprodução de glicerol em grandes quantidades e a formação de sabão quando utilizados óleos ou gorduras com teor de ácidos graxos livres maior que 0,5% (PEREGO e RICCI, 2012). Ademais, o biodiesel não é totalmente compatível com os motores a diesel convencionais devido a seu alto teor de oxigênio, sendo necessário ser misturado ao diesel fóssil para não provocar danos aos motores, além de apresentar grande instabilidade em virtude da presença de insaturações na cadeia carbônica, dificultando o armazenamento do combustível (GOSSELINK *et al.*, 2013).

#### **2.1.4 Hidrotratamento**

O hidrotratamento de óleos e gorduras ocorre em atmosfera de hidrogênio em altas pressões e temperaturas e na presença de catalisadores heterogêneos, com o intuito de remover os átomos de oxigênio presentes na matéria-prima, resultando em uma mistura de hidrocarbonetos parafínicos chamada diesel verde.

Diferentemente do biodiesel, o diesel verde apresenta alta compatibilidade com motores a diesel convencionais visto que se trata de um produto de composição química muito semelhante à do diesel fóssil, podendo substituí-lo integralmente sem provocar danos ao motor, apresentando inclusive uma performance ainda melhor que o combustível derivado de petróleo devido a seu maior número de cetano (GOSSELINK *et al.*, 2013).

Um dos benefícios desse processo é a facilidade de ser integrado a uma unidade de hidrodessulfurização de uma refinaria de petróleo já existente, sendo necessárias apenas pequenas modificações na infraestrutura, reduzindo o custo de capital de implementação do processo. Outra vantagem é a flexibilidade com matérias-primas, que permite a utilização



de óleos não destinados ao consumo humano, como óleos e gorduras residuais, sem que haja perda de rendimento ou da qualidade do produto final, contornando o dilema alimentos *vs* combustíveis (BELLUSSI *et al.*, 2016; DA SILVA e SOUSA, 2013; VIGNESH *et al.*, 2021).

Por outro lado, o grande desafio desse processo é o controle da temperatura do reator devido à alta exotermicidade das reações decorrente do teor de oxigênio e da presença de insaturações na matéria-prima, em que a variação de entalpia ( $\Delta H$ ) da reação global a 310 °C pode variar de  $-400 \text{ kJ kg}^{-1}$  para o ácido esteárico (18:0) a  $-1750 \text{ kJ kg}^{-1}$  para o ácido linoleico (18:3). Para contornar esse problema, entre as seções do leito catalítico do reator são dispostos sistemas de redistribuição de correntes de resfriamento denominados *quench* (BALDIRAGHI *et al.*, 2009; PEREGO e RICCI, 2012). Outra adversidade desse processo é a corrosividade da mistura reacional devido à presença de ácidos graxos livres. Ademais, a necessidade da utilização de hidrogênio pode representar mais uma desvantagem visto que sua rota de obtenção normalmente é dada a partir de fontes não-renováveis como o gás natural (GOSSELINK *et al.*, 2013).

Na Figura 2.4 é apresentado um esquema reacional simplificado contendo as principais reações envolvidas na hidrodessoxigenação de triglicerídeos usando como exemplo a molécula de trioleína.

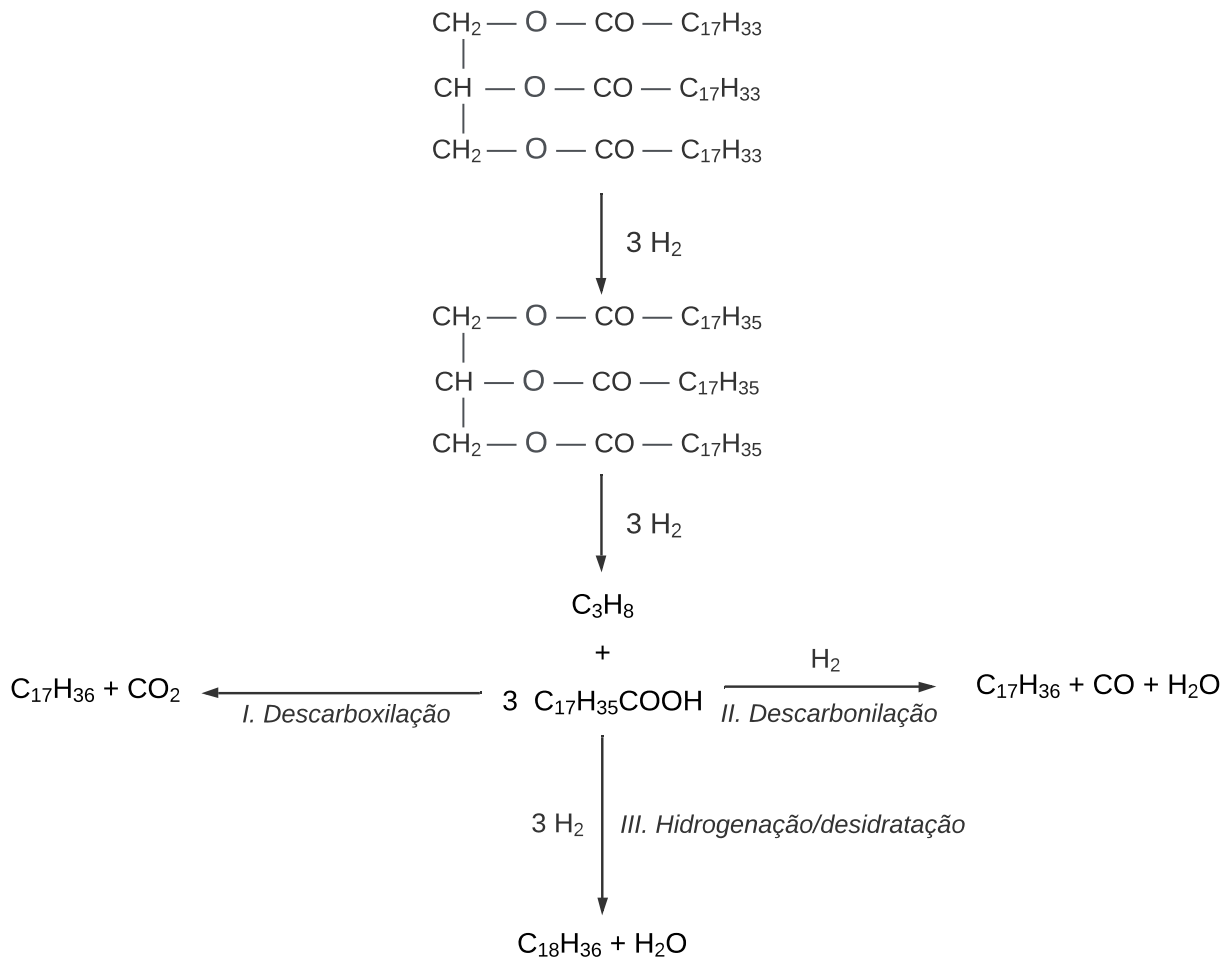


FIGURA 2.4: Principais reações do processo de hidrodessoxigenação. Adaptado de Boyás *et al.* (2012).

Primeiramente ocorre a hidrogenação das ligações duplas presentes na cadeia carbônica dos triglicerídeos. Após a saturação, ocorre a quebra da molécula de glicerol, produzindo uma molécula de propano e três moléculas de ácidos graxos livres. Em seguida, se procede a remoção dos átomos de oxigênio do grupo carboxílico, que pode ocorrer por três rotas distintas: a descarboxilação, em que uma molécula de  $\text{CO}_2$  é removida, gerando hidrocarbonetos com um átomo de carbono a menos do que a cadeia de ácido graxo; a descarbonilação, em que há a remoção de uma molécula de  $\text{CO}$  e de uma molécula de  $\text{H}_2\text{O}$ , produzindo também hidrocarbonetos com um átomo de carbono a menos; e a hidrogenação/desidratação, em que os produtos são hidrocarbonetos com a mesma quantidade de átomos de carbono que os ácidos graxos de origem, bem como duas moléculas de água (BOYÁS *et al.*, 2012; DOUVARTZIDES *et al.*, 2019).

Vale ressaltar que alguns autores usam o termo hidrodessoxigenação para se referir à terceira rota de desoxigenação dos ácidos graxos, enquanto outros o utilizam em menção a todo o processo de remoção de átomos de oxigênio de óleos vegetais. Neste trabalho, para evitar possíveis confusões, o termo hidrodessoxigenação é usado para designar o processo global, enquanto a rota III será referida como hidrogenação/desidratação, assim como no trabalho de Freitas Júnior (2015).

Como as moléculas de triglicerídeos contêm ácidos graxos com número par de átomos de carbono, a concentração de parafinas com números pares ou ímpares no produto é um indicativo da seletividade às reações de descarbonização e de hidrogenação/desidratação. De modo geral, a razão  $C_{\text{ímpar}}/C_{\text{par}}$  aumenta com a elevação da temperatura, que favorece as rotas de descarboxilação e descarbonilação, enquanto o aumento da pressão de hidrogênio promove a rota III. Por outro lado, é difícil determinar as seletividades das rotas de descarbonização para produção de  $\text{C}_{17}$  por meio da quantificação de  $\text{CO}_x$  na fase gasosa, haja vista que, nas condições típicas de operação, ocorrem as reações de metanação e de deslocamento gás-água (*water-gas shift*), de forma que as concentrações de  $\text{CO}$  e de  $\text{CO}_2$  estão ligadas ao equilíbrio termodinâmico destas reações (BALDIRAGHI *et al.*, 2009; BELLUSSI *et al.*, 2016).

## 2.2 Produção de diesel verde

### 2.2.1 Processos industriais

O interesse pela produção de diesel verde tem crescido constantemente ao longo das duas últimas décadas, ganhando tanta importância que atualmente já existem tecnologias empregadas industrialmente ao redor do mundo (BOYÁS *et al.*, 2012).

Dentre as companhias que produzem o biocombustível industrialmente, a pioneira *Neste Oil* é a líder de mercado. Tendo iniciado seu processo de produção em 2007 com a tecnologia NExBTL, atualmente a empresa possui biorrefinarias na Finlândia, na Holanda

e em Singapura. A *Neste Oil* definiu a meta de aumentar sua cota de matéria-prima oriunda de resíduos dos atuais 80% para 100% até 2025.

Em 2014, a multinacional *Eni* foi a primeira petrolífera a converter uma refinaria tradicional em uma biorrefinaria de hidrotreatamento para produção de diesel verde, na Itália. Em 2020, a biorrefinaria apresentava a capacidade de produção de 400.000 toneladas de biocombustível por ano, em que 25% da matéria-prima consistia em óleo de cozinha usado, gorduras animais e rejeitos de outros tipos de óleos vegetais. Em 2023, a companhia pretende interromper o uso de óleo de palma no processo de produção.

Nos Estados Unidos destaca-se a *Diamond Green Diesel*, uma *joint venture* entre a *Valero Energy Corporation* e a *Darling Ingredients Inc.*, como a maior produtora de combustível renovável na América do Norte e a segunda maior do mundo. Atualmente a produção de diesel verde da companhia é de 290 milhões de galões por ano, com projeção de expansão da capacidade em 690 milhões de galões por ano até 2023.

Em 2019, a *Total Energies* inaugurou a primeira biorrefinaria de classe mundial da França com capacidade de produção de 500.000 toneladas de combustível renovável por ano, dando início à transição energética da empresa que visa atingir emissões zero de carbono até 2050. A matéria-prima processada pela biorrefinaria da *Total Energies* é constituída por 60% de óleos vegetais e 40% de resíduos.

A Figura 2.5 apresenta um fluxograma simplificado do processo de produção de diesel verde a partir de derivados de biomassa. Antes de iniciar o hidrotreatamento, é necessária uma etapa de pré-tratamento da matéria-prima para a remoção de contaminantes como fósforo e metais, que podem afetar a performance dos catalisadores das etapas posteriores. O pré-tratamento consiste na degomagem utilizando ácido fosfórico, seguido pela neutralização com hidróxido de sódio (KUBIČKA e TUKAČ, 2013).

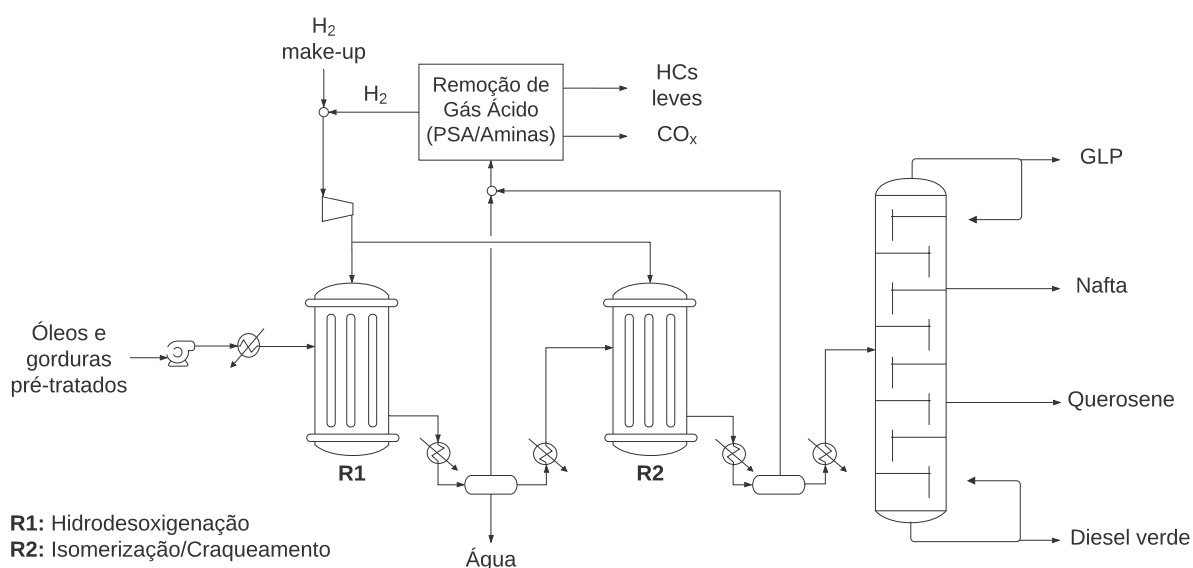


FIGURA 2.5: Fluxograma simplificado de um processo de produção de diesel verde.

Em seguida, a carga pré-tratada segue para a unidade principal de hidrodessoxigenação, onde ocorre a remoção dos átomos de oxigênio e a saturação das ligações duplas dos triglicerídeos e ácidos graxos livres que constituem os óleos e as gorduras. As condições operacionais de temperatura e pressão mais favoráveis a esse conjunto de reações estão nas faixas de 360 a 380 °C e de 60 a 80 bar, com velocidade espacial horária líquida (LHSV) entre 1 e 2 h<sup>-1</sup> (HANCÓSÓK *et al.*, 2012).

O efluente desta etapa é uma mistura de hidrocarbonetos parafínicos, água, hidrogênio, monóxido de carbono e dióxido de carbono, que é separada em uma corrente de fase aquosa, uma corrente de fase gasosa e uma corrente de fase orgânica líquida. A fase gasosa é direcionada a uma unidade de remoção de gás ácido, que pode ser uma unidade de aminas ou PSA (do inglês *Pressure Swing Adsorption*), para promover a recuperação e o reciclo de hidrogênio, separando-o dos hidrocarbonetos leves e do CO<sub>x</sub>. A fase orgânica líquida é composta por hidrocarbonetos na faixa do diesel predominantemente de cadeia linear, apresentando excelente número de cetano porém baixas propriedades de fluxo a frio devido a seu elevado ponto de fusão (HANCÓSÓK *et al.*, 2012; SOUZA, 2019).

Portanto, para melhorar a qualidade do combustível, a fase orgânica alimenta um segundo reator de isomerização, onde as n-parafinas são convertidas em isoparafinas. Nessa etapa, inevitavelmente ocorre também o hidrocraqueamento da mistura, que pode acontecer em menor ou maior extensão dependendo do catalisador e das condições operacionais, podendo ser maximizada para uma seletividade a diesel verde ou escolhida de modo a gerar outros combustíveis, como gás liquefeito de petróleo (GLP) e querosene (BELLUSSI *et al.*, 2016). Por fim, o efluente do segundo reator é separado em uma coluna de destilação.

Além do processo individual de hidrotreamento, há outras companhias ao redor do mundo que detêm tecnologias de coprocessamento de óleos vegetais e gorduras animais com destilados de petróleo, como a Petrobras no Brasil, a Cepsa com diversas refinarias na Espanha, a Preem na Suécia e a British Petroleum na Austrália (DOUVARTZIDES *et al.*, 2019). A Figura 2.6 ilustra o processo simplificado do coprocessamento de derivados de biomassa com gasóleo de vácuo em uma unidade de hidrodessulfurização já existente.

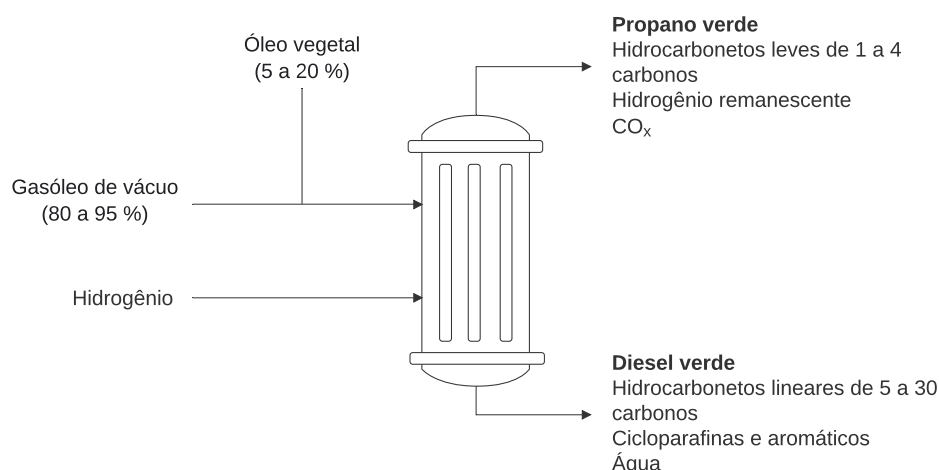


FIGURA 2.6: Coprocessamento de óleo vegetal e gasóleo de vácuo. Adaptado de Boyás *et al.* (2012)

## 2.2.2 Catalisadores empregados

A qualidade do biocombustível produzido via hidrotreatamento de óleos e gorduras é altamente dependente da performance e da eficiência dos catalisadores empregados. No estágio de hidrodessulfurização, é essencial que o catalisador apresente a capacidade de promover a clivagem da ligação C-C ou a quebra da ligação C-O sem hidrogenação sucessiva, aliada a características de alta resistividade contra formação de coque e de fácil regeneração (AMBURSA *et al.*, 2021).

Grande parte dos estudos sobre a hidrodessulfurização de óleos emprega catalisadores tradicionais da etapa de hidrodessulfurização no refino de petróleo compostos por metais de transição sulfetados, como NiMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e CoMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Catalisadores de metais nobres em diferentes suportes, como Pd/C e Rh/ZrO<sub>2</sub>, também são reportados na literatura (BIE *et al.*, 2013; HACHEMI *et al.*, 2017). A Figura 2.7 apresenta as principais fases ativas e suportes que constituem os catalisadores comumente estudados para esse processo.

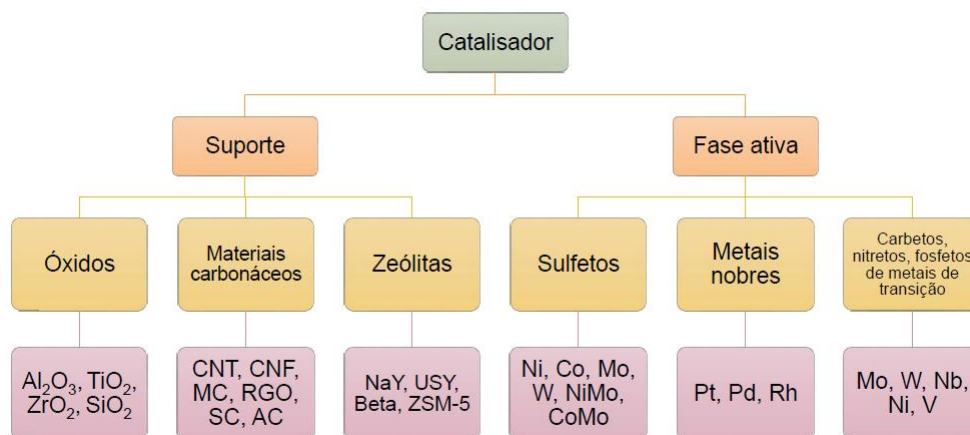


FIGURA 2.7: Suportes e fases ativas de catalisadores de hidrodessulfurização. Fonte Souza (2019)

Toba *et al.* (2011) estudaram o hidrotreatamento de óleo de cozinha usado empregando os catalisadores sulfetados de NiMo, CoMo e NiW suportados em alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e observaram que todos apresentaram alta atividade catalítica para a produção de hidrocarbonetos na faixa de 15 a 18 carbonos, com pequenas diferenças na seguinte ordem:



Os catalisadores de NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> têm baixo custo e são bem conhecidos por serem eficientes na hidrodessulfurização de destilados de petróleo, sendo isso um indicativo de que também seriam adequados ao procedimento de hidrodessulfurização. No entanto, esses catalisadores apresentam baixa estabilidade devido à susceptibilidade da alumina a ataques das moléculas de água, que é produzida em grande quantidade durante o processo. Outro inconveniente é a necessidade de se utilizar agentes sulfetantes na alimentação para que não haja redução da atividade catalítica por perda de enxofre na

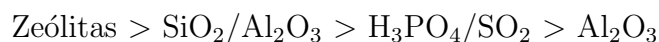
fase ativa, o que pode prejudicar o desempenho dos catalisadores empregados na etapa posterior de isomerização, que costumam ser à base de metais nobres e, portanto, são sensíveis ao enxofre (ARUN *et al.*, 2015; BELLUSSI *et al.*, 2016; DA SILVA e SOUSA, 2013; DOUVARTZIDES *et al.*, 2019).

Desse modo, estudos têm sido feitos no sentido de encontrar alternativas aos catalisadores sulfetados. Uma alternativa muito investigada é o emprego de catalisadores de metais nobres. Snåre *et al.* (2006) realizaram a hidrodessoxigenação de ácido esteárico empregando catalisadores de platina, paládio, ródio, rutênio, ósmio, irídio e níquel em diversos suportes. Os resultados foram satisfatórios para a maioria dos catalisadores testados, apresentando elevadas atividades e seletividades aos produtos desejados. Os autores compararam as performances dos diferentes metais como fase ativa empregando o mesmo suporte para normalizar os resultados, e os efeitos benéficos de cada um nas reações de desoxigenação seguem a seguinte ordem decrescente:



Entretanto, embora os catalisadores de metais nobres apresentem bom desempenho, principalmente os de paládio e platina, o alto custo e a baixa disponibilidade são fatores limitantes para sua aplicação em escala industrial (DOUVARTZIDES *et al.*, 2019).

A função do suporte no processo de hidrotratamento de derivados de biomassa também é primordial, ajudando na dispersão e na estabilidade das espécies metálicas ativas. Além disso, a presença de ácidos de Lewis e de Brønsted nas moléculas do suporte provê sítios ácidos funcionais para a ativação das ligações C-O e favorece as reações de isomerização; em contrapartida, também promove a formação de coque. A acidez de alguns dos suportes empregados decresce conforme a ordem a seguir (AMBURSA *et al.*, 2021; BAGNATO e SANNA, 2019):



Desse modo, a isomerização das parafinas lineares produzidas na primeira etapa do hidrotratamento pode ser realizada pelo uso de catalisadores suportados em materiais micro e mesoporosos, como Pt/HZSM-22 ou Pt/SAPO-11, ou em zeólitas, como FMOx/Zeólita A (AYODELE *et al.*, 2015; HANCSÓK *et al.*, 2012).

## 2.3 Estudos cinéticos de hidrodessoxigenação

O conhecimento sobre a cinética do processo é muito importante para formular um modelo que possa viabilizar o projeto de reatores e suas subsequentes simulações e otimizações. Além disso, a compreensão do esquema reacional contribui para o desenvolvimento de catalisadores eficazes. Nesse sentido, estudos experimentais da hidrodessoxigenação de compostos modelo, como ácidos graxos e triglicerídeos, são normalmente

realizados para identificar os mecanismos de reação e avaliar o desempenho do catalisador. Desta forma, quando sistemas complexos com compostos variados como óleos vegetais e gorduras são hidrotratados, pode-se ter uma ideia das etapas das reações que estão ocorrendo no reator (BOYÁS *et al.*, 2012; SOUZA, 2019; TIRADO *et al.*, 2018).

O modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood é baseado na hipótese de que a reação em fase gasosa ou líquida ocorre entre as espécies adsorvidas nos sítios ativos da superfície do catalisador sólido. Trata-se de um modelo fenomenológico que, portanto, é extrapolável; contudo, por ser uma modelagem mais complexa, a estimação dos parâmetros cinéticos pode ser desafiadora e requer um maior número de dados experimentais. O modelo cinético de lei de potências, por sua vez, é um modelo empírico de desenvolvimento mais simples, mas com a desvantagem de não poder ser generalizado para condições diferentes das quais os resultados foram obtidos (HILL, JR. e ROOT, 2014; SCHWAAB e PINTO, 2007).

Ainda que as reações de hidredesoxigenação sejam amplamente investigadas, estudos focados na cinética do processo são escassos, sendo a maioria performada com excessivas simplificações e em condições ideais que divergem daquelas empregadas na indústria, como carga altamente diluída. Como os ácidos graxos de 16 e 18 carbonos são os mais abundantes na natureza, a maior parte dos estudos cinéticos reportados na literatura empregam esses componentes, sendo o ácido esteárico o mais utilizado (PIMENTA *et al.*, 2021).

Kumar *et al.* (2014) investigaram a hidredesoxigenação de ácido esteárico em reator semibatelada empregando catalisador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e dodecano como solvente. A temperatura foi variada entre 260 e 290 °C e a pressão entre 13 e 14,5 bar, a uma velocidade de agitação constante de 1200 rpm. Os autores desenvolveram um modelo cinético de lei de potências de primeira ordem e propuseram o esquema reacional ilustrado na Figura 2.8.

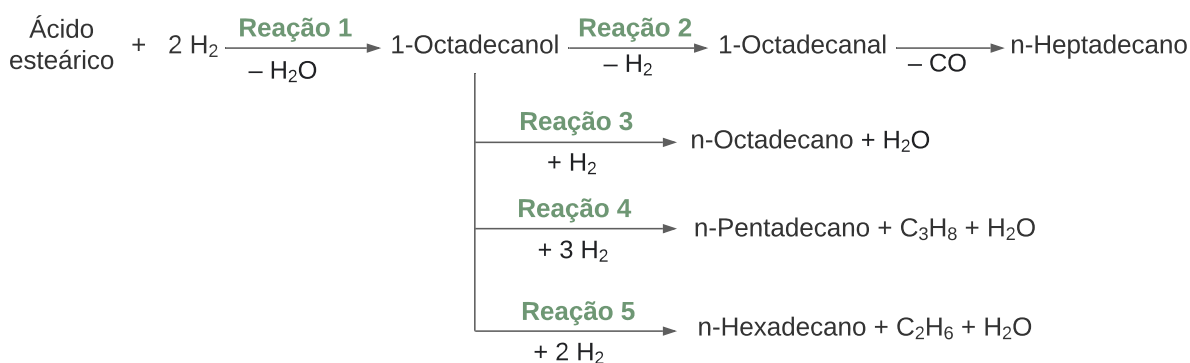


FIGURA 2.8: Esquema reacional proposto por Kumar *et al.* (2014).

Contudo, a presença de 1-octadecanal não foi detectada durante os procedimentos experimentais e os autores concluíram que a descarbonilação do aldeído é mais rápida que a desidrogenação do álcool, de modo que a reação não foi incluída no modelo cinético. Os principais produtos identificados durante o processo foram o 1-octadecanol, n-pentadecano, n-hexadecano, n-heptadecano e n-octadecano. A conversão completa de ácido esteárico foi

obtida com mais de 80% de seletividade ao n-heptadecano na temperatura de 290 °C após 4 horas de reação. Na Tabela 2.3 são apresentados os fatores pré-exponenciais ( $A_0$ ) e as energias de ativação ( $E_j$ ) de cada reação, estimados por Kumar *et al.* (2014).

TABELA 2.3: Parâmetros cinéticos estimados do esquema reacional proposto por Kumar *et al.* (2014).

Reação	Taxa de reação	$A_0$ ( $s^{-1}$ )	$E_j$ ( $kJ\ mol^{-1}$ )
1	$k_1 C_{\text{Ácido esteárico}}$	$5,57 \times 10^{12}$	175,4
2	$k_2 C_{\text{Octadecanol}}$	$1,34 \times 10^{21}$	250,0
3	$k_3 C_{\text{Octadecanol}}$	$4,77 \times 10^{13}$	190,9
4	$k_4 C_{\text{Octadecanol}}$	$5,08 \times 10^{32}$	387,7
5	$k_5 C_{\text{Octadecanol}}$	$1,08 \times 10^{32}$	377,2

Arora *et al.* (2019) estudaram a hidrodessoxigenação do ácido esteárico em dodecano, empregando catalisador NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em reator semibatelada durante 3 horas, variando a temperatura entre 275 e 325 °C e a pressão entre 40 a 70 bar, com velocidade de agitação constante de 1000 rpm. Com o intuito de explicar as seletividades das três principais rotas (descarboxilação, descarbonilação e hidrogenação/desidratação), espécies intermediárias como o 1-octadecanal e o 1-octadecanol foram incluídos no esquema reacional proposto, ilustrado pela Figura 2.9, em que o aldeído é o intermediário principal.

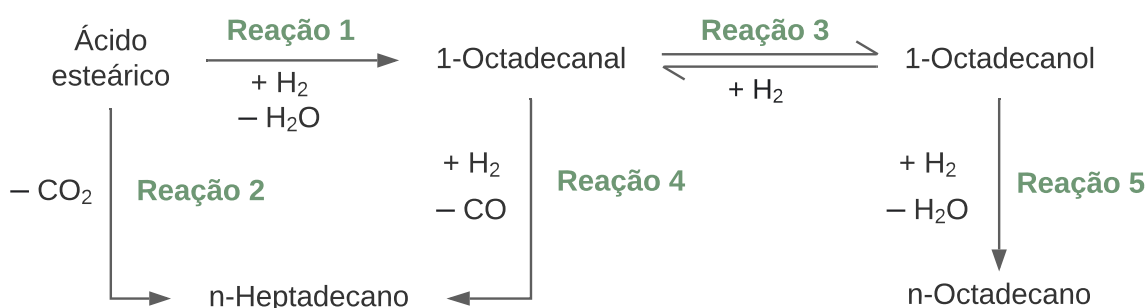


FIGURA 2.9: Esquema reacional proposto por Arora *et al.* (2019).

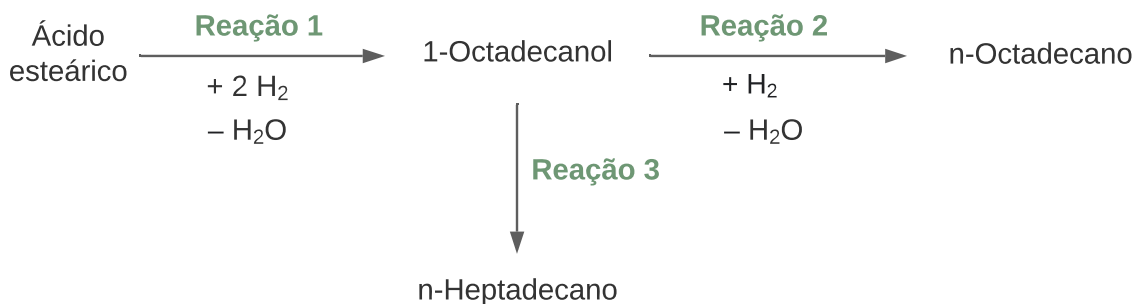
Os autores desenvolveram um modelo de Langmuir–Hinshelwood baseado na hipótese de que o ácido esteárico é a única espécie adsorvida na superfície do catalisador, com constante de equilíbrio de adsorção de  $5,14 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$  a 300 °C. Na Tabela 2.4 estão apresentados os valores estimados das velocidades específicas a 300 °C ( $k_j$ ) e das energias de ativação de cada reação ( $E_j$ ).



TABELA 2.4: Parâmetros cinéticos estimados do esquema reacional proposto por Arora *et al.* (2019).

Reação	Taxa de reação	$k_j$ a 300 °C	$E_j$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
1	$\frac{k_1 C_{\text{Ác. est.}} C_{H_2}}{1 + K_{\text{Ác. est.}} C_{\text{Ác. est.}}}$	$(5,52 \pm 1,16) \times 10^{-5} \text{ m}^6 \text{ mol}^{-1} \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$22,3 \pm 17,3$
2	$\frac{k_2 C_{\text{Ác. est.}}}{1 + K_{\text{Ác. est.}} C_{\text{Ác. est.}}}$	$(8,63 \pm 1,96) \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$119,0 \pm 30,2$
3	$\frac{k_3 C_{\text{Octadecanal}} C_{H_2}}{1 + K_{\text{Ác. est.}} C_{\text{Ác. est.}}} \beta$	$(2,78 \pm 0,53) \times 10^{-3} \text{ m}^6 \text{ mol}^{-1} \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$159,0 \pm 31,8$
4	$\frac{k_4 C_{\text{Octadecanal}}}{1 + K_{\text{Ác. est.}} C_{\text{Ác. est.}}}$	$(4,72 \pm 2,26) \times 10^{-2} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$90,7 \pm 80,4$
5	$\frac{k_5 C_{\text{Octadecanol}}}{1 + K_{\text{Ác. est.}} C_{\text{Ác. est.}}}$	$(2,70 \pm 0,34) \times 10^{-2} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$117,0 \pm 20,8$

A hidredesoxigenação de ácido esteárico em dodecano também foi avaliada por Jenišťová *et al.* (2017) empregando o catalisador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em um reator semibatelada durante 6 horas, avaliando diferentes pressões na faixa de 7 a 30 bar, a temperatura de 300 °C e 1200 rpm de agitação. Os resultados revelaram uma alta conversão de 99% e seletividade de 97% a n-heptadecano a pressão total de 30 bar após 3 horas de reação; a pressões mais baixas, a conversão diminuiu. Os autores propuseram o esquema reacional apresentado na Figura 2.10, em que o 1-octadecanol é o único intermediário visto que o 1-octadecanal não foi detectado durante os experimentos.

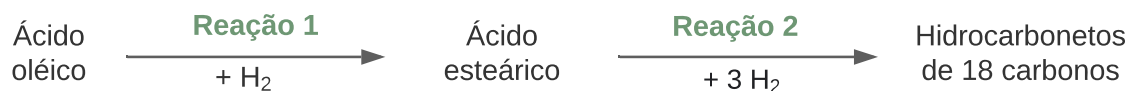

 FIGURA 2.10: Esquema reacional proposto por Jenišťová *et al.* (2017).

Os dados experimentais foram ajustados a um modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood, considerando as hipóteses de adsorção não-competitiva entre H<sub>2</sub> e compostos orgânicos, isto é, foi admitida a presença de dois tipos de sítios. As constantes de equilíbrio de adsorção do H<sub>2</sub> e do ácido esteárico foram estimadas nos valores de  $1,58 \times 10^{-2} \text{ bar}^{-1}$  e  $1,36 \times 10^2$ , respectivamente, a 300 °C. Na Tabela 2.5 estão apresentadas as velocidades específicas ( $k_j$ ) de cada reação a 300 °C estimadas por Jenišťová *et al.* (2017).

TABELA 2.5: Parâmetros cinéticos estimados do esquema reacional proposto por Jenišťová *et al.* (2017).

Reação	Taxa de reação	$k_j$ a 300 °C
1	$\frac{k_1 C_{\text{Ác. est.}} P_{H_2}}{(1 + K_{\text{Ác. est.}} C_{\text{Ác. est.}})(1 + K_{H_2} P_{H_2})}$	$(1,56 \pm 0,29) \times 10^{-3} \text{ min}^{-1} \text{ bar}^{-1}$
2	$\frac{k_2 C_{\text{Octadecanol}} P_{H_2}}{(1 + K_{\text{Ác. est.}} C_{\text{Ác. est.}})(1 + K_{H_2} P_{H_2})}$	$(7,83 \pm 1,84) \times 10^{-4} \text{ min}^{-1} \text{ bar}^{-1}$
3	$\frac{k_3 C_{\text{Octadecanol}}}{(1 + K_{\text{Ác. est.}} C_{\text{Ác. est.}})}$	$(4,31 \pm 0,94) \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$

Ayodele *et al.* (2015) realizaram o estudo cinético da hidroxigenação de ácido oleico empregando oxalato de molibdênio funcionalizado com fluoreto suportado em zeólita A como catalisador. Os experimentos foram conduzidos em um reator semibatelada durante 1 hora com velocidade de agitação de 2000 rpm e à pressão de 20 bar, variando a temperatura de 320 a 380 °C.


 FIGURA 2.11: Esquema reacional proposto por Ayodele *et al.* (2015).

Os autores propuseram uma rota de reação simplificada ilustrada na Figura 2.11, em que o único intermediário considerado foi o ácido esteárico, e desenvolveram um modelo de lei de potências de primeira ordem. Na Tabela 2.6 estão apresentados os fatores pré-exponenciais e as energias de ativação de cada reação do esquema reacional proposto.

 TABELA 2.6: Parâmetros cinéticos estimados do esquema reacional proposto por Ayodele *et al.* (2015).

Reação	Espressão de taxa	$A_0$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$E_j$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )
1	$k_1 C_{\text{Ácido oleico}}$	$2,85 \times 10^{13}$	98,7
2	$k_2 C_{\text{Ácido esteárico}}$	$3,97 \times 10^{12}$	130,3

O estudo cinético da hidroxigenação de ácido palmítico dissolvido em dodecano foi executado por Zhou e Lawal (2017) na presença de catalisador Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  em um microrreator, nas faixas de temperatura de 340 a 360 °C e de pressão de 22 a 36 bar. Foram analisados os modelos cinéticos de lei de potências, de Eley-Rideal e de Langmuir-Hinshelwood, dos quais o último obteve melhor ajuste aos dados experimentais sob a

hipótese de adsorção não-dissociativa tanto do hidrogênio como do ácido palmítico em dois diferentes tipos de sítios ativos, com constantes de equilíbrio de adsorção de  $4,60 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$  e  $3,72 \times 10^{-6} \text{ kPa}^{-1}$ , respectivamente, a  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ . Os autores propuseram uma rota reacional extremamente simples, avaliando apenas a taxa de consumo do ácido palmítico, cuja velocidade específica estimada a  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  está apresentada na Tabela 2.7.

TABELA 2.7: Parâmetros cinéticos estimados do esquema reacional proposto por Zhou e Lawal (2017).

Espressão de taxa	$k$ a $350 \text{ }^\circ\text{C}$ ( $\text{mol s}^{-1} \text{ g}^{-1}$ )
$r_{\text{Ác. palm.}} = -\frac{k K_{\text{Ác. palm.}} C_{\text{Ác. palm.}} K_{H_2} P_{H_2}}{(1 + K_{\text{Ác. palm.}} C_{\text{Ác. palm.}})(1 + K_{H_2} P_{H_2})}$	2,15

Outros trabalhos avaliando a cinética das reações de hidroxigenação de ácidos graxos, ésteres e triglicerídeos são reportados na literatura (BODA *et al.*, 2010; COUMANS e HENSEN, 2017; PIMENTA *et al.*, 2021; SNÅRE *et al.*, 2007; YENUMALA *et al.*, 2017), bem como alguns estudos empregando cargas reais de óleos e gorduras com esquemas reacionais muito simplificados (ANAND *et al.*, 2016; FERNÁNDEZ *et al.*, 2007; ZHANG *et al.*, 2014). Dada a importância da compreensão das rotas reacionais que ocorrem durante o processo e da formulação de um modelo cinético adequado para posterior simulação e otimização de reatores, propôs-se este trabalho com o intuito de avaliar a cinética do processo de hidroxigenação de ácidos graxos e investigar os efeitos das condições operacionais na conversão e na distribuição de produtos.

# Capítulo 3

## Metodologia

### 3.1 Dados experimentais

Para realizar esse estudo, decidiu-se utilizar um conjunto de dados experimentais publicados na literatura como objeto de análise. Desse modo, foi feita uma busca por trabalhos que abordassem o estudo cinético de reações de hidrodessoroxigenação de ácidos graxos e escolheu-se aquele que melhor atendeu aos seguintes requisitos:

- Disponibilidade de dados experimentais obtidos em diferentes condições de pressão, temperatura e concentração de reagente, com réplicas de experimentos e apresentando uma quantidade de pontos que possibilitasse uma boa estimativa de parâmetros.
- Desenvolvimento de uma modelagem cinética de Langmuir-Hinshelwood, por se tratar de um modelo fenomenológico, extrapolável e mais complexo do que o modelo de lei de potências.
- Proposta de um esquema reacional que incluísse as espécies intermediárias, identificando os precursores de cada produto final.

Contudo, não foi encontrado nenhum estudo que reportasse dados de réplicas de experimentos, variâncias ou erros experimentais. Escolheu-se como fonte de dados, portanto, o trabalho de Arora *et al.* (2019), por atender os dois últimos requisitos e apresentar uma maior quantidade de dados experimentais dentre os analisados. Na Tabela 3.1 são apresentadas as condições reacionais de pressão, temperatura e concentração de ácido esteárico (AE) dos experimentos realizados por Arora *et al.* (2019) em um reator semibatelada de 300 mL durante 180 minutos, empregando 0,4 g de catalisador NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pré-sulfetado com dimetil dissulfeto (DMDS). Dodecano (C<sub>12</sub>) foi utilizado como solvente e dissipador de calor, uma vez que o processo de hidrodessoroxigenação é altamente exotérmico, e não houve adição de DMDS ao longo dos experimentos para evitar um possível consumo extra de H<sub>2</sub> e formação de CH<sub>4</sub>, o que pode ter afetado a atividade

catalítica por perda de enxofre na fase ativa do catalisador no decorrer da reação. No Apêndice A estão apresentados a caracterização do catalisador e os dados experimentais extraídos dos gráficos presentes no artigo.

TABELA 3.1: Condições experimentais de Arora *et al.* (2019).

P (bar)	T (°C)	$C_{AE,0}$ (% m/m)
40, 50, 70	300	5
50	275, 300, 325	5
50	300	2, 5, 8

Os dados experimentais da quantidade de cada componente ( $\Upsilon_i$ ) na mistura reacional foram reportados por Arora *et al.* (2019) na forma normalizada obtida pela Equação 3.1, em que o solvente e o hidrogênio solubilizado não são levados em consideração.

$$\Upsilon_i(\%) = \frac{N_i}{\sum_j N_j} \times 100 \quad (3.1)$$

Em que:

$N_i$  é o número de mols do componente  $i$

$\sum_j N_j$  é o somatório do número de mols dos componentes da fase líquida, com exceção do  $C_{12}$  e do  $H_2$ .

## 3.2 Modelagem cinética

O modelo cinético da hidroxidação de ácido esteárico em um reator semibatelada ideal operando de modo isotérmico é composto pelo conjunto de equações diferenciais ordinárias referentes aos balanços molares de cada componente envolvido no esquema reacional, conforme a Equação 3.2 (ARORA *et al.*, 2019; HILL, JR. e ROOT, 2014).

$$\frac{dN_i}{dt} = \sum_j (\nu_{i,j} r'_j) m_{cat} \quad (3.2)$$

Em que:

$t$  é o tempo de reação em min

$\nu_{i,j}$  é o coeficiente estequiométrico do componente  $i$  na reação  $j$

$r'_j$  é a taxa de reação de  $j$  em  $\text{mol min}^{-1} \text{kg}^{-1}$

$m_{cat}$  é a massa de catalisador em kg.

A Tabela 3.2 apresenta as reações e suas respectivas expressões de taxas adotadas por Arora *et al.* (2019). Os autores assumiram que apenas o ácido esteárico é adsorvido fortemente pelo catalisador e que todas as reações ocorrem no mesmo tipo de sítio ativo,

sendo assim as expressões de todas as taxas apresentam o mesmo denominador. Além disso, os isômeros lineares e ramificados dos produtos foram agrupados em  $C_{17}$  para os hidrocarbonetos de 17 carbonos e em  $C_{18}$  para os de 18 carbonos.

TABELA 3.2: Esquema reacional de Arora *et al.* (2019) e expressões de taxas.

	Reação	Expressão de taxa
1	$AE + H_2 \rightarrow C_{18}=O + H_2O$	$r'_1 = \frac{k_1 C_{AE} C_{H_2}}{1+K_{AE} C_{AE}}$
2	$AE \rightarrow C_{17} + CO_2$	$r'_2 = \frac{k_2 C_{AE}}{1+K_{AE} C_{AE}}$
3	$C_{18}=O + H_2 \rightleftharpoons C_{18}OH$	$r'_3 = \frac{k_3 C_{C_{18}=O} C_{H_2}}{1+K_{AE} C_{AE}} \beta$
4	$C_{18}=O \rightarrow C_{17} + CO$	$r'_4 = \frac{k_4 C_{C_{18}=O}}{1+K_{AE} C_{AE}}$
5	$C_{18}OH + H_2 \rightarrow C_{18} + H_2O$	$r'_5 = \frac{k_5 C_{C_{18}OH}}{1+K_{AE} C_{AE}}$

Em que  $\beta$  é o fator de força motriz da reação reversível.

É importante salientar que embora haja consumo de hidrogênio pela reação 5, Arora *et al.* (2019) propuseram uma expressão de taxa em que  $C_{H_2}$  não está presente no numerador, diferente das taxas das reações 1 e 3. Apesar de não ter sido explicitado o motivo da ausência da concentração de hidrogênio na expressão desta taxa, escolheu-se por aplicá-la desta forma no presente trabalho para primeiramente reproduzir o trabalho original e estabelecer uma base para trabalhos futuros.

Destaca-se também o fator de força motriz  $\beta$ , que representa o equilíbrio da reação reversível de hidrogenação de  $C_{18}=O$  a  $C_{18}OH$  e é calculado conforme a Equação 3.3.

$$\beta = 1 - \frac{a_{C_{18}OH}}{a_{C_{18}=O} a_{H_2} K_{eq}} \quad (3.3)$$

Em que:

$a_i$  é a atividade do componente  $i$  na mistura, dada por  $a_i = \hat{f}_i / f_i^\circ$ .

$K_{eq}$  é a constante de equilíbrio químico dependente da temperatura.

Sendo a fugacidade dos componentes puros em estado padrão ( $f_i^\circ$ ) igual a 1 bar, as atividades são então calculadas por  $a_i = \hat{f}_i / 1$  bar, em que a fugacidade do componente  $i$  na mistura ( $\hat{f}_i$ ) é calculada pela Equação 3.4. Uma vez que em equilíbrio de fases  $\hat{f}_i = \hat{f}_i^L = \hat{f}_i^V$ , por conveniência foram calculadas as fugacidades em fase líquida.

$$\hat{f}_i = \hat{\phi}_i P x_i \quad (3.4)$$

Em que:

$\hat{\phi}_i$  é o coeficiente de fugacidade do componente  $i$ .

$P$  é a pressão em bar.

$x_i$  é a fração molar de  $i$ .

Os parâmetros cinéticos estimados pelos autores foram a constante de equilíbrio de adsorção de ácido esteárico sobre o catalisador ( $K_{AE}$ ), as velocidades específicas na temperatura de referência de 300 °C ( $k_{ref,j}$ ) e as energias de ativação ( $E_j$ ), sendo os dois últimos expressos de acordo com uma equação de Arrhenius reparametrizada na forma da Equação 3.5, de modo a reduzir a forte correlação entre o fator pré-exponencial e a energia de ativação inerente à equação de Arrhenius tradicional.

$$k_j(T) = k_{ref,j} \exp \left( \frac{E_j}{R} \left( \frac{1}{523,15} - \frac{1}{T} \right) \right) \quad (3.5)$$

Em que:

$R$  é a constante universal dos gases em  $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ .

No presente trabalho, a modelagem de Arora *et al.* (2019) foi aplicada e se procedeu uma rotina de estimação dos parâmetros cinéticos. De acordo com os resultados obtidos, fez-se uma análise crítica do modelo original formulado pelos autores e algumas modificações foram propostas. Para a realização de todos os cálculos empregados foram desenvolvidos algoritmos em linguagem Python, cujos códigos se encontram no Apêndice C.

### 3.3 Cálculo da constante de equilíbrio

Donnis *et al.* (2009) propuseram que a conversão de um aldeído  $C_n=O$  em um álcool  $C_nOH$  no processo de hidroxigenação de óleos vegetais ocorre através de uma tautomerização da qual o enol é o intermediário reativo, que apresenta baixa estabilidade e não é incluído na reação global.

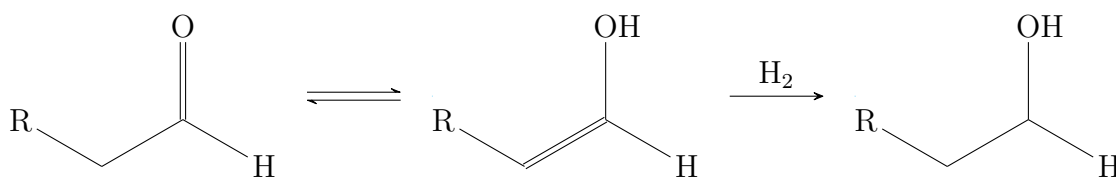


FIGURA 3.1: Hidrogenação de um aldeído com o enol correspondente como intermediário reativo.

Desse modo, a terceira reação do esquema reacional proposto por Arora *et al.* (2019) é reversível e limitada por um estado de equilíbrio dinâmico dependente da temperatura, cuja constante de equilíbrio  $K_{eq}$  é obtida pela Equação 3.6 e é empregada no cálculo do fator de força motriz  $\beta$ .

$$\ln K_{eq} = \frac{A}{T} + B \ln T + C T + D T^2 + E T^3 + F \quad (3.6)$$

Os parâmetros A, B, C, D, E e F são obtidos a partir das propriedades termodinâmicas dos componentes no estado padrão e foram determinados pelas Equações 3.7 a 3.12, adaptadas de Elliott e Lira (2012).

$$A = \frac{T_{ref} \Delta a_{C_P} + \frac{T_{ref}}{2} \Delta b_{C_P} + \frac{T_{ref}}{3} \Delta c_{C_P} + \frac{T_{ref}}{4} \Delta d_{C_P} - \Delta H_r^\circ}{R} \quad (3.7)$$

$$B = \frac{\Delta a_{C_P}}{R} \quad (3.8)$$

$$C = \frac{\Delta b_{C_P}}{2R} \quad (3.9)$$

$$D = \frac{\Delta c_{C_P}}{6R} \quad (3.10)$$

$$E = \frac{\Delta d_{C_P}}{12R} \quad (3.11)$$

$$F = - \left( \frac{\Delta G_r^\circ}{T_{ref} R} + \frac{A}{T_{ref}} + B \ln T_{ref} + T_{ref} C + T_{ref}^2 D + T_{ref} E \right) \quad (3.12)$$

Sendo:

$R$  a constante universal dos gases em  $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ .

$T_{ref}$  a temperatura de referência de 298,15 K.

$\Delta G_r^\circ$  a energia de Gibbs da reação a 298,15 K.

$\Delta H_r^\circ$  a entalpia da reação a 298,15 K.

$a_{C_P}, b_{C_P}, c_{C_P}, d_{C_P}$  os parâmetros da equação  $C_P = a_{C_P} + b_{C_P} T + c_{C_P} T^2 + d_{C_P} T^3$ , em que  $C_P$  é a capacidade calorífica a pressão constante.

As variações das propriedades termodinâmicas na reação foram calculadas pelo somatório dos produtos entre as propriedades dos componentes puros no estado padrão e seus respectivos coeficientes estequiométricos, conforme a Equação 3.13.

$$\Delta M = \sum_i \nu_i M_i^\circ \quad (3.13)$$

Em que:

$M_i^\circ$  representa uma propriedade termodinâmica do componente  $i$  puro.

À exceção das propriedades do hidrogênio e da entalpia e da energia de Gibbs de formação do álcool, parte dos dados termodinâmicos necessários para a determinação dos parâmetros da expressão de  $K_{eq}$  não foram encontrados na literatura, tendo sido portanto estimados pelo método de Joback e Reid (1987). Esse método se utiliza do conceito de contribuição de grupos, que é baseado na hipótese de que moléculas são constituídas por determinados grupos funcionais que contribuem para o cálculo de uma propriedade do componente puro. Os cálculos de energia de Gibbs de formação ( $G_f^\circ$ ), entalpia de formação ( $H_f^\circ$ ) e coeficientes polinomiais da expressão de  $C_P$  foram feitos pelas Equações 3.14 a 3.19.



$$G_f^\circ(298,15 \text{ K}) = 53,88 + \sum_k N_k (gfk) \quad (3.14)$$

$$H_f^\circ(298,15 \text{ K}) = 68,29 + \sum_k N_k (hfk) \quad (3.15)$$

$$a_{C_P} = \sum_k N_k (CpAk) - 37,93 \quad (3.16)$$

$$b_{C_P} = \sum_k N_k (CpBk) - 0,210 \quad (3.17)$$

$$c_{C_P} = \sum_k N_k (CpCk) - 3,91 \times 10^{-4} \quad (3.18)$$

$$d_{C_P} = \sum_k N_k (CpDk) - 2,06 \times 10^{-7} \quad (3.19)$$

Em que:

$gfk$  é a contribuição do grupo  $k$  para  $G_f^\circ$ .

$hfk$  é a contribuição do grupo  $k$  para  $H_f^\circ$ .

$CpAk$  é a contribuição do grupo  $k$  para  $a_{C_P}$ .

$CpBk$  é a contribuição do grupo  $k$  para  $b_{C_P}$ .

$CpCk$  é a contribuição do grupo  $k$  para  $c_{C_P}$ .

$CpDk$  é a contribuição do grupo  $k$  para  $d_{C_P}$ .

### 3.4 Previsão da composição da fase líquida

Além da constante de equilíbrio, o cálculo do fator de força motriz  $\beta$  presente na expressão da taxa da terceira reação requer a determinação das atividades do  $C_{18}=O$ , do  $C_{18}OH$  e do  $H_2$  na mistura reacional, como demonstrado na Equação 3.3. Desse modo, assim como feito por Arora *et al.* (2019), o conjunto de equações ordinárias que compõe o modelo foi resolvido em concomitância com uma equação de estado para a previsão da composição da fase líquida. Para um fluido real, as equações cúbicas na forma da Equação 3.20 são as mais simples capazes de representar o comportamento tanto da fase líquida quanto da fase vapor para uma gama de sistemas (SMITH *et al.*, 2007).

$$P = \frac{RT}{V - b_{mix}} - \frac{a_{mix}(T)}{(V + \epsilon b_{mix})(V + \sigma b_{mix})} \quad (3.20)$$

Em que:

$R$  é a constante universal dos gases.

$\epsilon$  e  $\sigma$  são constantes características de cada equação de estado.

Os parâmetros  $a_{mix}$  e  $b_{mix}$  são obtidos por regras de mistura a partir dos parâmetros  $a_i$  e  $b_i$  dos componentes puros, sendo estes calculados pelas Equações 3.21 e 3.22.

$$a_i = \Psi \frac{R^2 T_{c,i}^2}{P_{c,i}} \alpha(T_r) \quad (3.21)$$

$$b_i = \Omega \frac{R T_{c,i}}{P_{c,i}} \quad (3.22)$$

Em que:

$P_c$  e  $T_c$  são a pressão e a temperatura críticas, respectivamente.

$T_r$  é a temperatura reduzida dada por  $T/T_c$ .

$\alpha(T_r)$  é uma função dependente da temperatura.

$\Psi$  e  $\Omega$  são constantes características da equação de estado.

A equação foi resolvida para o volume (V), em que a menor raiz real corresponde ao volume de líquido e a maior raiz real corresponde ao volume de vapor, e em seguida calcularam-se os coeficientes de fugacidade de cada componente, necessários para determinar as atividades pela equação  $a_i = \hat{f}_i/1 \text{ bar}$ .

A solubilidade do hidrogênio na fase líquida foi obtida a partir da condição de isofugacidade, que caracteriza o equilíbrio líquido-vapor, resolvendo o sistema de equações na forma da Equação 3.23 através do comando *optimize.root* da biblioteca *Scipy*. Visto que o reagente se encontra em baixas concentrações na mistura reacional, foram avaliadas apenas as fugacidades do C<sub>12</sub> e do H<sub>2</sub>. Em seguida, com posse da fração molar de hidrogênio e do volume da mistura reacional, calculou-se a concentração de hidrogênio na fase líquida (C<sub>H2</sub>).

$$\ln \left( \frac{\hat{f}_i^L}{\hat{f}_i^V} \right) = 0 \quad (3.23)$$

Arora *et al.* (2019) empregaram a equação de estado de PSRK, que combina a equação cúbica de Soave-Redlich-Kwong com a regra de mistura de UNIFAC. Essa escolha foi baseada no estudo de Turpeinen *et al.* (2011), que avaliou a solubilidade de hidrogênio na hidroxigenação de heptanoato de metila usando xileno como solvente e, dentre os modelos de PSRK, SRK, UNIFAC original e UNIFAC-Dortmund, identificaram o modelo de PSRK como o mais adequado para o cálculo da concentração de hidrogênio no sistema em questão, sugerindo que este poderia ser aplicado a outros sistemas semelhantes.

Neste trabalho, além da equação de estado de PSRK, empregou-se também a equação de Peng-Robinson, por ser amplamente utilizada na indústria química, inclusive para sistemas contendo hidrocarbonetos (PRIVAT e JAUBERT, 2012). Os resultados foram comparados com dados experimentais de solubilidade de hidrogênio em dodecano obtidos por Gao *et al.* (1999), a fim de avaliar a equação cúbica mais adequada.

### 3.4.1 Estimação de propriedades críticas

As propriedades críticas que não foram encontradas na literatura foram também estimadas pelo método de Joback e Reid (1987). As Equações 3.24 a 3.27 demonstram as fórmulas adotadas para a determinação da temperatura crítica ( $T_c$ ), da pressão crítica ( $P_c$ ), do volume crítico ( $V_c$ ) e da temperatura normal de ebulição ( $T_b$ ).

$$P_c = \left[ 0,113 + 0,0032 N_{at} - \sum_k N_k(pck) \right]^{-2} \quad (3.24)$$

$$T_c = T_b \left\{ 0,584 + 0,965 \left[ \sum_k N_k(tck) \right] - \left[ \sum_k N_k(tck) \right]^2 \right\}^{-1} \quad (3.25)$$

$$V_c = 17,5 + \sum_k N_k(vck) \quad (3.26)$$

$$T_b = 198 + \sum_k N_k(tbk) \quad (3.27)$$

Em que:

$N_{at}$  é o número de átomos que constituem a molécula.

$N_k$  é a quantidade de unidades de grupo  $k$  presentes na molécula.

$pck$  é a contribuição do grupo  $k$  para  $P_c$ .

$tck$  é a contribuição do grupo  $k$  para  $T_c$ .

$vck$  é a contribuição do grupo  $k$  para  $V_c$ .

$tbk$  é a contribuição do grupo  $k$  para  $T_b$ .

Para a predição do fator acêntrico ( $\omega$ ), utilizou-se a expansão de Pitzer dada pela Equação 3.28, em que os termos  $f^{(0)}$  e  $f^{(1)}$  foram calculados pelas expressões de Ambrose e Walton (1989), sugeridas por Poling *et al.* (2001) devido à sua acurácia.

$$\omega = - \frac{\ln(P_c / 1,01325) + f^{(0)}}{f^{(1)}} \quad (3.28)$$

$$f^{(0)} = \frac{-5,97616 \tau_r + 1,29874 \tau_r^{1,5} - 0,60394 \tau_r^{2,5} - 1,06841 \tau_r^5}{\tau_r} \quad (3.29)$$

$$f^{(1)} = \frac{-5,03365 \tau_r + 1,11505 \tau_r^{1,5} - 5,41217 \tau_r^{2,5} - 7,46628 \tau_r^5}{\tau_r} \quad (3.30)$$

Em que:

$\tau_r = 1 - T_{b,r}$ , sendo  $T_{b,r}$  a temperatura de ebulição reduzida dada por  $T_b/T_c$

### 3.4.2 Equação de estado de Peng-Robinson

Após a obtenção das propriedades críticas de todos os componentes, deu-se seguimento à implementação das equações de estado. Toda a aplicação da equação de estado de Peng-Robinson, cujos valores das constantes características estão apresentados na Tabela 3.3, foi baseada em Elliott e Lira (2012).

TABELA 3.3: Constantes da equação de estado de Peng-Robinson.

Constante	Valor
$\epsilon$	$1 + \sqrt{2}$
$\sigma$	$1 - \sqrt{2}$
$\Psi$	0,45724
$\Omega$	0,07780
$\alpha_i(T_r)$	$[1 + (0,37464 + 1,54226 \omega_i - 0,26992 \omega_i^2) (1 - \sqrt{T_{r,i}})]^2$

Os parâmetros de mistura  $a_{mix}$  e  $b_{mix}$  foram determinados a partir dos parâmetros dos componentes puros pelas seguintes regras de mistura empíricas:

$$a_{mix} = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (3.31)$$

$$b_{mix} = \sum_i x_i b_i \quad (3.32)$$

Em que:

$x_i$  é a fração molar do componente  $i$  na mistura.

Os parâmetros cruzados das interações entre os componentes ( $a_{ij}$ ) foram calculados pela regra de combinação dos parâmetros  $a_i$  dos componentes puros, como apresentado na Equação 3.33. Para o coeficiente de interação binária ( $k_{ij}$ ) entre  $C_{12}$  e  $H_2$  utilizou-se o valor de 0,356 obtido do simulador Aspen HYSYS<sup>®</sup> 2.2; os demais foram considerados nulos.

$$a_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{(a_i a_j)} \quad (3.33)$$

Por fim, os coeficientes de fugacidade foram determinados pela Equação 3.34.

$$\ln \hat{\phi}_i = \left[ \begin{array}{l} \frac{b_i}{b_{mix}} \left( \frac{P V}{R T} - 1 \right) - \ln \left( \frac{P (V - b_{mix})}{R T} \right) \\ - \frac{a_{mix}}{R T} \left( \frac{2 \sum_j x_j a_{ij}}{a_{mix}} - \frac{b_i}{b_{mix}} \right) \left( \frac{1}{b_{mix} (\epsilon - \sigma)} \right) \ln \left( \frac{V + \epsilon b_{mix}}{V + \sigma b_{mix}} \right) \end{array} \right] \quad (3.34)$$

### 3.4.3 Equação de estado de PSRK

Os valores das constantes características da equação de estado de PSRK são mostrados na Tabela 3.4. A aplicação deste modelo termodinâmico teve como base o trabalho de Holderbaum e Gmehling (1991).

TABELA 3.4: Constantes da equação de estado de PSRK.

Constante	Valor
$\epsilon$	0
$\sigma$	1
$\Psi$	0,42748
$\Omega$	0,08664
$\alpha_i(T_r)$	$\left[1 + c_{1,i} (1 - \sqrt{T_{r,i}}) + c_{2,i} (1 - \sqrt{T_{r,i}})^2 + c_{3,i} (1 - \sqrt{T_{r,i}})^3\right]^2$

Os parâmetros de Mathias–Copeman ( $c_{1,i}$ ,  $c_{2,i}$  e  $c_{3,i}$ ) presentes na função  $\alpha_i(T_r)$ , quando não encontrados na literatura, foram calculados a partir do fator acêntrico. A Equação 3.35 mostra o cálculo do parâmetro  $c_{1,i}$ , enquanto  $c_{2,i}(\omega) = 0$  e  $c_{3,i}(\omega) = 0$ .

$$c_{1,i} = 0,48 + 1,57 \omega_i - 0,176 \omega_i^2 \quad (3.35)$$

O parâmetro  $b_{mix}$  foi obtido pela regra de mistura apresentada na Equação 3.32, enquanto o parâmetro  $a_{mix}$  foi calculado adotando a regra de mistura na forma da Equação 3.36.

$$a_{mix} = b_{mix} \left( \frac{G_0^E}{0,64663} \right) + \sum_i \left( x_i \frac{a_i}{b_i} \right) + \frac{RT}{0,64663} \sum_i \left( x_i \ln \frac{b_{mix}}{b_i} \right) \quad (3.36)$$

$$G_0^E = RT \sum_i (x_i \ln \gamma_{i,0}) \quad (3.37)$$

Em que:

$G_0^E$  é a energia de Gibbs de excesso.

$\gamma_{i,0}$  é o coeficiente de atividade de cada componente no estado padrão.

Para a obtenção dos coeficientes de atividade aplicou-se o método UNIFAC proposto por Fredenslund *et al.* (1975), que combina o modelo de determinação de coeficiente de atividade de UNIQUAC desenvolvido por Abrams e Prausnitz (1975) com o conceito de contribuição de grupos. A Tabela 3.5 mostra a distribuição de grupos funcionais na composição da mistura reacional estudada no presente trabalho.

TABELA 3.5: Quantidade de cada grupo funcional em cada componente da mistura reacional.

Componente	Grupo funcional					
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	OH	CHO	COOH	H <sub>2</sub>
C <sub>12</sub>	2	10	0	0	0	0
H <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	1
AE	1	16	0	0	1	0
C <sub>18</sub> =O	1	16	0	1	0	0
C <sub>18</sub> OH	1	16	1	0	0	0
C <sub>17</sub>	2	15	0	0	0	0
C <sub>18</sub>	2	16	0	0	0	0

No método UNIFAC, o coeficiente de atividade é obtido a partir da soma de uma parte combinatorial, que leva em consideração as diferenças de tamanho e forma entre as moléculas da mistura, e uma parte residual, que se refere às interações de energia entre os grupos que compõem a mistura, conforme Equação 3.38.

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (3.38)$$

A parte combinatorial é calculada pelas Equações 3.39 a 3.44.

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + 5 q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\theta_i}{\Phi_i} \sum_j (x_j l_j) \quad (3.39)$$

$$l_i = 5 (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (3.40)$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j (q_j x_j)} \quad (3.41)$$

$$\Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j (r_j x_j)} \quad (3.42)$$

$$r_i = \sum_k (v_k^{(i)} R_k) \quad (3.43)$$

$$q_i = \sum_k (v_k^{(i)} Q_k) \quad (3.44)$$

Em que:

$v_k^{(i)}$  é a quantidade do grupo  $k$  no componente  $i$ .

$R_k$  é o parâmetro de volume do grupo  $k$ .

$Q_k$  é o parâmetro de área do grupo  $k$ .

$r_i$  é a soma dos parâmetros de volume dos grupos que constituem a molécula  $i$ .

$q_i$  é a soma dos parâmetros de área dos grupos que constituem a molécula  $i$ .

$\theta_i$  é a fração de volume da molécula  $i$ .

$\Phi_i$  é a fração de área da molécula  $i$ .

Para o cálculo da parte residual empregam-se as Equações 3.45 a 3.49, em que o termo  $\Gamma_k$  refere-se às contribuições individuais de cada grupo na mistura reacional, enquanto o termo  $\Gamma_k^{(i)}$  corresponde às contribuições dos mesmos grupos em uma solução de referência contendo apenas as moléculas do tipo  $i$ .

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k v_k^{(i)} \left( \ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)} \right) \quad (3.45)$$

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[ 1 - \ln \left( \sum_m \Theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\Theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \Theta_n \Psi_{nm}} \right] \quad (3.46)$$

$$\Theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n (Q_n X_n)} \quad (3.47)$$

$$X_m = \frac{\sum_i v_m^{(i)} x_i}{\sum_i \sum_k v_k^{(i)} x_i} \quad (3.48)$$

$$\ln \Psi_{nm} = -\frac{a_{nm} + b_{nm} T + c_{nm} T^2}{T} \quad (3.49)$$

Em que:

$\Theta_m$  é a fração de área do grupo  $m$ .

$X_m$  é a fração molar do grupo  $m$ .

$a_{nm}$ ,  $b_{nm}$  e  $c_{nm}$  são os parâmetros de interação energética entre os grupos  $n$  e  $m$ .

$\Psi_{nm}$  é a variável de interação entre os grupos  $n$  e  $m$  dependente da temperatura.

Uma desvantagem da equação de PSRK é que quando são requeridas predições do volume molar os resultados não são satisfatórios. Desse modo, assim como Arora *et al.* (2019), aplicou-se a translação volumétrica proposta por Pénélox *et al.* (1982), conforme as Equações 3.50 a 3.51, para aprimorar a estimação do volume calculado pela equação de estado ( $V_{PSRK}$ ).

$$V = V_{PSRK} - \sum_i c_i x_i \quad (3.50)$$

$$c_i = 0,40768 \frac{R T_{c,i}}{P_{c,i}} \left( 0,29441 - \frac{P_{c,i} V_{c,i}}{R T_{c,i}} \right) \quad (3.51)$$

Enfim, os coeficientes de fugacidade foram obtidos pela Equação 3.52 a 3.53.

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{b_i}{b_{mix}} \left( \frac{P V}{R T} - 1 \right) - \ln \frac{P (V - b_{mix})}{R T} - \bar{\alpha}_i \ln \frac{(V + b_{mix})}{V} \quad (3.52)$$

$$\bar{\alpha}_i = \frac{1}{0,64663} \left( \ln \gamma_{0,i} + \ln \frac{b_{mix}}{b_i} + \frac{b_i}{b_{mix}} - 1 \right) + \frac{a_i}{b_i R T} \quad (3.53)$$

Os parâmetros de área, de volume e de interação energética de cada grupo do método UNIFAC, bem como as propriedades críticas dos componentes da mistura reacional e os parâmetros de Mathias-Copeman, foram retirados de Horstmann *et al.* (2005).

## 3.5 Estimação dos parâmetros cinéticos

Com posse do modelo cinético e dos dados experimentais de cada componente ao longo das reações ( $\Upsilon_i$ ), procedeu-se a estimação dos parâmetros cujos valores são desconhecidos, que neste trabalho, como mencionado previamente, são as velocidades específicas a 300 °C ( $k_{ref,j}$ ), as energias de ativação ( $E_j$ ) e a constante de equilíbrio de adsorção do ácido esteárico sobre o catalisador ( $K_{AE}$ ).

A estimação de parâmetros se refere ao processo de minimização de uma função objetivo que representa a distância entre os dados experimentais e as previsões do modelo, a partir da inferência dos valores dos parâmetros que *a priori* não podem ser medidos, de forma que os valores calculados pelo modelo sejam os mais próximos possíveis daqueles observados experimentalmente (SCHWAAB, 2007). Uma vez que o modelo matemático empregado neste trabalho se trata de um problema não-linear, não é possível resolvê-lo analiticamente, sendo necessário se utilizar de métodos numéricos de otimização para encontrar o conjunto de parâmetros que minimizem a função objetivo.

### 3.5.1 Minimização da função objetivo

No presente trabalho, adotou-se como métrica a função objetivo de mínimos quadrados ponderados, dada pela Equação 3.54 Essa função objetivo é obtida pela aplicação do método de máxima-verossimilhança, que é baseado em três pressupostos (SCHWAAB e PINTO, 2007):



1. Assume-se que as distribuições dos erros experimentais na região de experimentação são conhecidas.
2. Admite-se como válida a hipótese do modelo perfeito, que diz que os valores reais e desconhecidos das variáveis dependentes são aqueles obtidos pelo modelo, ou seja, as medidas experimentais flutuam em torno dos valores calculados na simulação do processo.
3. Considera-se a hipótese do experimento bem-feito, em que é considerado que os valores medidos experimentalmente representam adequadamente a realidade experimental apesar das inevitáveis flutuações.

$$F_{obj} = \sum_n^{NE} \sum_i^{NY} \frac{(y_{n,i}^{calc} - y_{n,i}^{exp})^2}{\sigma_{n,i}^2} \quad (3.54)$$

Em que:

$y_i^{exp}$  representa a variável dependente  $i$  medida experimentalmente

$y_i^{calc}$  representa a variável dependente  $i$  calculada pelo modelo.

$\sigma_i^2$  representa a variância experimental de  $i$ .

$NE$  é o número de experimentos.

$NY$  é o número de variáveis dependentes.

No entanto, como já mencionado anteriormente, não se teve acesso a dados de erros experimentais ou de variâncias, tampouco a maneiras de calculá-los. Por esse motivo, assim como no trabalho de Arora *et al.* (2019), em substituição à variância experimental utilizou-se como termo de ponderação um fator peso ( $w_i$ ) calculado pela Equação 3.55 a cada sequência temporal para as espécies intermediárias, que se encontram em menores concentrações na mistura reacional. Para os produtos e reagentes, as espécies presentes em maiores concentrações,  $w = 1$ .

$$w_i = \frac{\bar{y}_i^{exp}}{\bar{y}_{AE}^{exp}} \quad (3.55)$$

Sendo:

$\bar{y}_{AE}^{exp}$  a média das frações molares experimentais de ácido esteárico.

$\bar{y}_i^{exp}$  a média das frações molares experimentais de  $C_{18}=O$  ou de  $C_{18}OH$ .

Dessa maneira, a função objetivo empregada neste trabalho foi então reescrita na forma da Equação 3.56.

$$F_{obj} = \sum_n^{NE} \sum_i^{NY} \frac{(y_{n,i}^{calc} - y_{n,i}^{exp})^2}{w_{n,i}} \quad (3.56)$$

Para a minimização global da função objetivo foi utilizado o método heurístico de Enxame de Partículas, que consiste na otimização pela troca de informações entre as partículas de um grupo (estimativas dos parâmetros) em uma determinada região de busca, resultando em um algoritmo eficiente, robusto e de simples implementação computacional (SCHWAAB e PINTO, 2007). A aplicação do método se deu pelo emprego da função *pso* da biblioteca *pyswarm* desenvolvida por Abraham Lee (2015), com 100 partículas e 500 iterações, dentro dos limites de busca apresentados na Tabela 3.6, adotados com base nos resultados de Arora *et al.* (2019).

TABELA 3.6: Limites de busca inferiores e superiores de cada parâmetro para minimização global.

Parâmetro	Limites de busca	Unidade
$k_{ref,1}$	$[10^{-5} ; 10^{-4}]$	$m^6 \text{ mol}^{-1} \text{ kg}^{-1} \text{ min}^{-1}$
$k_{ref,2}$	$[5 \times 10^{-3} ; 5 \times 10^{-2}]$	$m^3 \text{ kg}^{-1} \text{ min}^{-1}$
$k_{ref,3}$	$[5 \times 10^{-4} ; 5 \times 10^{-3}]$	$m^6 \text{ mol}^{-1} \text{ kg}^{-1} \text{ min}^{-1}$
$k_{ref,4}$	$[10^{-2} ; 10^{-1}]$	$m^3 \text{ kg}^{-1} \text{ min}^{-1}$
$k_{ref,5}$	$[5 \times 10^{-3} ; 5 \times 10^{-2}]$	$m^3 \text{ kg}^{-1} \text{ min}^{-1}$
$K_{AE}$	$[10^{-2} ; 10^{-1}]$	$m^3 \text{ mol}^{-1}$
$E_1$	$[0 ; 60]$	$\text{kJ mol}^{-1}$
$E_2$	$[50 ; 200]$	$\text{kJ mol}^{-1}$
$E_3$	$[100 ; 200]$	$\text{kJ mol}^{-1}$
$E_4$	$[0 ; 200]$	$\text{kJ mol}^{-1}$
$E_5$	$[80 ; 180]$	$\text{kJ mol}^{-1}$

Embora o Enxame de Partículas alcance ótimos resultados devido à sua característica de explorar toda a região de busca, aumentando a probabilidade de se encontrar a região onde está localizado o ponto ótimo, não existe garantia matemática de que o valor encontrado é um mínimo (SCHWAAB, 2007). Portanto, aplicou-se em seguida o método de busca direta de Nelder e Mead (1965), escolhido por conveniência, para minimização local da função objetivo empregando o comando *optimize.minimize* da biblioteca *Scipy*. O conjunto de parâmetros ótimos encontrado pelo Enxame de Partículas foi usado como estimativa inicial.

Após a minimização local, o Enxame de Partículas foi novamente aplicado, neste caso para promover uma amostragem de pontos mais próxima ao conjunto de parâmetros ótimos, conferindo a construção de uma boa região de confiança. Para tal, restringiu-se a busca a limites mais próximos dos parâmetros encontrados na minimização local e foram feitas 5 execuções independentes do algoritmo, desta vez adotando 50 partículas e 300 iterações.

### 3.5.2 Determinação dos coeficientes de correlação

O procedimento de estimação de parâmetros não se resume apenas à minimização da função objetivo: é preciso analisar a qualidade dos parâmetros estimados. Para avaliar se os dados experimentais são bem representados pelo modelo, foram determinados os coeficientes de correlação ( $\rho^m$ ) entre os valores medidos experimentalmente e os valores calculados pelo modelo, conforme a Equação 3.57.

$$\rho^m = \frac{\sum_i^{NE} (y_i^{exp} - \bar{y}^{exp}) (y_i^{calc} - \bar{y}^{calc})}{\sqrt{\left[ \sum_i^{NE} (y_i^{exp} - \bar{y}^{exp})^2 \right] \left[ \sum_i^{NE} (y_i^{calc} - \bar{y}^{calc})^2 \right]}} \quad (3.57)$$

Em que:

$\bar{y}^{exp}$  é valor experimental médio da variável dependente.

$\bar{y}^{calc}$  é o valor calculado médio da variável dependente.

Quando o módulo de  $\rho^m$  é superior a 0,9 considera-se que os valores calculados se comportam de maneira aproximadamente linear e proporcional em relação às medidas experimentais, indicando que o modelo é satisfatório. No entanto, Schwaab e Pinto (2007) apontam que o coeficiente de correlação não pode ser tomado como uma medida absoluta da qualidade do ajuste do modelo, e que valores em módulo inferiores a 0,9 podem indicar a existência de excessivos erros experimentais, sendo recomendado o aperfeiçoamento das técnicas de experimentação. Desse modo, é necessário recorrer a análises complementares, como os intervalos de confiança dos parâmetros e a matriz de correlação paramétrica.

### 3.5.3 Determinação dos intervalos de confiança

A determinação de uma região de confiança é imprescindível para possibilitar a distinção entre resultados que, dentro de um grau de confiança estabelecido para a curva de distribuição de probabilidade considerada, devem ser classificados como normais, e resultados que têm uma probabilidade de ocorrência tão baixa que podem ser descartados. Assumindo que as incertezas paramétricas são distribuídas normalmente e uma vez que se fez uma amostragem numerosa próxima ao ponto mínimo, os intervalos de confiança de cada parâmetro foram determinados pelo método da região de verossimilhança, delimitada pela Equação 3.58 (SCHWAAB e PINTO, 2007).

$$F_{lim} = F_{opt} \left( 1 + \frac{NP}{N - NP} F_{NP, N-NP}^\alpha \right) \quad (3.58)$$

Em que:

$F_{opt}$  é a função objetivo ótima encontrada na etapa de minimização.

$NP$  é o número de parâmetros estimados

$N$  é o número de dados calculados, sendo  $N = NE \times NY$

$F_{NP, N-NP}^\alpha$  é o limite superior da distribuição F de Fisher.

O termo  $F_{NP, N-NP}^\alpha$  pode ser calculado tanto a partir da integral da função de densidade de probabilidade apresentada na Equação 3.59, quanto por meio do comando *stats.f.ppf* da biblioteca *Scipy*, como se procedeu neste trabalho. O grau de confiança ( $\alpha$ ) foi arbitrariado em 95%.

$$F(F; v_1, v_2) = \frac{\Gamma\left(\frac{v_1+v_2}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{v_1}{2}\right) + \Gamma\left(\frac{v_2}{2}\right)} v_1^{\left(\frac{v_1}{2}\right)} v_2^{\left(\frac{v_2}{2}\right)} \frac{F^{\left(\frac{v_1}{2}-1\right)}}{(v_1 F + v_2)^{\left(\frac{v_1+v_2}{2}\right)}} \quad (3.59)$$

Em que:

$v_1$  e  $v_2$  representam os tamanhos dos conjuntos amostrais analisados.

$\Gamma$  é a função gama dada por  $\Gamma(x) = \int_0^\infty z^{x-1} e^{-z} dz$

Os resultados das amostragens feitas pelo Enxame de Partículas foram então filtrados para valores inferiores a  $F_{lim}$  e organizados de modo a definir os valores mínimos e máximos de cada parâmetro.

### 3.5.4 Determinação da matriz de correlação paramétrica

O coeficiente de correlação paramétrica ( $\rho^p$ ) é determinado pela normalização da covariância paramétrica, conforme mostra a Equação 3.60, sendo um indicador do nível de independência entre os parâmetros e um método importante para atestar a eficiência do procedimento de estimação e a precisão com que diferentes efeitos afetam o modelo. Um alto valor de  $\rho^p$  em módulo indica que há flutuações no valor de um dos parâmetros que são compensadas por variações no valor de um segundo que está a ele relacionado, sendo conveniente refletir sobre a necessidade da inclusão dos mesmos no modelo (SCHWAAB e PINTO, 2007).

$$\rho_{ij}^p = \frac{\sigma_{ij}^2}{\sigma_i \sigma_j} \quad (3.60)$$

Em que:

$\sigma_{ij}^2$  é a covariância entre os parâmetros  $i$  e  $j$ .

$\sigma$  é o desvio padrão do parâmetro  $i$  ou  $j$ .

Neste trabalho a matriz de covariância paramétrica ( $V_a$ ) foi calculada pela Equação 3.61, obtida aplicando-se a aproximação de Gauss para a matriz Hessiana da função objetivo apresentada na Equação 3.56. Segundo Schwaab e Pinto (2007), a aproximação de Gauss é muito utilizada no procedimento de estimação de parâmetros de modelos não-lineares e admite que as diferenças entre os valores experimentais e os calculados pelo modelo são pequenas e flutuam aleatoriamente ao redor do valor zero, conforme as hipóteses do modelo perfeito e do experimento bem-feito.

$$V_a = [B^T W_y^{-1} B]^{-1} \quad (3.61)$$

Em que:

$B$  é a matriz de sensibilidade, definida como  $B = \left[ \frac{\partial y^{calc}}{\partial \alpha} \right]$

$W_y$  é a matriz de fator peso  $w$ .

### 3.6 Análise das condições operacionais ótimas

A fim de avaliar os efeitos das variáveis de processo e encontrar as condições operacionais mais favoráveis à conversão e ao rendimento em hidrocarbonetos na faixa do diesel, fez-se uma análise de sensibilidade de um processo contínuo da hidroxigenação de ácido esteárico empregando o modelo descrito anteriormente e os parâmetros cinéticos estimados. Para tal, utilizou-se o balanço molar de um reator PFR operando isotermicamente em estado estacionário, dado pela Equação 3.62 (HILL, JR. e ROOT, 2014).

$$\frac{dF_i}{d m_{cat}} = \sum_j (\nu_{i,j} r'_j) \quad (3.62)$$

Sabendo que a vazão molar ( $F_i$ ) pode ser expressa em termos da concentração molar ( $C_i$ ) e da vazão volumétrica da carga ( $\dot{v}_0$ ), e o tempo espacial ( $\tau$ ) é definido como o tempo em que uma unidade de massa da carga se mantém em contato com uma unidade de massa de catalisador, o balanço molar do componente  $i$  no reator tubular é então reescrito na forma da Equação 3.65.

$$F_i = C_i \dot{v}_0 \quad (3.63)$$

$$\tau = \frac{1}{WHSV} = \frac{m_{cat}}{\dot{m}_0} \quad (3.64)$$

$$\frac{dC_i}{d\tau} = \sum_j (\nu_{i,j} r'_j) \rho_{carga} \quad (3.65)$$

Em que:

$\dot{m}_0$  é a vazão mássica da carga.

$\rho_{carga}$  é a densidade da carga em  $\text{kg m}^{-3}$ .

As variáveis de processo investigadas foram a pressão de hidrogênio (P), a temperatura (T) e a velocidade espacial horária mássica (WHSV). Avaliaram-se os efeitos desses fatores na conversão de reagente ( $X_{AE}$ ), nas seletividades ( $S_i$ ) e nos rendimentos ( $R_i$ ) de cada produto, calculados conforme as Equações 3.66 a 3.68.

$$X_{AE} (\%) = \frac{C_{AE,0} - C_{AE}}{C_{AE,0}} \times 100 \quad (3.66)$$

$$S_i (\%) = \frac{C_i}{C_{C17} + C_{C18}} \times 100 \quad (3.67)$$

$$R_i (\%) = \frac{C_i}{C_{AE,0}} \times 100 \quad (3.68)$$

Em que:

$C_{AE,0}$  é a concentração de AE em mol m<sup>-3</sup> na alimentação.

$C_i$  é a concentração da espécie  $i$  ( $C_{17}$  ou  $C_{18}$ ) em mol m<sup>-3</sup> na saída do reator, obtida pela simulação do processo.

Para observar as interações entre os fatores escolhidos, foi feito um planejamento fatorial de 2 níveis e 3 variáveis, conferindo 2<sup>3</sup> simulações além do ponto central, apresentado na Tabela 3.7.

TABELA 3.7: Tabela de simulações para o planejamento fatorial 2<sup>3</sup> com 1 ponto central.

Simulação	T (°C)	P (bar)	WHSV (h <sup>-1</sup> )
1	300 (0)	55 (0)	60 (0)
2	275 (-1)	40 (-1)	40 (-1)
3	275 (-1)	40 (-1)	80 (+1)
4	275 (-1)	70 (+1)	40 (-1)
5	275 (-1)	70 (+1)	80 (+1)
6	325 (+1)	40 (-1)	40 (-1)
7	325 (+1)	40 (-1)	80 (+1)
8	325 (+1)	70 (+1)	40 (-1)
9	325 (+1)	70 (+1)	80 (+1)

Os valores em parênteses representam os níveis de cada variável de processo.

Visto que as concentrações de 2% m/m, 5% m/m e 8% m/m empregadas na estimação de parâmetros são muito baixas e apresentaram conversões de 100% em todas as condições operacionais avaliadas, a concentração de ácido esteárico na alimentação foi fixada em 20% m/m em dodecano, enquanto os níveis de pressão e de temperatura analisados foram os mesmos utilizados na estimação de parâmetros do modelo cinético. A faixa de WHSV, por sua vez, foi estabelecida de modo a promover diferentes porcentagens de conversão, seletividades e rendimentos para cada simulação, dado que aplicando um intervalo de 5 a 30  $\text{h}^{-1}$  não foi possível visualizar o efeito da velocidade espacial, como demonstrado na Figura 3.2.

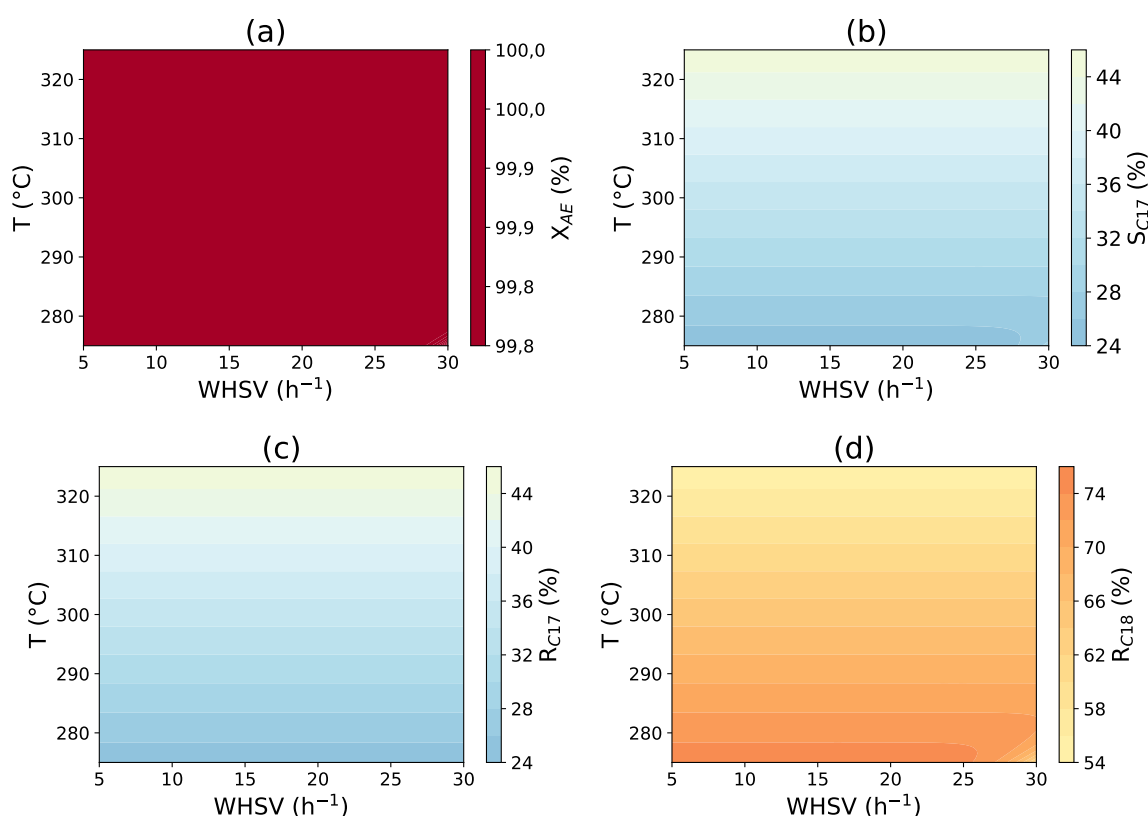


FIGURA 3.2: Efeito da WHSV na faixa de 5 a 30  $\text{h}^{-1}$  e de T na faixa de 275 a 325  $^{\circ}\text{C}$  na conversão de 20% m/m de ácido esteárico em dodecano a 55 bar (a), na seletividade a C<sub>17</sub> (b), no rendimento em C<sub>17</sub> (c) e no rendimento em C<sub>18</sub> (d).

Nota-se na Figura 3.2(a) que a conversão é completa em toda a faixa analisada. Pelas Figuras 3.2(b), (c) e (d), percebe-se que as seletividades e os rendimentos se mantêm praticamente inalterados conforme se varia a WHSV a temperatura constante. Portanto foi necessário utilizar valores mais altos que possibilitassem a análise dos efeitos da variável na distribuição de produtos, adotando-se o intervalo de 40 a 80  $\text{h}^{-1}$ . Ressalta-se que faixas similares de WHSV foram avaliadas em outros estudos da hidroxidação de ácidos graxos, como nos trabalhos de Yang *et al.* (2015) e Souza (2019).

# Capítulo 4

## Resultados e Discussão

### 4.1 Solubilidade do hidrogênio

Os resultados do estudo comparativo do desempenho das equações de estado de PSRK e de Peng-Robinson (PR) para o cálculo da solubilidade do hidrogênio em dodecano estão exibidos na Tabela 4.1, em que  $\Delta_{PSRK}$  e  $\Delta_{PR}$  são os erros relativos dos resultados de cada equação de estado. Os valores obtidos em termos de fração molar ( $x_{H_2}$ ) foram comparados com os dados experimentais reportados por Gao *et al.* (1999).

TABELA 4.1: Valores experimentais e calculados de solubilidade de hidrogênio em dodecano.

T (K)	P (bar)	$x_{H_2}$ (exp)	$x_{H_2}$ (PSRK)	$\Delta_{PSRK}$ (%)	$x_{H_2}$ (PR)	$\Delta_{PR}$ (%)
344,3	33,70	0,0302	0,0242	19,9	0,0312	3,3
344,3	58,10	0,0505	0,0405	19,8	0,0522	3,4
344,3	82,60	0,0703	0,0559	20,5	0,0721	2,6
344,3	93,80	0,0802	0,0627	21,8	0,0809	0,9
377,6	35,60	0,0355	0,0294	17,2	0,0380	7,0
377,6	55,90	0,0550	0,0449	18,4	0,0582	5,8
377,6	73,90	0,0707	0,0581	17,8	0,0753	6,5
377,6	84,30	0,0804	0,0654	18,7	0,0849	5,6
410,9	43,10	0,0500	0,0404	19,2	0,0526	5,2
410,9	56,20	0,0652	0,0518	20,6	0,0674	3,4
410,9	71,30	0,0803	0,0644	19,8	0,0839	4,5
410,9	85,50	0,0956	0,0758	20,7	0,0988	3,4



Os erros relativos das solubilidades calculadas pelo modelo de PSRK são elevados para todas as condições avaliadas, sendo o menor valor de 17,2% a 377,6 K e 35,60 bar. Embora as faixas de temperatura analisadas não sejam as mesmas utilizadas no procedimento experimental que originou os dados empregados para o desenvolvimento do modelo cinético, é razoável admitir que a equação de Peng-Robinson estima com maior exatidão a solubilidade de hidrogênio na mistura reacional do processo estudado visto que apresentou valores calculados bem próximos aos dados experimentais, tendo sido portanto utilizada para a previsão da composição da fase líquida no presente trabalho.

## 4.2 Estimação de parâmetros

### 4.2.1 Modelo original

Os parâmetros estimados para o modelo cinético baseado no mecanismo de Langmuir-Hinshelwood proposto por Arora *et al.* (2019) foram a constante de equilíbrio de adsorção de ácido esteárico ( $K_{AE}$ ), as energias de ativação ( $E_j$ ) e as velocidades específicas de cada reação na temperatura de referência de 300 °C ( $k_{ref,j}$ ). Os autores procederam a estimação aplicando o otimizador de minimização global *simulannealbnd* do Matlab 2014, baseado no método de recozimento simulado, enquanto neste trabalho adotou-se o método de Enxame de Partículas para minimização global, seguido do método de Nelder-Mead para minimização local. No artigo de referência foi adotado um nível de confiança de 95%, no entanto não há menção quanto ao método utilizado para a definição dos intervalos de confiança, que neste trabalho foram determinados pelo método da região de verossimilhança adotando o mesmo nível de confiança. Ressalta-se que, embora no artigo as velocidades específicas apresentem unidade de tempo em segundos, as simulações do processo mostraram que provavelmente houve um engano quanto à unidade de tempo desses parâmetros: só foi possível reproduzir os gráficos dos autores adotando a unidade de tempo em minutos.

Na Figura 4.1 é ilustrado o esquema reacional do modelo proposto por Arora *et al.* (2019), em que  $k_j$  representa a velocidade específica dependente da temperatura, obtida a partir de  $k_{ref,j}$  e  $E_j$  através da equação de Arrhenius reparametrizada apresentada previamente na Equação 3.5.

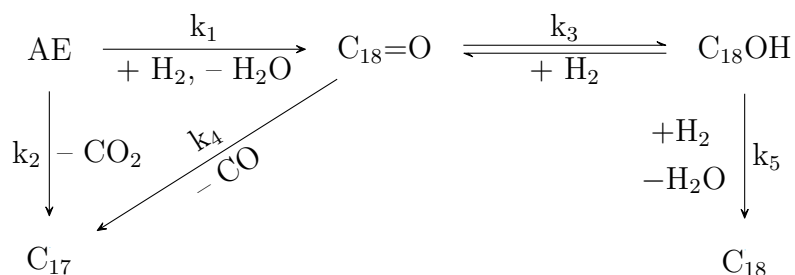


FIGURA 4.1: Esquema reacional do modelo original de Arora *et al.* (2019).

O valor ótimo da função objetivo e os parâmetros obtidos neste trabalho são comparados com os resultados de Arora *et al.* (2019) na Tabela 4.2. Os resultados deste trabalho divergem dos obtidos por Arora *et al.* (2019) para a maioria dos parâmetros, tendo o presente estudo atingido um valor de função objetivo ótima 77% menor que a função objetivo calculada a partir dos valores médios dos intervalos de confiança de cada parâmetro reportados no artigo. Entretanto, apesar do melhor ajuste aos dados experimentais pela análise do valor da função objetivo obtido neste trabalho, destaca-se o parâmetro  $k_{ref,4}$  que apresentou valor negativo. Uma vez que seu intervalo de confiança não inclui o zero, pode-se afirmar que o parâmetro é significativo e, portanto, há razões estatísticas para mantê-lo no modelo (SCHWAAB e PINTO, 2007).

 TABELA 4.2: Parâmetros cinéticos do modelo original de Arora *et al.* (2019).

Parâmetro	Arora <i>et al.</i> (2019)	Este trabalho
$k_{ref,1}$ ( $\text{m}^6 \text{mol}^{-1} \text{kg}^{-1} \text{min}^{-1}$ )	$(5,52 \pm 1,16) \times 10^{-5}$	$(7,30 \pm 0,70) \times 10^{-5}$
$k_{ref,2}$ ( $\text{m}^3 \text{kg}^{-1} \text{min}^{-1}$ )	$(8,63 \pm 1,96) \times 10^{-3}$	$(3,51 \pm 0,78) \times 10^{-2}$
$k_{ref,3}$ ( $\text{m}^6 \text{mol}^{-1} \text{kg}^{-1} \text{min}^{-1}$ )	$(2,78 \pm 0,53) \times 10^{-3}$	$(1,10 \pm 0,28) \times 10^{-2}$
$k_{ref,4}$ ( $\text{m}^3 \text{kg}^{-1} \text{min}^{-1}$ )	$(4,72 \pm 2,26) \times 10^{-2}$	$(-1,23 \pm 0,56) \times 10^0$
$k_{ref,5}$ ( $\text{m}^3 \text{kg}^{-1} \text{min}^{-1}$ )	$(2,70 \pm 0,34) \times 10^{-2}$	$(4,36 \pm 0,63) \times 10^{-2}$
$K_{AE}$ ( $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$ )	$(5,14 \pm 1,34) \times 10^{-2}$	$(9,06 \pm 1,35) \times 10^{-2}$
$E_1$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	$22,3 \pm 17,3$	$35,6 \pm 19,8$
$E_2$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	$119,0 \pm 30,2$	$65,8 \pm 12,9$
$E_3$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	$159,0 \pm 31,8$	$155,3 \pm 20,0$
$E_4$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	$90,7 \pm 80,4$	$82,9 \pm 33,7$
$E_5$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	$117,0 \pm 20,8$	$119,3 \pm 29,9$
$F_{ótima}$	$3,30 \times 10^4$	$7,54 \times 10^3$

Em que:

$F_{ótima}$  é o valor ótimo da função objetivo.

Contudo, como um valor negativo de velocidade específica não tem significado físico, decidiu-se pela sua remoção do modelo, assumindo que a reação 4 não é importante no processo estudado. De fato, essa reação de conversão do  $C_{18}=O$  em  $C_{17}$  não é comumente considerada nos estudos cinéticos de hidrodesoxigenação de ácido esteárico, nos quais o  $C_{18}OH$  costuma ser o único intermediário incluído nas rotas reacionais (JENIŠTOVÁ *et al.*, 2017; KUMAR *et al.*, 2014). É importante relatar que a estimação de parâmetros foi feita também empregando a equação de estado de PSRK, assim como no trabalho de Arora *et al.* (2019), e também foram obtidos valores negativos para o parâmetro  $k_{ref,4}$ .

### 4.2.2 Modelo modificado

A rotina de estimação de parâmetros foi então novamente executada, desta vez para o modelo sem a reação 4 do esquema reacional apresentado na Figura 4.1. Na Tabela 4.3 estão presentes os parâmetros estimados para esse modelo modificado.

TABELA 4.3: Parâmetros cinéticos do modelo modificado de Arora *et al.* (2019).

Parâmetro	Valor deste trabalho
$k_{ref,1}$ ( $m^6 mol^{-1} kg^{-1} min^{-1}$ )	$(8,80 \pm 1,20) \times 10^{-5}$
$k_{ref,2}$ ( $m^3 kg^{-1} min^{-1}$ )	$(1,87 \pm 0,39) \times 10^{-2}$
$k_{ref,3}$ ( $m^6 mol^{-1} kg^{-1} min^{-1}$ )	$(1,15 \pm 0,58) \times 10^{-2}$
$k_{ref,5}$ ( $m^3 kg^{-1} min^{-1}$ )	$(3,84 \pm 0,68) \times 10^{-2}$
$K_{AE}$ ( $m^3 mol^{-1}$ )	$(7,18 \pm 1,52) \times 10^{-2}$
$E_1$ ( $kJ mol^{-1}$ )	$30,6 \pm 12,4$
$E_2$ ( $kJ mol^{-1}$ )	$90,8 \pm 20,6$
$E_3$ ( $kJ mol^{-1}$ )	$95,7 \pm 65,4$
$E_5$ ( $kJ mol^{-1}$ )	$138,0 \pm 30,8$
$F_{ótima}$	$9,61 \times 10^3$

Ainda que o valor ótimo da função objetivo mostre que a remoção do parâmetro  $k_{ref,4}$  tenha provocado uma redução na qualidade do modelo, neste caso todos os parâmetros são significativos, pois os intervalos não incluem o zero (SCHWAAB e PINTO, 2007), e apresentam valores positivos condizentes com a natureza do processo. Ademais, a função objetivo ótima é 71% menor que a função objetivo calculada com os valores publicados no artigo, que para este modelo apresentou o valor de  $3,32 \times 10^4$ , indicando que os parâmetros

estimados neste trabalho promovem um melhor ajuste aos dados experimentais que os parâmetros estimados por Arora *et al.* (2019).

Por outro lado, destaca-se o largo intervalo de confiança de  $E_3$  obtido neste trabalho, que indica uma grande imprecisão na estimação deste parâmetro. Esse resultado pode ser atribuído às baixas concentrações de  $C_{18}=O$  presentes no meio reacional nas condições empregadas nos testes catalíticos, tornando a taxa de reação da hidrogenação do aldeído pouco sensível à variação de temperatura. Novamente, reitera-se que a presença do aldeído como intermediário não é reportada em outros trabalhos e, portanto, essa reação não é incluída nas rotas reacionais propostas por outros autores (JENIŠTOVÁ *et al.*, 2017; KUMAR *et al.*, 2014).

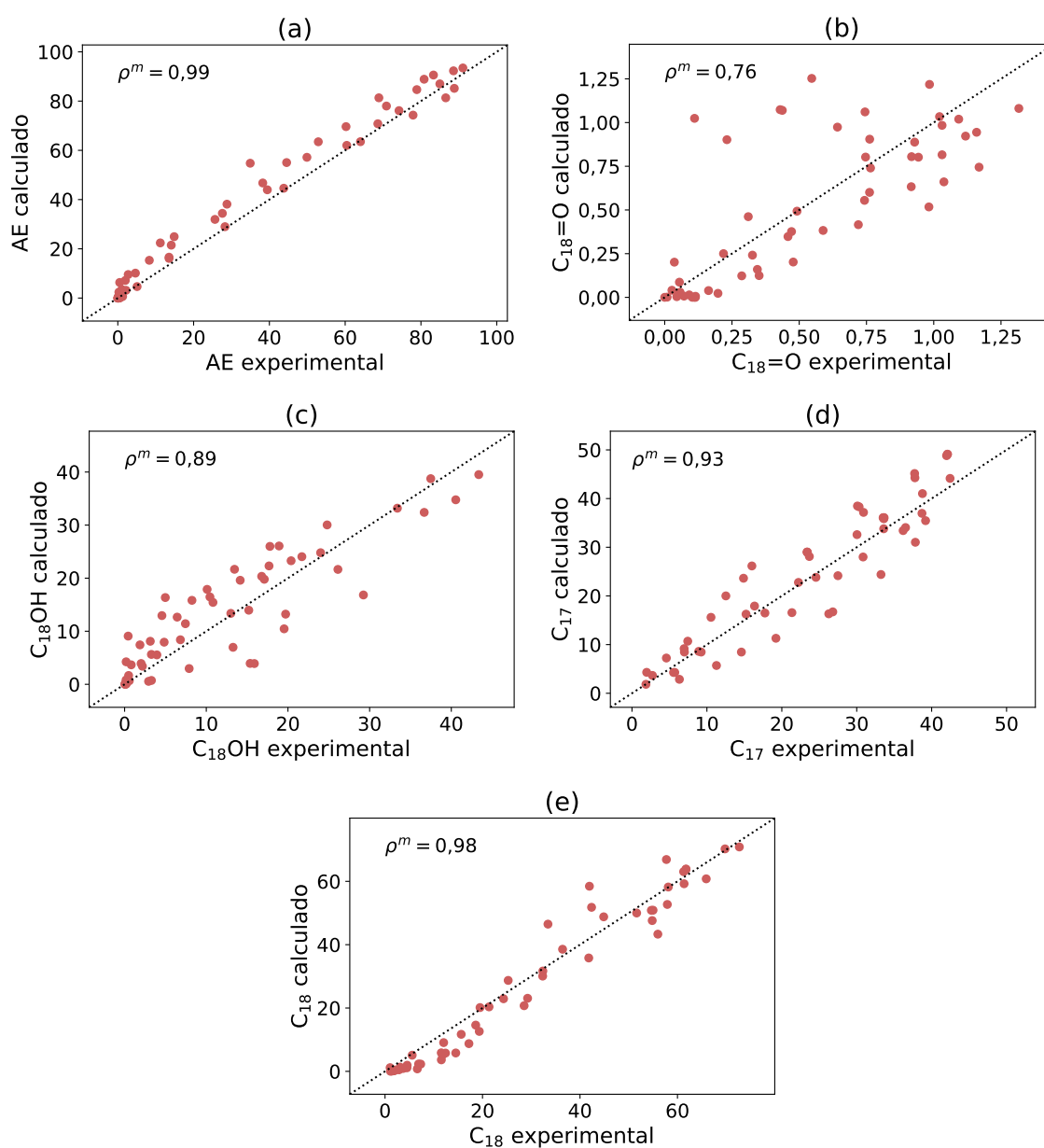


FIGURA 4.2: Correlações dos dados experimentais ( $\Upsilon_i$ ) vs valores calculados pelo modelo modificado para AE (a),  $C_{18}=O$  (b),  $C_{18}OH$  (c) e  $C_{17}$  (d) e  $C_{18}$  (e).

Para avaliar a qualidade de ajuste do modelo, os coeficientes de correlação entre os valores calculados e os valores experimentais são mostrados na Figura 4.2. Uma vez que o valor mínimo desejável para o coeficiente de correlação é 0,9 (SCHWAAB e PINTO, 2007), nota-se que o modelo apresenta boa correlação para o reagente (AE) e os produtos (C<sub>17</sub> e C<sub>18</sub>), em que os valores calculados acompanham os dados experimentais de maneira aproximadamente linear. No entanto, para as espécies intermediárias as diferenças relativas entre os valores calculados e medidos são bem significativas, em especial para o C<sub>18</sub>=O, que apresenta um coeficiente de correlação de 0,76.

Quanto à análise dos coeficientes de correlação paramétrica, que estão apresentados na Tabela B.8 do Apêndice B, conclui-se que não há forte correlação entre nenhum dos parâmetros haja vista que não foram observados valores em módulo maiores ou iguais a 0,9 (SCHWAAB e PINTO, 2007). O maior valor de coeficiente de correlação paramétrica observado foi 0,51 entre os parâmetros  $k_{ref,2}$  e  $E_5$ , ocorrido provavelmente devido à estocasticidade do procedimento de estimação.

### 4.3 Influência do fator $\beta$

O procedimento de estimação de parâmetros deste modelo cinético requer um grande esforço computacional devido à presença do fator de força motriz  $\beta$  na expressão da taxa da reação de hidrogenação do C<sub>18</sub>=O ao C<sub>18</sub>OH (reação 3), que exige a resolução simultânea da equação de estado para a determinação dos coeficientes de fugacidade de cada componente. Com o intuito de reduzir o esforço computacional, avaliou-se o efeito da inclusão do fator na qualidade de ajuste do modelo.

A reação reversível de hidrogenação de C<sub>18</sub>=O a C<sub>18</sub>OH é exotérmica, com entalpia de reação ( $\Delta H_r^\circ$ ) a 298,15 K calculada em  $-66,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ , de modo que o aumento da temperatura promove o deslocamento da reação no sentido da formação dos reagentes. A Tabela 4.4 apresenta os valores da constante de equilíbrio ( $K_{eq}$ ) obtidos a cada temperatura empregada no procedimento de estimação.

TABELA 4.4: Valores da constante de equilíbrio  $K_{eq}$  obtidos para as temperaturas empregadas no procedimento de estimação de parâmetros.

Temperatura (°C)	Valor de $K_{eq}$
275	12,5
300	6,4
325	3,4

No início da simulação a 275 °C, o fator de força motriz apresentou o valor de 0,99, decaindo ao longo do tempo até atingir 0,36 ao final do processo. Já na simulação a 325 °C, o fator  $\beta$  apresentou o valor de 0,28 durante praticamente todo o processo. Entretanto, apesar da influência do fator no valor da taxa da reação 3, sua inclusão no modelo tem pouco impacto nos parâmetros e no valor da função objetivo, como mostra a Tabela 4.5. Nota-se que o parâmetro  $E_3$  apresenta um intervalo de confiança mais estreito em comparação ao modelo com fator  $\beta$ , embora ainda seja largo o suficiente para indicar uma grande imprecisão.

 TABELA 4.5: Parâmetros cinéticos do modelo modificado sem o fator  $\beta$ .

Parâmetro	Valor
$k_{ref,1}$ ( $\text{m}^6 \text{ mol}^{-1} \text{ kg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ )	$(9,90 \pm 1,50) \times 10^{-5}$
$k_{ref,2}$ ( $\text{m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ )	$(2,01 \pm 0,38) \times 10^{-2}$
$k_{ref,3}$ ( $\text{m}^6 \text{ mol}^{-1} \text{ kg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ )	$(1,13 \pm 0,53) \times 10^{-2}$
$k_{ref,5}$ ( $\text{m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ )	$(4,19 \pm 0,89) \times 10^{-2}$
$K_{AE}$ ( $\text{m}^3 \text{ mol}^{-1}$ )	$(8,07 \pm 1,43) \times 10^{-2}$
$E_1$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	$36,3 \pm 12,1$
$E_2$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	$94,0 \pm 16,2$
$E_3$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	$91,9 \pm 45,1$
$E_5$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	$158,6 \pm 28,0$
$F_{ótima}$	$9,75 \times 10^3$

Os desvios observados entre os valores calculados e os dados experimentais de cada espécie ( $Y_i$ ) estão ilustrados na Figura 4.3. Percebe-se que esta alteração provocou um pior ajuste aos dados medidos de  $\text{C}_{18}=\text{O}$ , que antes apresentava um coeficiente de correlação de 0,76, valor menor do que é considerado satisfatório, passando a valer 0,69 após a remoção do fator de força motriz. Como os coeficientes das outras espécies não sofreram alterações, optou-se pela remoção de  $\beta$  do modelo, visto que a pequena melhora na exatidão na estimação do aldeído intermediário, que está presente no sistemas em baixíssimas concentrações, não compensa o esforço computacional requerido pelo cálculo do referido fator.

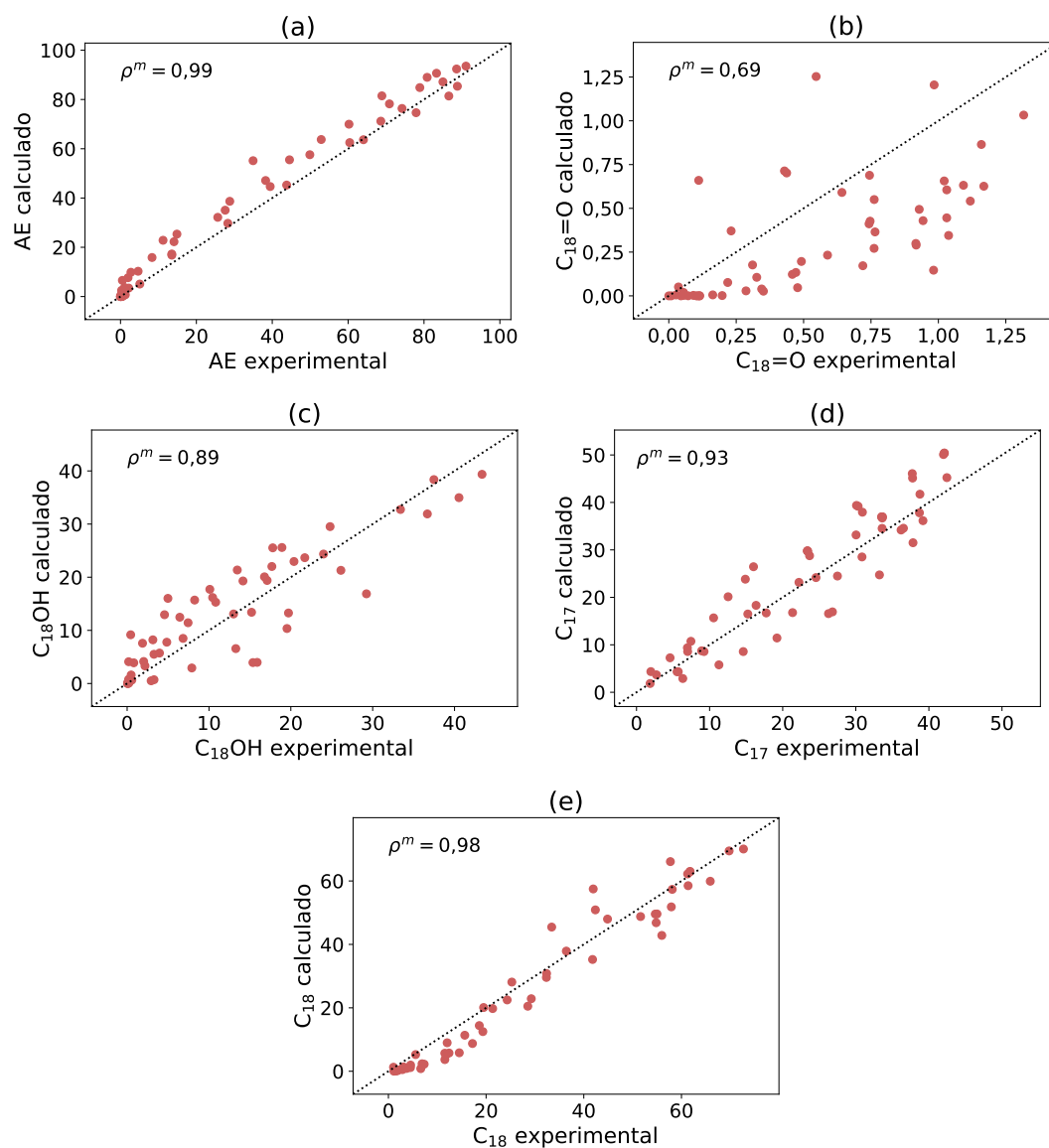


FIGURA 4.3: Correlações dos dados experimentais ( $\Upsilon_i$ ) vs valores calculados pelo modelo modificado sem o fator  $\beta$  para AE (a),  $C_{18=O}$  (b),  $C_{18OH}$  (c) e  $C_{17}$  (d) e  $C_{18}$  (e).

## 4.4 Avaliação de limitações difusionais

Arora *et al.* (2019) avaliaram a transferência de massa do hidrogênio pelos cálculos dos critérios de Carberry ( $C_{Ca}$ ), para a resistência da transferência de massa da fase gasosa à fase líquida; de Mears ( $C_M$ ), para a difusão externa da fase líquida à superfície do catalisador; e de Weisz-Prater ( $C_{WP}$ ), para a difusão interna nos poros do catalisador. Esses critérios indicam a existência de limitações difusionais para as seguintes condições:

$$C_{Ca} = \frac{m r_{H_2}}{a k_L C_{H_2}} > 0,1 \quad (4.1)$$

$$C_M = \frac{\rho_{cat} r_{H_2} d_P}{2 k_m C_{H_2}} > 0,15 \quad (4.2)$$

$$C_{WP} = \frac{\rho_{cat} r_{H_2} d_P^2}{4 C_{H_2} f_D D_{H_2}} > 1 \quad (4.3)$$

Em que:

$r_{H_2}$  é a taxa de consumo de hidrogênio dada pelas taxas  $r'_1$ ,  $r'_3$  e  $r'_5$  da Tabela 3.2.

$m$  é a massa de catalisador por volume de líquido.

$ak_L$  é o coeficiente volumétrico de transferência de massa.

$C_{H_2}$  é a concentração de hidrogênio na fase líquida.

$\rho_{cat}$  é a densidade do catalisador.

$d_P$  é o diâmetro médio das partículas do catalisador.

$k_m$  é o coeficiente de transferência de massa.

$f_D$  é a razão entre a porosidade e o fator de tortuosidade.

$D_{H_2}$  é a difusividade do hidrogênio em dodecano.

Como neste trabalho foram obtidos resultados distintos para os parâmetros cinéticos, de modo que a taxa de consumo de hidrogênio não é a mesma calculada por Arora *et al.* (2019), além de ter sido empregada uma equação de estado diferente para a predição da concentração de hidrogênio, as limitações difusionais foram reavaliadas empregando os mesmos dados e correlações utilizados pelos autores, e os resultados foram comparados com aqueles reportados no artigo.

#### 4.4.1 Critério de Carberry

O coeficiente volumétrico de transferência de massa ( $ak_L$ ) foi calculado pelas correlações extraídas de Hichri *et al.* (1992) apresentadas nas Equações 4.4 a 4.8, válidas para  $10^4 < Sh < 5 \times 10^5$ ;  $7 \times 10^3 < Re < 13 \times 10^4$ ;  $500 < Sc < 900$  e  $180 < We < 550$ . As propriedades do dodecano foram retiradas de Koller *et al.* (2017).

$$ak_L = \frac{Sh D_{H_2}}{D^2} \quad (4.4)$$

$$Sh = 0,123 Re^{0,44} Sc^{0,5} We^{1,27} \quad (4.5)$$

$$Re = \frac{D^2 \eta \rho_{C12}}{\mu_{C12}} \quad (4.6)$$

$$Sc = \frac{\mu_{C12}}{D_{H_2} \rho_{C12}} \quad (4.7)$$



$$We = \frac{\eta^2 \rho_{C12} D^3}{\Omega_{C12}} \quad (4.8)$$

Em que:

$Sh$  é o número de Sherwood

$Re$  é o número de Reynolds

$Sc$  é o número de Schmidt

$We$  é o número de Weber

$\rho_{C12}$  é a densidade do dodecano

$\mu_{C12}$  é a viscosidade dinâmica do dodecano

$\Omega_{C12}$  é a tensão superficial do dodecano

$\eta$  é a velocidade de agitação

$D$  é o diâmetro do agitador

TABELA 4.6: Coeficientes volumétricos de transferência de massa ( $ak_L$ ) de  $H_2$  em  $C_{12}$ .

Temperatura (°C)	Valor de $ak_L$ ( $s^{-1}$ )
<b>275</b>	12,6
<b>300</b>	13,9
<b>325</b>	15,6

As difusividades do hidrogênio em dodecano ( $D_{H_2}$ ) foram calculadas pela Equação 4.9 desenvolvida por Erkey *et al.* (1990). Os resultados estão apresentados na Tabela 4.7.

$$D_{H_2} = 0,04301 (V - 215,8) \sqrt{T} \quad (4.9)$$

TABELA 4.7: Difusividades de  $H_2$  ( $D_{H_2}$ ) em  $C_{12}$ .

Temperatura (°C)	Valor de $D_{H_2}$ ( $m^2 s^{-1}$ )
<b>275</b>	$1,0 \times 10^{-7}$
<b>300</b>	$1,2 \times 10^{-7}$
<b>325</b>	$1,5 \times 10^{-7}$

Arora *et al.* (2019) observaram o valor máximo de  $4,4 \times 10^{-5}$  para o parâmetro  $C_{Ca}$  durante o experimento ocorrido a 325 °C, enquanto o valor máximo obtido neste trabalho na mesma temperatura foi de  $5,7 \times 10^{-6}$ . Apesar da grande diferença entre os resultados, ambos indicam que não há limitações difusionais entre as fases, de modo que a fase líquida está sempre saturada com hidrogênio.

#### 4.4.2 Critério de Mears

Para a avaliação das limitações difusionais externas, o coeficiente de transferência de massa ( $k_m$ ) foi calculado conforme a Equação 4.10, adotando um número de Sherwood ( $Sh$ ) no valor de 2. A Tabela 4.8 apresenta os resultados obtidos.

$$k_m = \frac{Sh D_{H_2}}{d_P} \quad (4.10)$$

TABELA 4.8: Coeficientes de transferência de massa ( $k_m$ ) de H<sub>2</sub> em C<sub>12</sub>.

Temperatura (°C)	Valor de $k_m$ (m s <sup>-1</sup> )
<b>275</b>	$1,1 \times 10^{-3}$
<b>300</b>	$1,4 \times 10^{-3}$
<b>325</b>	$1,7 \times 10^{-3}$

Arora *et al.* (2019) verificaram que  $C_M$  atingiu o valor máximo de 0,15 durante a reação conduzida à maior temperatura, porém, como a análise foi baseada em uma estimativa conservadora de  $k_m$ , considerou-se que a resistência de difusão externa foi desprezível em todos os experimentos. Neste trabalho, o valor máximo observado foi de  $3,1 \times 10^{-3}$  a 325 °C, valor significativamente menor que aquele reportado no artigo, indicando que de fato não há limitação difusional extrapartícula.

#### 4.4.3 Critério de Weisz-Prater

Embora os resultados das estimativas de  $C_{Ca}$  e  $C_M$  deste trabalho corroborem as conclusões de Arora *et al.* (2019) de que não há limitações difusionais extrapartícula, o parâmetro  $C_{WP}$ , empregado para avaliação de limitações internas, apresentou resultados bastante divergentes daqueles publicados, como ilustrado na Figura 4.4.

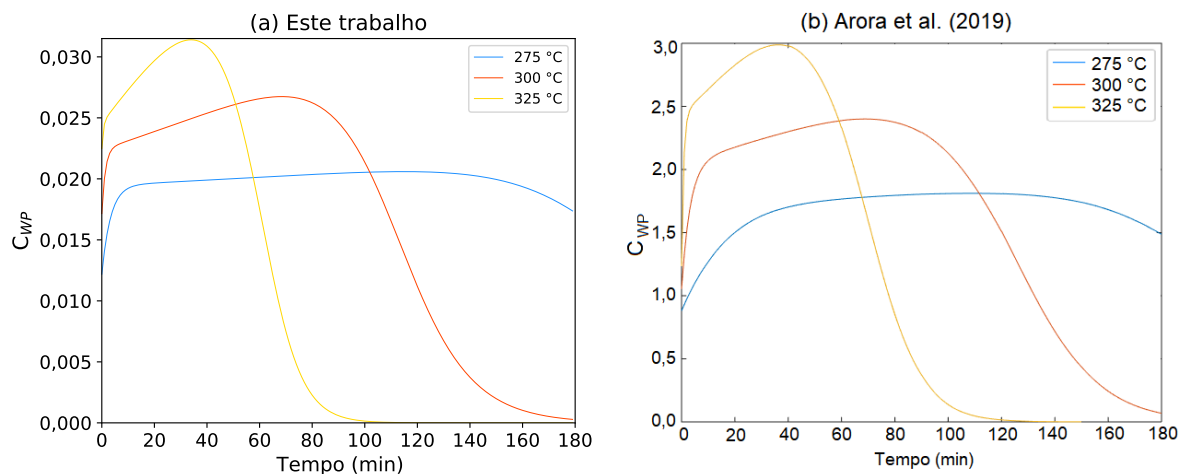


FIGURA 4.4: Parâmetro de Weisz-Prater ao longo dos experimentos a 275 °C, 300 °C e 325 °C com 5% m/m de AE na alimentação a 50 bar. a) Este trabalho b) Arora *et al.* (2019).

Arora *et al.* (2019) observaram que o parâmetro  $C_{WP}$  atingiu os valores de 3,0 e 1,8 nos experimentos a 325 °C e 275 °C, respectivamente. Esses resultados indicam que em todos os experimentos executados há limitações difusionais internas que não devem ser desprezadas, de modo que os parâmetros estimados não são livres da influência de resistências de transferência de massa. No entanto, o valor máximo de  $C_{WP}$  encontrado neste trabalho foi de  $3,2 \times 10^{-2}$  na temperatura de 325 °C, valor substancialmente abaixo do limite do critério de Weisz-Prater.

As divergências nos resultados de todos os critérios, principalmente de  $C_{WP}$ , não são atribuídas somente aos distintos parâmetros cinéticos e equação de estado adotados neste trabalho. Essa diferença nos resultados provavelmente se justifica pelo erro da unidade de tempo dos parâmetros reportados no artigo, uma vez que ao estimar os valores dos critérios admitindo que as velocidades específicas estão em unidade de segundos, foram obtidos valores da mesma ordem de grandeza daqueles reportados por Arora *et al.* (2019), com  $C_{WP}$  apresentando resultados acima de 1.

Assim sendo, os resultados encontrados no presente trabalho indicam que não há limitações difusionais intrapartícula nem extrapartícula e, portanto, a cinética é a etapa limitante do processo.

## 4.5 Simulação do processo em semibatelada

A comparação visual entre os valores experimentais e a curva de simulação também é conveniente para avaliar a qualidade de um modelo. Portanto, o processo foi simulado nas condições experimentais avaliadas empregando o modelo modificado sem o fator  $\beta$ , gerando gráficos em que os dados obtidos experimentalmente ( $\Upsilon_i$ ) são representados por símbolos e os valores calculados pelo modelo são representados por linhas contínuas.

### Efeito da temperatura

A Figura 4.5 ilustra as simulações nas temperaturas de 275, 300 e 325 °C, a 50 bar e empregando 5% m/m de ácido esteárico. Percebe-se que o modelo representa bem o comportamento de todas as espécies. Como esperado, é nítido pela inclinação das curvas do ácido esteárico que a conversão é mais rápida quanto maior a temperatura. Nota-se também o aumento da seletividade a C<sub>17</sub> com a elevação da temperatura de 300 a 325 °C. Esse resultado está de acordo com os resultados de Baldiraghi *et al.* (2009) para a hidrodesoxigenação de óleo de canola, que observou o aumento da razão C<sub>17</sub>/C<sub>18</sub> com a elevação da temperatura na faixa de 320 a 370 °C.

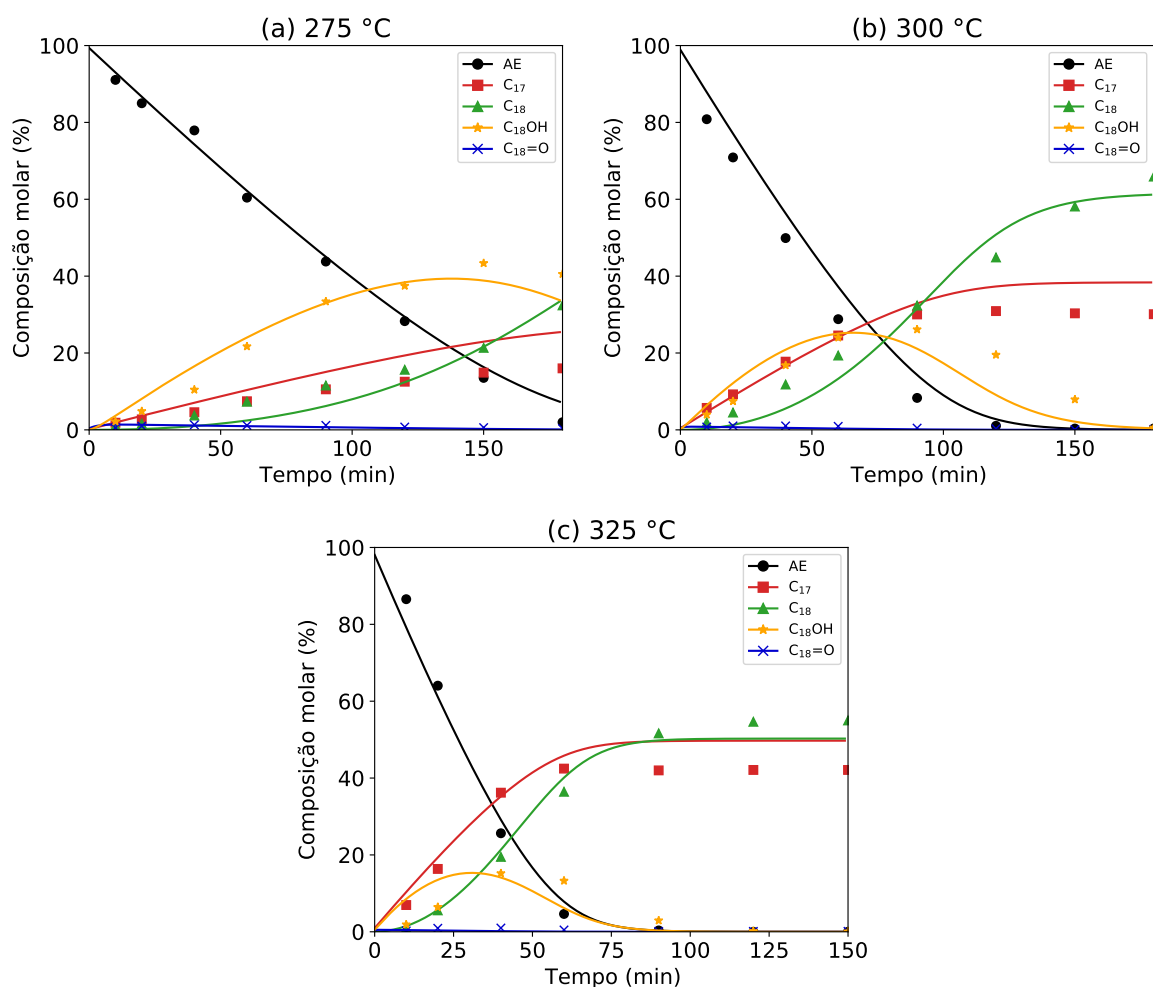


FIGURA 4.5: Simulação do processo a 50 bar com 5% m/m de ácido esteárico em dodecano a 275 °C (a), 300 °C (b) e 325 °C (c).

### Efeito da pressão

A Figura 4.6 apresenta as simulações do processo a 300 °C com 5% m/m de ácido esteárico, a 40, 50 e 70 bar. Novamente, as curvas do modelo acompanham as tendências dos dados experimentais para todas as espécies. Assim como previsto por Baldiraghi *et al.* (2009), os resultados mostram que o aumento da pressão provoca o favorecimento da reação

de hidrogenação/desidratação, aumentando a seletividade a  $C_{18}$ , além de provocar também o aumento da conversão de ácido esteárico, como esperado devido à maior disponibilidade de hidrogênio na fase líquida.

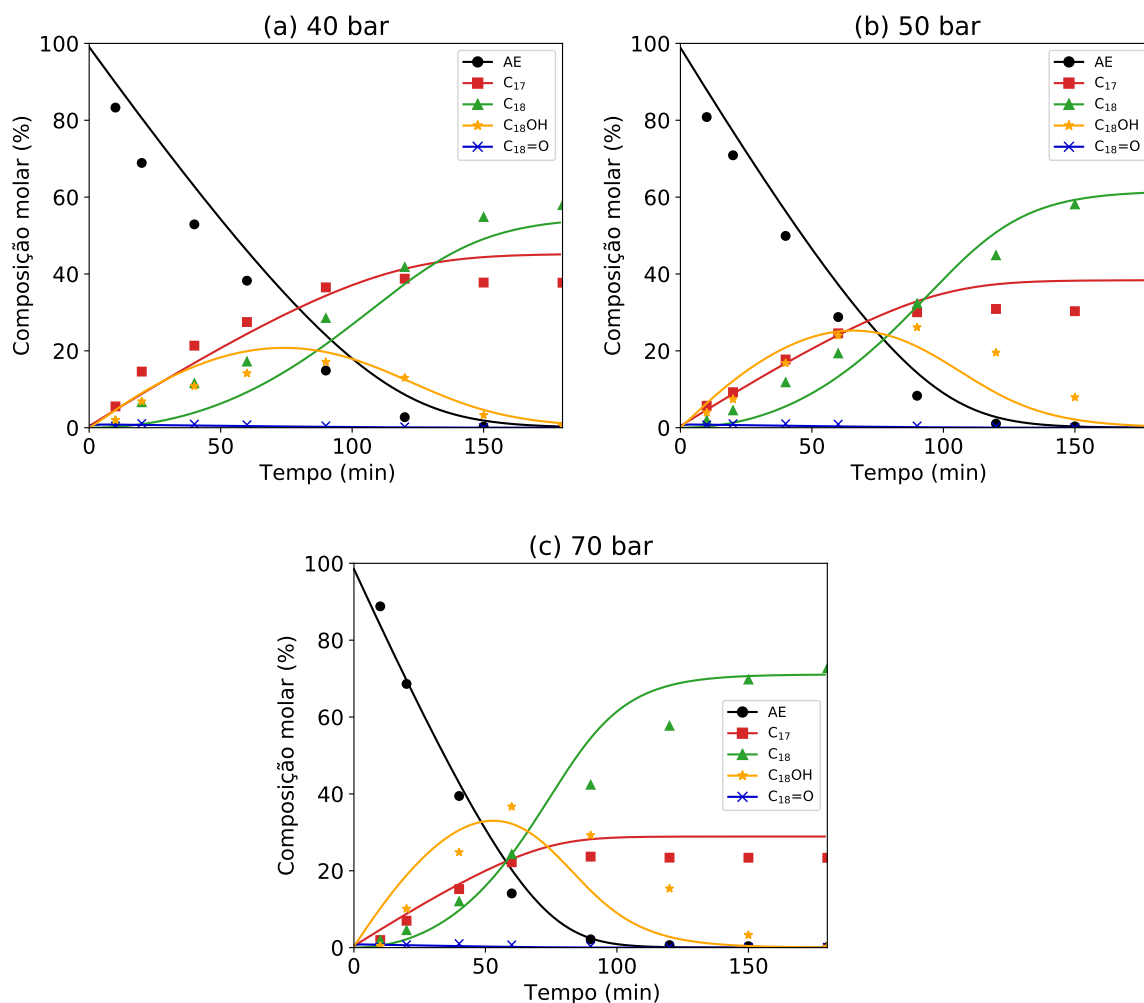


FIGURA 4.6: Simulação do processo a 300 °C com 5% m/m de ácido esteárico em dodecano a 40 bar (a), 50 bar (b) e 70 bar (c).

### Efeito da concentração de ácido esteárico

Na Figura 4.7 são apresentados os perfis de composição em função do tempo a 300 °C e 50 bar, variando apenas a concentração inicial de reagente. Percebe-se que o modelo é capaz de reproduzir bem o comportamento de todos os componentes nos processos com 2% m/m e 5% m/m de ácido esteárico e que o aumento da concentração não interfere na seletividade dos produtos finais. No entanto, no processo com 8% m/m de reagente, enquanto a curva resultante de simulação mostra uma maior seletividade ao  $C_{18}$  a partir de aproximadamente 120 minutos, no procedimento experimental observou-se a predominância da formação de  $C_{17}$  durante toda a reação. Essa divergência está associada ao erro de predição do  $C_{18}OH$ , que ao final do experimento representava em torno de 15% dos produtos, enquanto a simulação mostra um consumo quase que completo da espécie.

Esse comportamento não é atribuído às modificações propostas neste trabalho uma vez que também foi observado nos gráficos obtidos por Arora *et al.* (2019), podendo ser decorrente da pouca quantidade de dados experimentais obtidos para essa concentração de reagente.

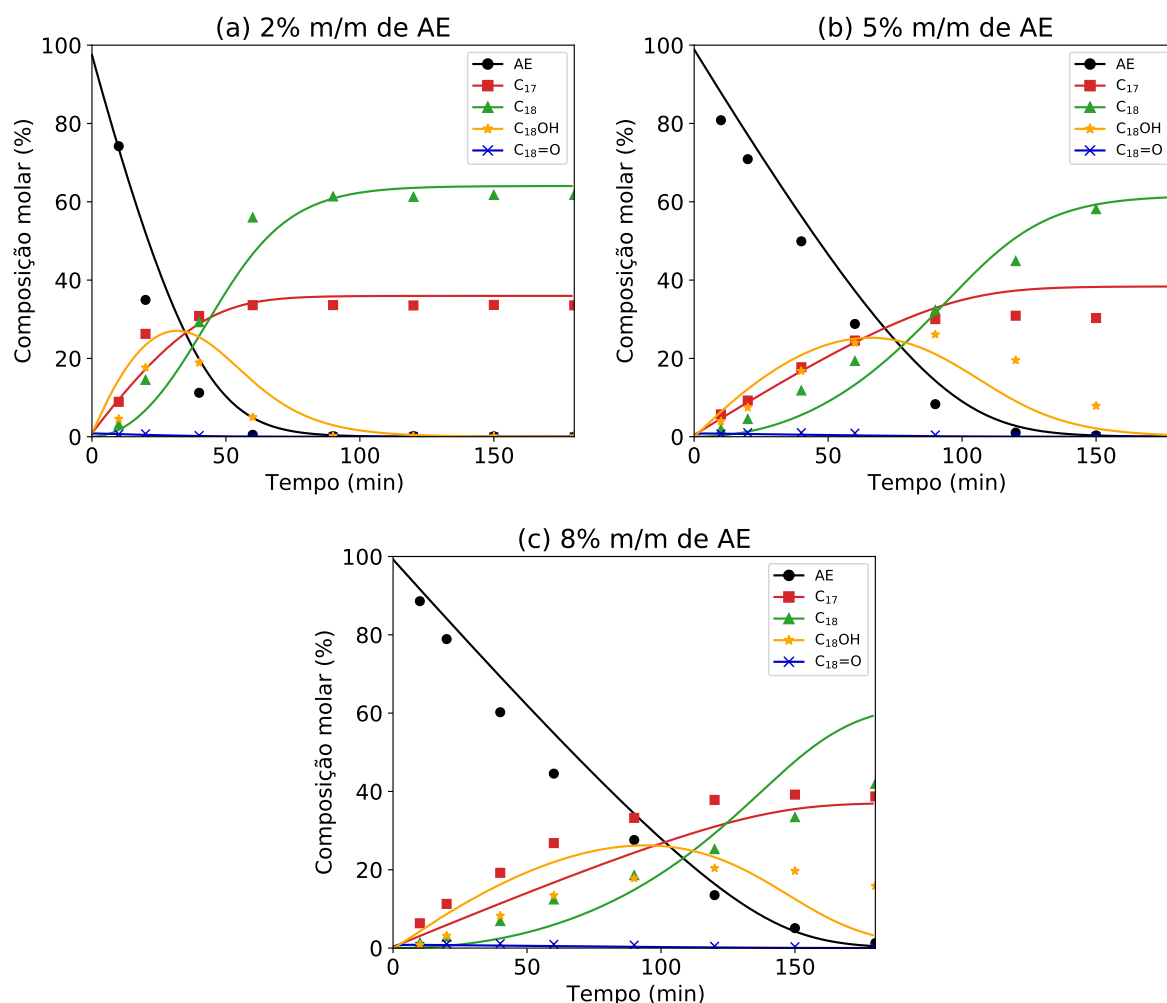


FIGURA 4.7: Simulação do processo a 300 °C e 50 bar com 2% m/m (a), 5% m/m (b) e 8% m/m (c) de ácido esteárico em dodecano.

De modo geral, apesar da ausência de barras de erros dos dados experimentais para enriquecer a análise, as simulações sugerem que o modelo é capaz de prever com consistência o comportamento das espécies químicas envolvidas no processo de hidrodesoxigenação do ácido esteárico nas condições experimentais avaliadas. Em comparação com os gráficos gerados por Arora *et al.* (2019), que estão apresentados no Apêndice A, o presente trabalho obteve curvas parecidas, com destaque ao melhor ajuste às medições de ácido esteárico para todas as condições experimentais.

## 4.6 Análise de sensibilidade do processo contínuo

Para a análise de sensibilidade do processo contínuo, aplicaram-se os parâmetros estimados do modelo modificado sem o fator  $\beta$ . Na Tabela 4.9 estão apresentadas as

conversões do reagente e as distribuições de produtos em reator tubular para as condições previamente definidas no planejamento fatorial mostrado na Tabela 3.7.

TABELA 4.9: Conversão de AE e distribuição de produtos simuladas no planejamento fatorial.

	T (°C)	P (bar)	WHSV (h <sup>-1</sup> )	X <sub>AE</sub> (%)	S <sub>C17</sub> (%)	S <sub>C18</sub> (%)	R <sub>C17</sub> (%)	R <sub>C18</sub> (%)
1	300	55	60	95,4	41,3	58,7	33,3	47,3
2	275	40	40	65,5	67,9	32,1	20,6	9,8
3	275	40	80	33,1	85,6	14,4	10,4	1,8
4	275	70	40	97,2	33,7	66,3	19,7	38,8
5	275	70	80	51,5	72,1	27,9	10,4	4,0
6	325	40	40	100,0	54,8	45,2	54,8	45,2
7	325	40	80	99,7	54,9	45,1	54,6	44,9
8	325	70	40	100,0	39,1	60,9	39,1	60,9
9	325	70	80	100,0	39,1	60,9	39,1	60,9

Nota-se que as simulações 2, 3 e 5, que ocorreram a 275 °C, apresentam baixos valores de conversão de ácido esteárico e de rendimento nos produtos desejados. Esses valores, conforme o esperado, aumentam com a elevação da pressão, que acarreta na maior solubilidade de hidrogênio na fase líquida, e diminuem com o aumento da velocidade espacial pela redução do tempo de contato da carga com o leito catalítico. Ainda pela análise dessas simulações, é possível observar que as rotas de descarbonização são preferenciais uma vez que a seletividade a C<sub>17</sub> é maior nos três casos.

A simulação 4, por sua vez, embora também tenha ocorrido a 275 °C, resultou em uma conversão quase completa devido ao maior valor de pressão (70 bar) e à menor velocidade espacial empregada (40 h<sup>-1</sup>), apresentando porém um rendimento total em hidrocarbonetos de apenas 58,5%. Também apresentou a seletividade a C<sub>18</sub> maior que a C<sub>17</sub>, resultado contrário aos das outras simulações à mesma temperatura.

Em contrapartida, todas as simulações a 325 °C promoveram a conversão completa do reagente e um rendimento de 100% em hidrocarbonetos, independente dos valores de pressão e de velocidade espacial adotados. Percebe-se, no entanto, o efeito da pressão na distribuição de produtos: as simulações 8 e 9 apresentam uma maior seletividade a C<sub>18</sub>, enquanto nas simulações 6 e 7 observa-se a predominância da formação de C<sub>17</sub>.

Para melhor avaliação dos efeitos de cada variável de processo, as interações entre os fatores estão ilustradas nas curvas de contorno a seguir, em que as regiões na cor vermelha representam os valores mais altos e a cor azul indica os valores mais baixos. A Figura 4.8 mostra como a conversão, os rendimentos e as seletividades sofrem os efeitos da temperatura e da pressão, fixando a velocidade espacial em  $60 \text{ h}^{-1}$ .

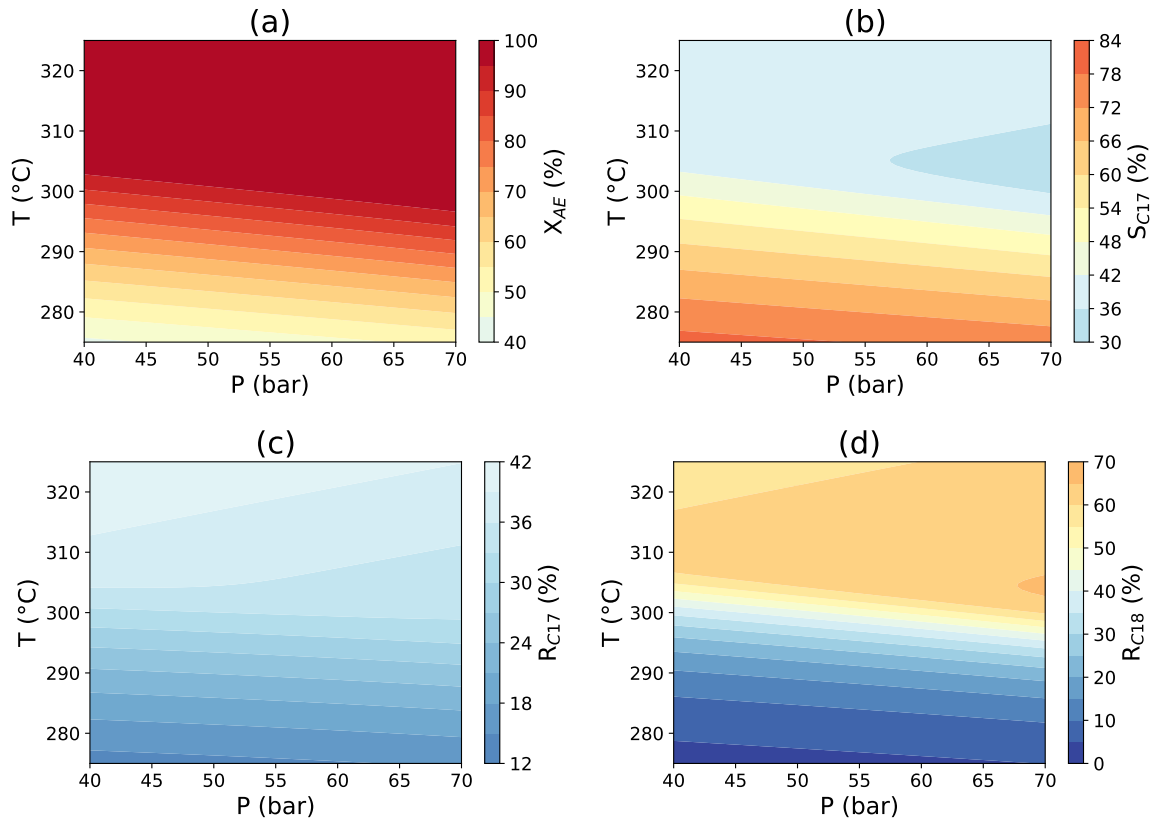


FIGURA 4.8: Efeitos da pressão e da temperatura para a concentração de 20% m/m de ácido esteárico em dodecano à WHSV de  $60 \text{ h}^{-1}$  na conversão (a), na seletividade a  $C_{17}$  (b), no rendimento a  $C_{17}$  (c) e no rendimento a  $C_{18}$  (d).

Os gráficos mostram que a pressão apresenta pouca influência nos resultados quando comparada com a temperatura. A elevação da temperatura provoca o aumento da conversão de ácido esteárico e o aumento do rendimento a  $C_{18}$ , que apresenta seu valor máximo entre 65% e 70% em torno de  $305 \text{ °C}$  e 70 bar. Entretanto, ao contrário do que foi observado anteriormente e do que é estabelecido na literatura (BALDIRAGHI *et al.*, 2009; BELLUSSI *et al.*, 2016), a elevação da temperatura aparenta causar a diminuição da seletividade a  $C_{17}$ . Uma vez que a simulação do processo em semibatelada com concentração inicial de 8% m/m de ácido esteárico apresentou uma inversão das seletividades dos produtos em relação aos resultados experimentais, é possível que essa mesma tendência tenha ocorrido nessas simulações devido à maior concentração de ácido esteárico (20% m/m) na alimentação.



A Figura 4.9 ilustra a interação entre a temperatura e a velocidade espacial no processo a 55 bar. A diminuição da velocidade espacial acarreta os aumentos da conversão de ácido esteárico e dos rendimentos em hidrocarbonetos, que se justifica pelo maior tempo de contato da carga com o catalisador. Nota-se também pelas Figuras 4.9(b) e (d) que uma menor velocidade espacial favorece a rota de hidrogenação/desidratação. Nas faixas de temperatura de 290 a 300 °C e de velocidade espacial de 40 a 45 h<sup>-1</sup> °C tem-se um pico de rendimento em C<sub>18</sub> entre 66% e 72%.

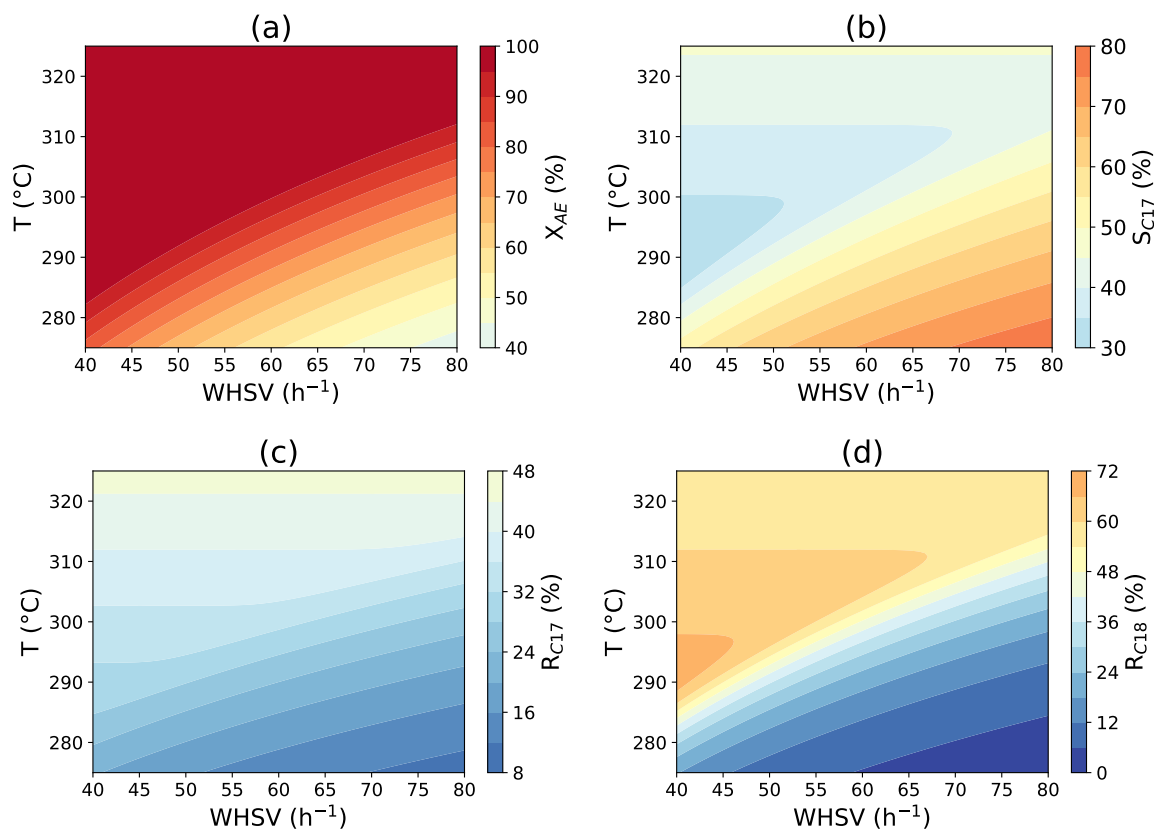


FIGURA 4.9: Efeitos da velocidade espacial horária mássica e da temperatura para a concentração de 20% m/m de ácido esteárico em dodecano a T de 300 °C na conversão (a), na seletividade a C<sub>17</sub> (b), no rendimento a C<sub>17</sub> (c) e no rendimento a C<sub>18</sub> (d).

Já a Figura 4.10 apresenta os efeitos da pressão e da velocidade espacial na hidroxidação de ácido esteárico a 300 °C. A elevação da pressão promove o aumento do consumo de reagente, efeito que só é percebido a partir de aproximadamente 47 h<sup>-1</sup> de WHSV. A produção de C<sub>18</sub> é favorecida a altas pressões e baixas velocidades espaciais, apresentando maior porcentagem de rendimento entre 66 e 72% a partir de aproximadamente 57 bar, com velocidade espacial máxima de 65 h<sup>-1</sup>.

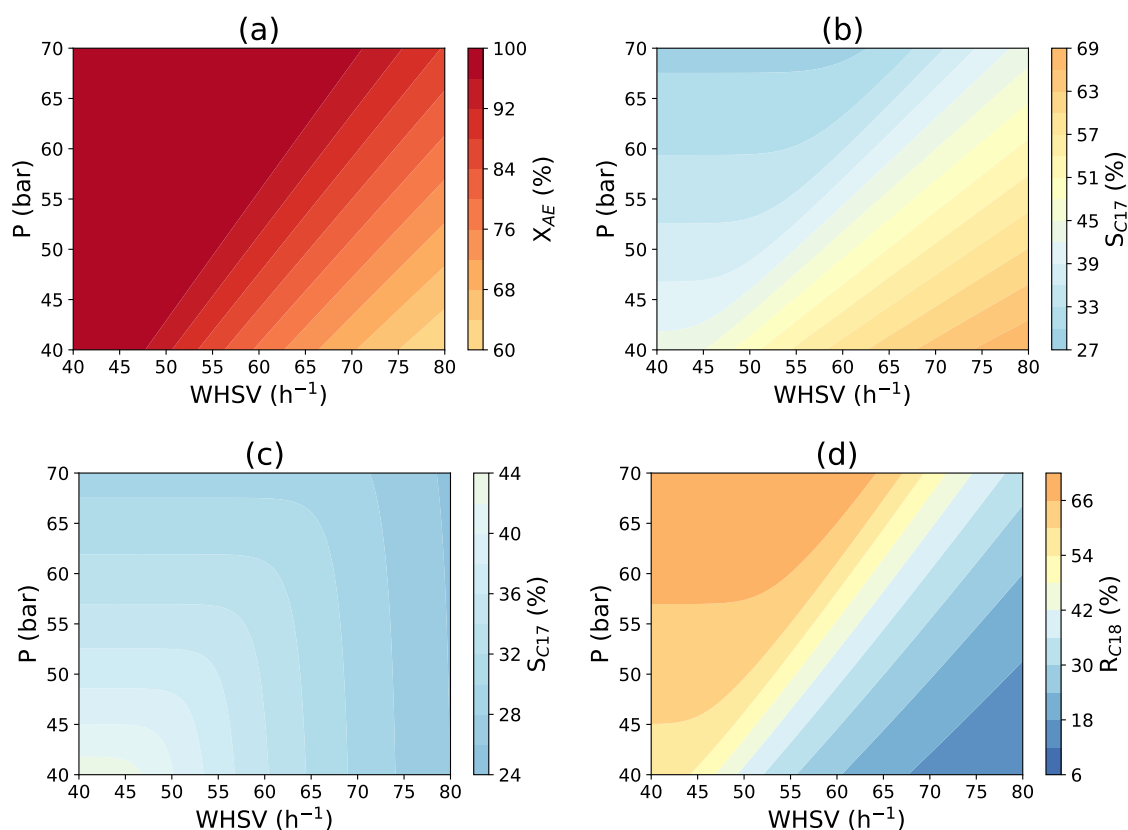


FIGURA 4.10: Efeitos da velocidade espacial horária mássica e da pressão para a concentração de 20% m/m de ácido esteárico em dodecano a P de 55 bar na conversão (a), na seletividade a C<sub>17</sub> (b), no rendimento a C<sub>17</sub> (c) e no rendimento a C<sub>18</sub> (d).

Em suma, os resultados da análise de sensibilidade executada neste trabalho ratificam que baixas velocidades espaciais, altas pressões e altas temperaturas representam as condições operacionais mais favoráveis à conversão completa e ao rendimento total nos produtos de interesse no processo de hidrodessoxigenação de ácido esteárico em catalisador NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, devido ao maior tempo de contato da mistura reacional com o leito catalítico e à maior solubilidade de hidrogênio em fase líquida. Nestas condições, as curvas de contorno mostram que a rota de hidrogenação/desidratação é favorecida devido à maior seletividade à C<sub>18</sub>, o que é preferível visto que nesta rota não há emissão de CO<sub>2</sub> nem perda de carbono na cadeia. Por outro lado, altos valores de velocidade espacial e baixos valores de temperatura favorecem a seletividade à C<sub>17</sub>, além de não promoverem a conversão completa do reagente.

# Capítulo 5

## Conclusões e Sugestões

A fim de avaliar a produção de hidrocarbonetos na faixa do diesel a partir do hidrotreamento de fontes renováveis, a cinética da hidroxidação de ácido esteárico foi investigada com base no modelo fenomenológico baseado no mecanismo de Langmuir-Hinshelwood e nos dados experimentais de Arora *et al.* (2019), obtidos em reator semibatch empregando catalisador de NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, avaliando diferentes temperaturas, pressões e concentrações de ácido esteárico.

As equações de estado de Peng-Robinson e de PSRK foram adotadas para estimar a solubilidade de hidrogênio na mistura reacional, e os resultados foram comparados com dados experimentais extraídos da literatura a fim de avaliar o modelo mais adequado. A equação de Peng-Robinson apresentou melhores resultados, com erro relativo máximo às medidas experimentais de 7,0%, enquanto a equação de PSRK apresentou o desvio relativo mínimo de 17,2%.

No procedimento de estimação de parâmetros, a velocidade específica da reação de conversão do 1-octadecanol em hidrocarbonetos de 17 carbonos apresentou um intervalo de confiança de valores negativos, que não corresponde à natureza do processo, tendo sido então proposta a remoção da reação do modelo. Essa alteração provocou uma perda na qualidade do ajuste do modelo evidenciada pelo valor da função objetivo, porém ainda se mostrou eficiente em descrever os dados experimentais.

Outra modificação proposta foi a remoção do fator de força motriz que representa o equilíbrio químico da reação reversível de conversão do 1-octadecanal em 1-octadecanol. Para o cálculo deste termo é necessária a resolução simultânea da equação de estado, elevando o esforço computacional tanto para o procedimento de estimação de parâmetros quanto para a simulação do processo, sem ganhos substanciais no ajuste do modelo aos dados experimentais.

De modo geral, o modelo de Arora *et al.* (2019) modificado sem o fator  $\beta$  se mostrou capaz de representar os comportamentos experimentais das espécies envolvidas nas reações de hidroxidação do ácido esteárico, principalmente do reagente e dos produtos, podendo ser adotado para projetos de reatores e otimização do processo.

Como sugestão para trabalhos futuros, tem-se a realização de experimentos com réplicas, permitindo uma análise estatística mais aprofundada do modelo a partir do conhecimento dos erros experimentais. As estimações do volume molar da mistura binária  $C_{12} + H_2$  feitas pela equação de estado de Peng-Robinson também poderiam ser comparadas com dados experimentais para avaliar a necessidade de se utilizar algum modelo de translação volumétrica. Por outro lado, seria interessante a obtenção de dados experimentais empregando cargas reais, como óleos e gorduras, para validar a aplicação industrial do modelo. Também poderia ser explorada a ideia de que as espécies são adsorvidas em sítios catalíticos distintos, diferente da simplificação adotada neste e no estudo de Arora *et al.* (2019) de que as reações ocorrem em um único tipo de sítio e que apenas a adsorção de ácido esteárico foi considerada, contribuindo para um melhor entendimento sobre as reações de hidroxidação de ácidos graxos empregando catalisadores convencionais de hidrotreatamento.

# Referências Bibliográficas

ABRAHAM LEE. “Particle swarm optimization (PSO) that supports constraints”. Disponível em <https://github.com/tisimst/pyswarm/>, 2015. Acessado em janeiro de 2021.

ABRAMS, D. S., PRAUSNITZ, J. M. “Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems”, *AIChE Journal*, v. 21, n. 1, pp. 116–128, 1975.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BI-OCOMBUSTÍVEIS. “Mistura de biodiesel ao diesel passa a ser de 13% a partir de hoje (1/3)”. Disponível em [https://www.gov.br/anp/pt-br/canais\\_atendimento/imprensa/noticias-comunicados/mistura-de-biodiesel-ao-diesel-passa-a-ser-de-13-a-partir-de-hoje-1-3](https://www.gov.br/anp/pt-br/canais_atendimento/imprensa/noticias-comunicados/mistura-de-biodiesel-ao-diesel-passa-a-ser-de-13-a-partir-de-hoje-1-3), a. Acessado em junho de 2021.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BI-OCOMBUSTÍVEIS. “Consulta e Audiência Públicas nº 3/2020”. Disponível em <https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/consultas-e-audiencias-publicas/consulta-e-audiencia-publica/2020/consulta-e-audiencia-publicas-no-3-2020>, b. Acessado em junho de 2021.

AMBURSA, M. M., JUAN, J. C., YAHAYA, Y., et al.. “A review on catalytic hydrode-oxygenation of lignin to transportation fuels by using nickel-based catalysts”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 138, pp. 240–255, 2021.

ANAND, M., FAROOQUI, S., KUMAR, R., et al.. “Kinetics, thermodynamics and mechanisms for hydroprocessing of renewable oils”, *Applied Catalysis A: General*, v. 516, pp. 144–152, 2016.

ARORA, P., GRENNFELT, E. L., OLSSON, L., et al.. “Kinetic study of hydrodeoxy-genation of stearic acid as model compound for renewable oils”, *Chemical Engineering Journal*, v. 364, pp. 376–389, 2019.

ARUN, N., SHARMA, R. V., DALAI, A. K. “Green diesel synthesis by hydrodeoxygenation of bio-based feedstocks: Strategies for catalyst design and development”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 48, pp. 240–255, 2015.

AYODELE, O., FAROUK, H. U., MOHAMMED, J., et al.. “Hydrodeoxygenation of oleic acid into n- and iso-paraffin biofuel using zeolite supported fluoro-oxalate modified molybdenum catalyst: Kinetics study”, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 532, pp. 40–49, 2015.

- BAGNATO, G., SANNA, A. “Process and Techno-Economic Analysis for Fuel and Chemical Production by Hydrodeoxygenation of Bio-Oil”, *Catalysts*, v. 9, n. 12, pp. 1021, 2019.
- BALDIRAGHI, F., STANISLAO, M., FARACI, G., et al.. “Chapter 8”. Em: Cavani, F., Centi, Gabriele Perathoner and, S., Trifiró, F. (Eds.), *Sustainable Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, pp. 111–150, 427–438, 2009.
- BELLUSSI, G., CALEMMMA, V., POLLESEL, PAOLO RISPOLI, G. “The Hydrogenation of Vegetable Oil to Jet and Diesel Fuels in a Complex Refining Scenario”. Em: Cavani, F., Albonetti, S., Basile, F., et al. (Eds.), *Chemicals and Fuels from Bio-Based Building Blocks*, Wiley-VCH, pp. 111–150, 2016.
- BEZERGIANNI, S., DIMITRIADIS, A. “Comparison between different types of renewable diesel”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 21, pp. 110—116, 2013.
- BIE, Y., GUTIERREZ, A., VILJAVA, T. R., et al.. “Hydrodeoxygenation of Methyl Heptanoate over Noble Metal Catalysts: Catalyst Screening and Reaction Network”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 52, n. 33, pp. 11544–11551, 2013.
- BODA, L., ONYESTYÁK, G., SOLT, H., et al.. “Catalytic hydroconversion of tricaprylin and caprylic acid as model reaction for biofuel production from triglycerides”, *Applied Catalysis A: General*, v. 374, pp. 158–169, 2010.
- BOYÁS, R. S., ZÁRRAGA, F. T., LOYO, F. D. J. H. “Hydroconversion of Triglycerides into Green Liquid Fuels”. Em: Karamé, I. (Ed.), *Hydrogenation*, IntechOpen, pp. 187–216, 2012.
- COUMANS, A. E., HENSEN, E. J. M. “A model compound (methyl oleate, oleic acid, triolein) study of triglycerides hydrodeoxygenation over alumina-supported NiMo sulfide”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 201, pp. 290–301, 2017.
- CREMONEZ, P. A., TELEKEN, J. G., MEIER, T. W. “Potential of Green Diesel To Complement the Brazilian Energy Production: A Review”, *Energy Fuels*, v. 35, pp. 176–186, 2021.
- DA SILVA, V. T., SOUSA, L. A. “Catalytic Upgrading of Fats and Vegetable Oils for the Production of Fuels”. Em: Triantafyllidis, K. S., Lappas, A. A. L., Stöcker, M. (Eds.), *The Role of Catalysis for the Sustainable Production of Bio-fuels and Bio-chemicals*, Elsevier Science, pp. 67–92, 2013.
- DIAMOND GREEN DIESEL. “America’s Largest Renewable Diesel Plant”. Disponível em <https://www.diamondgreendiesel.com/about-us>. Acessado em junho de 2021.
- DONNIS, B., EGEBERG, R. G., BLOM, P., et al.. “Hydroprocessing of Bio-Oils and Oxygenates to Hydrocarbons. Understanding the Reaction Routes”, *Topics in Catalysis*, v. 52, pp. 229–240, 2009.
- DOUVARTZIDES, S. L., CHARISIOU, N. D., PAPAGERIDIS, K. N., et al.. “Green Diesel: Biomass Feedstocks, Production Technologies, Catalytic Research, Fuel Properties and Performance in Compression Ignition Internal Combustion Engines”, *Energies*, v. 12, n. 5, pp. 809, 2019.

- ELLIOTT, J. R., LIRA, C. T. *Introductory Chemical Engineering Thermodynamics*. 2<sup>a</sup> ed. , Prentice Hall, 2012.
- EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. “Combustíveis renováveis para uso em motores do ciclo Diesel”. Disponível em [https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-467/NT\\_Combustiveis\\_renovaveis\\_em\\_%20motores\\_ciclo\\_Diesel.pdf](https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-467/NT_Combustiveis_renovaveis_em_%20motores_ciclo_Diesel.pdf). Acessado em junho de 2021.
- ENI. “Venice biorefinery: the first refinery to become bio”. Disponível em <https://www.eni.com/en-IT/operations/italy-venice-biorefinery.html>. Acessado em agosto de 2021.
- ERKEY, C., RODDEN, J. B., AKGERMAN, A. “A Correlation for Predicting Diffusion Coefficients in Alkanes”, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 68, pp. 661–665, 1990.
- FERNÁNDEZ, M. B., TONETTO, G. M., CRAPISTE, G., et al.. “Kinetics of the Hydrogenation of Sunflower Oil over Alumina Supported Palladium Catalyst”, *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, v. 5, n. 1, pp. 144–152, 2007.
- FREDENSLUND, A., JONES, R. L., PRAUSNITZ, J. M. “Group-Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Liquid Mixtures”, *AIChE Journal*, v. 21, n. 6, pp. 1086–1099, 1975.
- FREITAS JÚNIOR, A. M. D. *Reações de hidroxigenação aplicadas à produção de biocombustíveis parafínicos de cadeia longa a partir de óleos e gorduras*. Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, 2015.
- GAO, W., ROBINSON, R. L., GASEM, K. A. M. “High-Pressure Solubilities of Hydrogen, Nitrogen, and Carbon Monoxide in Dodecane from 344 to 410 K at Pressures to 13.2 MPa”, *J. Chem. Eng. Data*, v. 44, n. 1, pp. 130–132, 1999.
- GOSSELINK, R. W., HOLLAK, S. A. W., CHANG, S.-W., et al.. “Reaction Pathways for the Deoxygenation of Vegetable Oils and Related Model Compounds”, *ChemSusChem*, v. 6, n. 9, pp. 1576–1594, 2013.
- GUO, J.-H., XU, G.-Y., SHEND, F., et al.. “Catalytic conversion of Jatropha oil to alkanes under mild conditions with a Ru/La(OH)<sub>3</sub> catalyst”, *Green Chemistry*, v. 17, n. 5, pp. 2888–2895, 2015.
- HACHEMI, I., KUMAR, N., ARVELA, P. M., et al.. “Sulfur-free Ni catalyst for production of green diesel by hydrodeoxygenation”, *Journal of Catalysis*, v. 347, pp. 205–221, 2017.
- HANCSÓK, J., KASZA, T., KOVÁCS, S., et al.. “Production of bioparaffins by the catalytic hydrogenation of natural triglycerides”, *Journal of Cleaner Production*, v. 34, pp. 76–81, 2012.
- HICHRI, H. H., ACCARY, A. AND PUAUX, J. P., ANDRIEU, J. “Gas-Liquid Mass-Transfer Coefficients in a Slurry Batch Reactor Equipped with a Self-Gas-Inducing Agitator”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 31, pp. 1864–1867, 1992.

HILL, JR., C. G., ROOT, T. W. “Chapter 6”. Em: *Introduction to Chemical Engineering Kinetics and Reactor Design*, Wiley-VCH, pp. 152–188, 2014.

HOLDERBAUM, T., GMEHLING, J. “PSRK: A Group Contribution Equation of State Based on UNIFAC”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 70, pp. 251–265, 1991.

HORSTMANN, S., JABŁONIEC, A., KRAFCZYK, J., et al.. “PSRK group contribution equation of state: comprehensive revision and extension IV, including critical constants and  $\alpha$ -function parameters for 1000 components”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 227, pp. 157–164, 2005.

JENIŠTOVÁ, K., HACHEMI, I., ARVELA, P. M., et al.. “Hydrodeoxygenation of stearic acid and tall oil fatty acids over Ni-alumina catalysts: Influence of reaction parameters and kinetic modelling”, *Chemical Engineering Journal*, v. 316, pp. 401–409, 2017.

JOBACK, K. G., REID, R. “Estimation of Pure-Component Properties from Group-Contributions”, *Chemical Engineering Communications*, v. 57, pp. 233–243, 1987.

KANDEL, K., ANDEREGG, J. W., NELSON, N. C., et al.. “Supported iron nanoparticles for the hydrodeoxygenation of microalgal oil to green diesel”, *Journal of Catalysis*, v. 314, pp. 142–148, 2012.

KOLLER, T. M., KLEIN, T., GIRAUDET, C., et al.. “Liquid Viscosity and Surface Tension of n-Dodecane, n-Octacosane, Their Mixtures, and a Wax between 323 and 573 K by Surface Light Scattering”, *J. Chem. Eng. Data*, v. 62, pp. 3319–3333, 2017.

KUBIČKA, D., TUKAČ, V. “Hydrotreating of Triglyceride- Based Feedstocks in Refineries”. Em: Murzin, D. Y. (Ed.), *Chemical Engineering for Renewables Conversion*, Academic Press, pp. 111–150, 141–194, 2013.

KUMAR, P., YENUMALA, S. R., MAITY, S. K., et al.. “Kinetics of hydrodeoxygenation of stearic acid using supported nickelcatalysts: Effects of supports”, *Applied Catalysis A: General*, v. 471, pp. 28–38, 2014.

MA, F., HANNA, M. A. “Biodiesel production: a review”, *Bioresource Technology*, v. 70, pp. 1–15, 1999.

NELDER, J. A., MEAD, R. “A simplex method for function minimization”, *The Computer Journal*, v. 7, pp. 308–313, 1965.

NESTE OIL. “Waste and residues”. Disponível em <https://www.neste.com/products/all-products/raw-materials/waste-and-residues>. Acessado em junho de 2021.

ORGANIZAÇÃO DOS PAÍSES EXPORTADORES DE PETRÓLEO. “World Oil Outlook 2045”. Disponível em <https://woo.opec.org/>. Acessado em junho de 2021.

PEREGO, C., RICCI, M. “Diesel fuel from biomass”, *Catal. Sci. Technol.*, v. 2, pp. 1776–1786, 2012.

PETROBRAS. “Concluimos testes para produção de diesel renovável”. Disponível em <https://petrobras.com.br/fatos-e-dados/concluimos-testes-para-producao-de-diesel-renovavel.htm>. Acessado em junho de 2021.



- PIMENTA, J. L. C. W., CAMARGO, M. D. O., DUARTE, R. B., et al.. “A novel kinetic model applied to heterogeneous fatty acid deoxygenation”, *Chemical Engineering Science*, v. 230, pp. 116192, 2021.
- PINHO, D. M. M., SUAREZ, P. A. Z. “Do Óleo de Amendoim ao Biodiesel - Histórico e Política Brasileira para o Uso Energético de Óleos e Gorduras”, *Rev. Virtual Quim.*, v. 9, n. 1, pp. 39–51, 2017.
- POLING, B. E., PRAUSNITZ, J. M., O’CONNELL, J. P. *The Properties of Gases and Liquids*. 5<sup>a</sup> ed. , McGraw-Hill, 2001.
- PRIVAT, R., JAUBERT, J.-N. “Thermodynamic Models for the Prediction of Petroleum-Fluid Phase Behaviour”. Em: Abdel-Raouf, M. E.-S. (Ed.), *Crude Oil Emulsions: Composition, Stability and Characterization*, IntechOpen, pp. 71–106, 2012.
- PÉNELOUX, A., RAUZY, E., FRÉZE, R. “A Consistent Correction For Redlich-Kwong-Soave Volumes”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 8, pp. 7–23, 1982.
- SCHWAAB, M. *Desenvolvimento e implementação de novas técnicas de estimação de parâmetros e planejamento sequencial de experimentos*. Tese de Doutorado, PEQ/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2007.
- SCHWAAB, M., PINTO, J. C. *Análise de Dados Experimentais I*, v. 1. 1<sup>a</sup> ed. Rio de Janeiro, E-Papers, 2007.
- SMITH, J. M., VAN NESS, H. C., ABBOTT, M. M. *Introdução A Termodinâmica Da Engenharia Química*. LTC, 2007.
- SNÅRE, M., KUBIČKOVÁ, I., MÄKI-ARVELA, P., et al.. “Heterogeneous Catalytic Deoxygenation of Stearic Acid for Production of Biodiesel”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 45, n. 16, pp. 5708—5715, 2006.
- SNÅRE, M., KUBIČKOVÁ, I., MÄKI-ARVELA, P., et al.. “Production of diesel fuel from renewable feeds: Kinetics of ethyl stearate decarboxylation”, *Chemical Engineering Journal*, v. 134, n. 1–3, pp. 29–34, 2007.
- SOUZA, M. S. D. *Modelagem cinética da hidrodessorigenação do ácido oleico empregando carbeto de molibdênio suportado em alumina*. Dissertação de Mestrado, UFRJ/COPPE, 2019.
- TIRADO, A. T., ANCHEYTA, J., TREJO, F. “Kinetic and Reactor Modeling of Catalytic Hydrotreatment of Vegetable Oils”, *Energy Fuels*, v. 32, pp. 7245–7261, 2018.
- TOBA, M., ABE, Y., KURAMOCHI, H., et al.. “Hydrodeoxygenation of waste vegetable oil over sulfide catalysts”, *Catalysis Today*, v. 164, n. 1, pp. 533–537, 2011.
- TOTAL ENERGIES. “Total adopts a new Climate Ambition to Get to Net Zero by 2050”. Disponível em <https://www.totalenergies.com/media/news/total-adopts-new-climate-ambition-get-net-zero-2050>. Acessado em junho de 2021.
- TOTAL ENERGIES. “La Mède: A Multipurpose Facility for the Energies of Tomorrow”. Disponível em <https://www.totalenergies.com/energy-expertise/projects/bioenergies/la-mede-a-forward-looking-facility>. Acessado em junho de 2021.

TURPEINEN, E.-M., SAPEI, E., UUSI-KYYNY, P., et al.. “Finding a suitable thermodynamic model and phase equilibria for hydrodeoxygenation reactions of methyl heptanoate”, *Fuel*, v. 90, pp. 3315–3322, 2011.

VIGNESH, P., KUMAR, A. R. P., GANESH, N. S., et al.. “Biodiesel and green diesel generation: an overview”, *Oil & Gas Science and Technology*, v. 76, n. 6, 2021.

WEBPLOTDIGITIZER. Disponível em <https://automeris.io/WebPlotDigitizer/>. Acessado em janeiro de 2021.

YANG, Y., OCHOA-HERNÁNDEZ, C., PIZARRO, P., et al.. “Influence of the Ni/P ratio and metal loading on the performance of Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>/SBA-15 catalysts for the hydrodeoxygenation of methyl oleate”, *Fuel*, v. 144, pp. 60–70, 2015.

YENUMALA, S. R., MAITY, S. K., SHEE, D. “Reaction mechanism and kinetic modeling for the hydrodeoxygenation of triglycerides over alumina supported nickel catalyst”, *Reac Kinet Mech Cat*, v. 120, pp. 109–128, 2017.

ZHANG, H., LIN, H., WANG, W., et al.. “Hydroprocessing of waste cooking oil over a dispersed nano catalyst: Kinetics study and temperature effect”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 150–151, pp. 238–248, 2014.

ZHOU, L., LAWAL, A. “Kinetic study of hydrodeoxygenation of palmitic acid as a model compound for microalgae oil over Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>”, *Applied Catalysis A: General*, v. 532, pp. 40–49, 2017.

# Apêndice A

## Dados extraídos da literatura

### A.1 Síntese e caracterização do catalisador

O catalisador de NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi sintetizado por Arora *et al.* (2019) pelo método de impregnação ao ponto úmido a partir das soluções aquosas de (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O e de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, seguida da calcinação utilizando ar a 450 °C com rampa de 10 °C min<sup>-1</sup> por 2 h. A Tabela A.1 apresenta as propriedades do suporte e do catalisador sintetizado, caracterizados pelos métodos de combustão, de adsorção de nitrogênio e de espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).

TABELA A.1: Propriedades e composições do suporte e do catalisador empregados por Arora *et al.* (2019).

	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Área específica* (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	199	145,4
Volume de poros (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	0,48	0,32
Tamanho médio de poros (Å)	9,76	89,1
Carbono (% m/m)	< 0,1	< 0,1
Hidrogênio (% m/m)	< 0,1	0,8
Enxofre (% m/m)	< 0,1	0,2
Nitrogênio (% m/m)	< 0,1	< 0,1
Ni (% m/m)	< 0,1	4,4
Mo (% m/m)	< 0,1	14,2

\*Método BET

## A.2 Resultados dos experimentos e das simulações

O progresso da reação foi acompanhado pela retirada de amostras ao longo do tempo, que foram analisadas em um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas. A seguir apresentam-se as variações da composição molar da mistura durante os experimentos comparando os pontos experimentais e as curvas de simulação obtidos por Arora *et al.* (2019), bem como as tabelas contendo os dados medidos ao longo das reações extraídos dos gráficos usando a ferramenta *WebPlotDigitizer* 4.4.

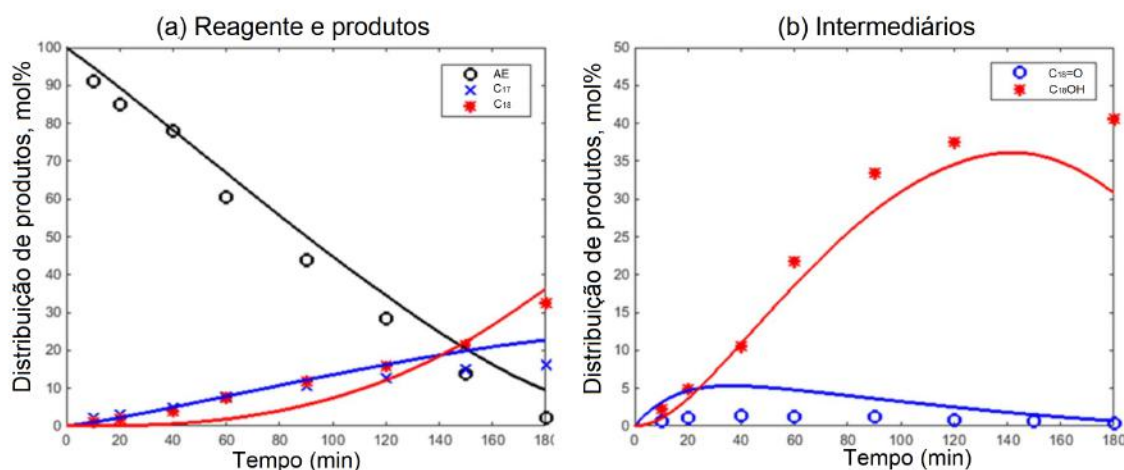


FIGURA A.1: Dados experimentais e simulação do experimento a 275 °C e 50 bar com 5% m/m de ácido esteárico em dodecano publicado por Arora *et al.* (2019).

TABELA A.2: Composição molar medida ao longo do experimento a 275°C e 50 bar com 5% m/m de ácido esteárico em dodecano, empregando 0,4 g de catalisador NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Tempo (min)	AE (%)	C <sub>18</sub> =O (%)	C <sub>18</sub> OH (%)	C <sub>17</sub> (%)	C <sub>18</sub> (%)
10	91,07	0,55	2,18	1,86	1,12
20	84,99	0,98	4,84	2,73	1,61
40	77,92	1,32	10,45	4,59	3,72
60	60,42	1,16	21,70	7,44	7,32
90	43,80	1,17	33,40	10,55	11,54
120	28,29	0,74	37,48	12,53	15,63
150	13,52	0,59	43,36	14,89	21,34
180	1,99	0,33	40,54	16,01	32,38

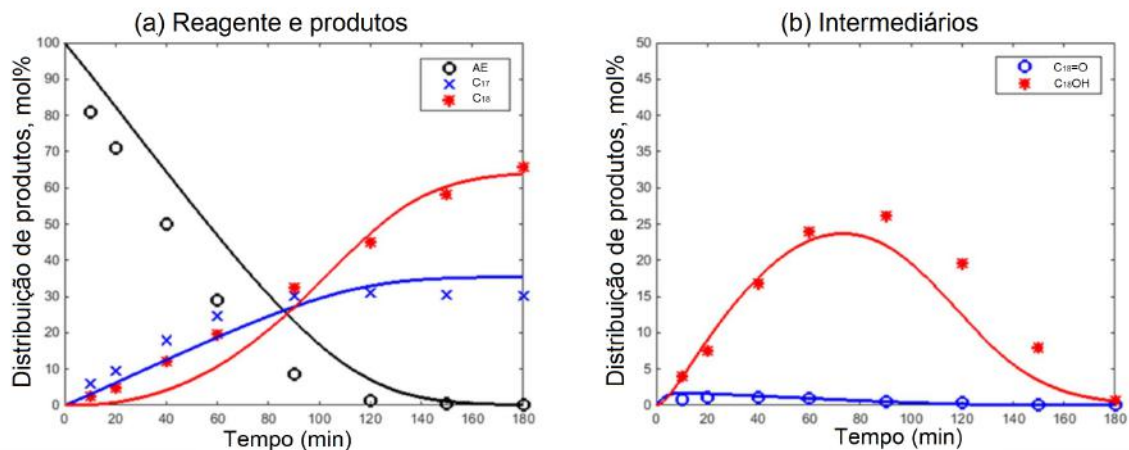


FIGURA A.2: Dados experimentais e simulação do experimento a 300 °C e 50 bar com 5% m/m de ácido esteárico em dodecano publicado por Arora *et al.* (2019).

TABELA A.3: Composição molar medida ao longo do experimento a 300°C e 50 bar com 5% m/m de ácido esteárico em dodecano, empregando 0,4 g de catalisador NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Tempo (min)	AE (%)	C <sub>18</sub> =O (%)	C <sub>18</sub> OH (%)	C <sub>17</sub> (%)	C <sub>18</sub> (%)
10	80,83	0,75	3,95	5,71	1,95
20	70,89	1,03	7,45	9,24	4,50
40	49,91	1,03	16,78	17,75	11,80
60	28,80	0,92	24,00	24,56	19,34
90	8,31	0,46	26,12	30,04	32,34
120	1,06	0,29	19,53	30,91	44,86
150	0,34	0,06	7,90	30,32	58,11
180	0,36	0,11	0,57	30,10	65,90

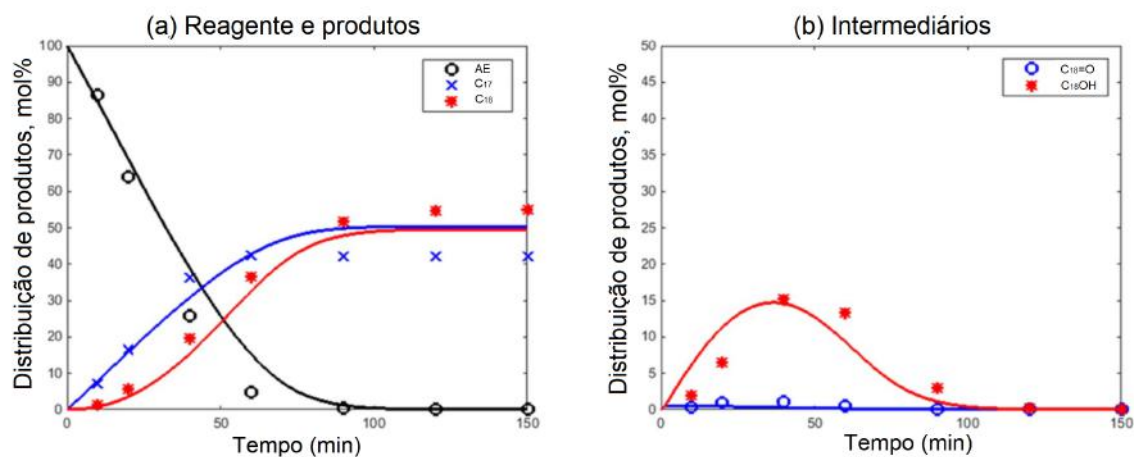


FIGURA A.3: Dados experimentais e simulação do experimento a 325 °C e 50 bar com 5% m/m de ácido esteárico em dodecano publicado por Arora *et al.* (2019).

TABELA A.4: Composição molar medida ao longo do experimento a 325°C e 50 bar com 5% m/m de ácido esteárico em dodecano, empregando 0,4 g de catalisador NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Tempo (min)	AE (%)	C <sub>18</sub> =O (%)	C <sub>18</sub> OH (%)	C <sub>17</sub> (%)	C <sub>18</sub> (%)
10	86,54	0,23	1,88	6,96	1,04
20	64,04	0,92	6,44	16,36	5,56
40	25,64	0,98	15,20	36,19	19,49
60	4,64	0,478	13,28	42,46	36,43
90	0,35	0,09	2,94	42,00	51,62
120	0,00	0,10	0,16	42,11	54,64
150	0,00	0,11	0,06	42,11	54,99

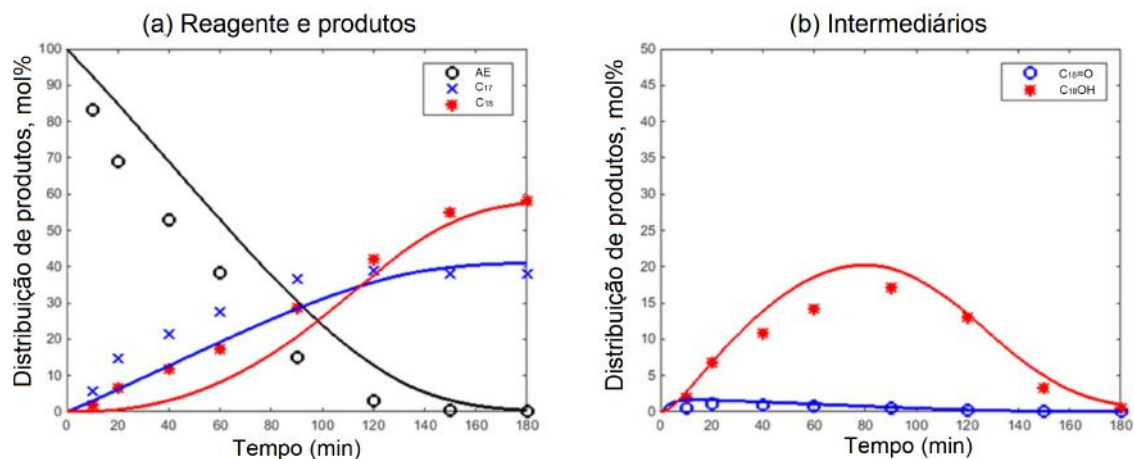


FIGURA A.4: Dados experimentais e simulação do experimento a 300 °C e 40 bar com 5% m/m de ácido esteárico em dodecano publicado por Arora *et al.* (2019).

TABELA A.5: Composição molar medida ao longo do experimento a 300°C e 40 bar com 5% m/m de ácido esteárico em dodecano, empregando 0,4 g de catalisador NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Tempo (min)	AE (%)	C <sub>18</sub> =O (%)	C <sub>18</sub> OH (%)	C <sub>17</sub> (%)	C <sub>18</sub> (%)
10	83,30	0,44	2,02	5,55	1,68
20	68,90	1,09	6,83	14,60	6,62
40	52,91	0,93	10,82	21,35	11,55
60	38,25	0,76	14,15	27,49	17,21
90	14,87	0,49	17,10	36,52	28,54
120	2,74	0,22	13,01	38,77	41,80
150	0,28	0,05	3,28	37,77	54,82
180	0,12	0,05	0,49	37,73	57,92

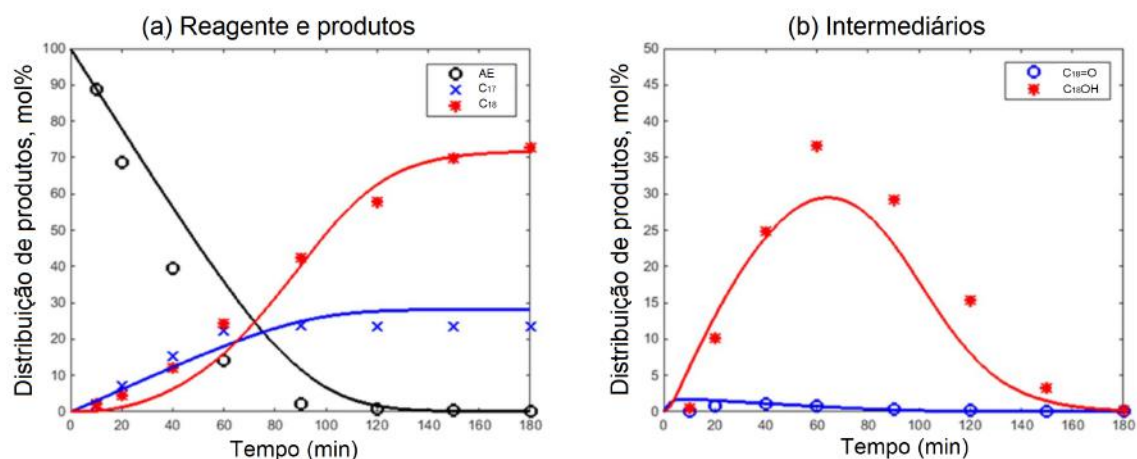


FIGURA A.5: Dados experimentais e simulação do experimento a 300 °C e 70 bar com 5% m/m de ácido esteárico em dodecano publicado por Arora *et al.* (2019).

TABELA A.6: Composição molar medida ao longo do experimento a 300°C e 70 bar com 5% m/m de ácido esteárico em dodecano, empregando 0,4 g de catalisador NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Tempo (min)	AE (%)	C <sub>18</sub> =O (%)	C <sub>18</sub> OH (%)	C <sub>17</sub> (%)	C <sub>18</sub> (%)
10	88,80	0,11	0,44	1,96	1,96
20	68,62	0,76	10,10	7,00	4,54
40	39,46	1,04	24,80	15,22	12,03
60	14,10	0,72	36,68	22,22	24,31
90	2,15	0,35	29,24	23,68	42,37
120	0,66	0,19	15,37	23,41	57,72
150	0,39	0,05	3,28	23,39	69,76
180	0,12	0,11	0,22	23,37	72,69



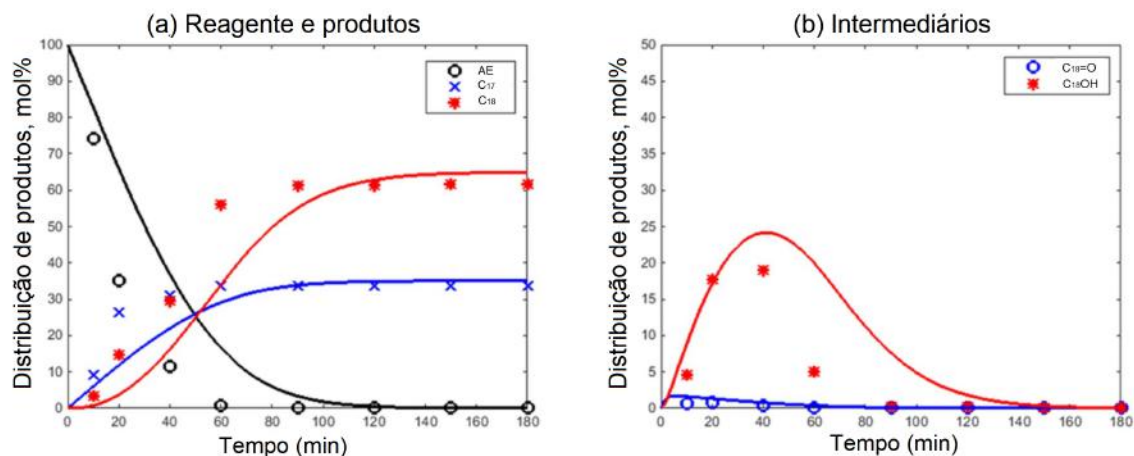


FIGURA A.6: Dados experimentais e simulação do experimento a 300 °C e 50 bar com 2% m/m de ácido esteárico em dodecano publicado por Arora *et al.* (2019).

TABELA A.7: Composição molar medida ao longo do experimento a 300°C e 50 bar com 2% m/m de ácido esteárico em dodecano, empregando 0,4 g de catalisador NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Tempo (min)	AE (%)	C <sub>18</sub> =O (%)	C <sub>18</sub> OH (%)	C <sub>17</sub> (%)	C <sub>18</sub> (%)
10	74,21	0,64	4,57	8,91	3,09
20	34,94	0,75	17,68	26,27	14,51
40	11,21	0,31	18,91	30,85	29,25
60	0,50	0,04	4,99	33,60	55,97
90	0,17	0,03	0,18	33,62	61,36
120	0,19	0,07	0,18	33,52	61,26
150	0,10	0,01	0,07	33,66	61,74
180	0,00	0,00	0,05	33,56	61,76

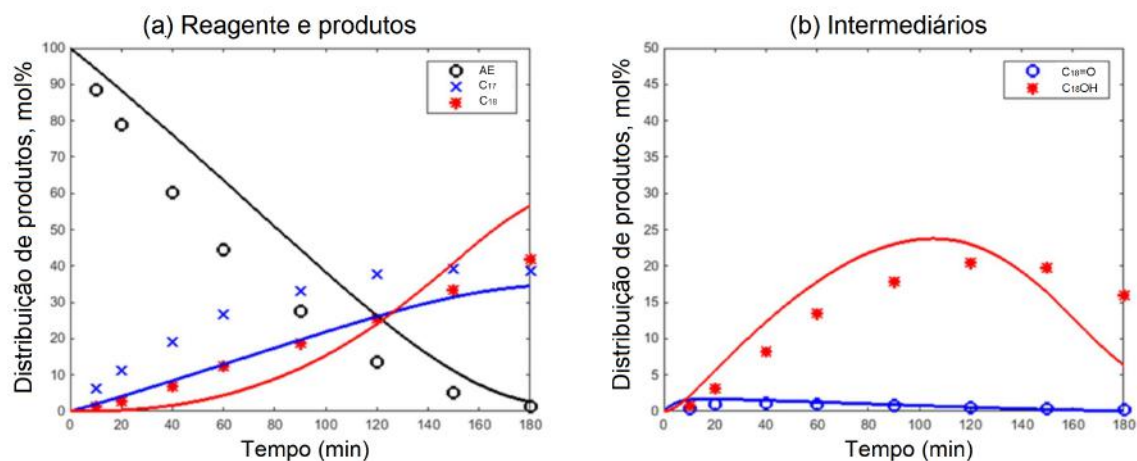


FIGURA A.7: Dados experimentais e simulação do experimento a 300 °C e 50 bar com 8% m/m de ácido esteárico em dodecano publicado por Arora *et al.* (2019).

TABELA A.8: Composição molar medida ao longo do experimento a 300°C e 50 bar com 8% m/m de ácido esteárico em dodecano, empregando 0,4 g de catalisador NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Tempo (min)	AE (%)	C <sub>18</sub> =O (%)	C <sub>18</sub> OH (%)	C <sub>17</sub> (%)	C <sub>18</sub> (%)
10	88,60	0,43	0,81	6,33	1,38
20	78,90	1,02	3,14	11,28	2,87
40	60,23	1,12	8,25	19,21	6,89
60	44,55	0,94	13,46	26,81	12,40
90	27,59	0,76	17,80	33,24	18,61
120	13,52	0,47	20,38	37,83	25,27
150	5,09	0,34	19,71	39,19	33,43
180	1,27	0,16	15,89	38,71	41,94

# Apêndice B

## Resultados complementares

### B.1 Valores estimados pelo modelo

As Tabelas B.1-B.7 apresentam os valores de composição molar da mistura reacional ao longo das simulações calculados neste trabalho usando o modelo modificado sem o fator de força motriz  $\beta$ .

TABELA B.1: Composição molar calculada pelo modelo para o processo a 275°C e 50 bar com 5% m/m de ácido esteárico em dodecano, empregando 0,4 g de catalisador NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Tempo (min)	AE (%)	C <sub>18</sub> =O (%)	C <sub>18</sub> OH (%)	C <sub>17</sub> (%)	C <sub>18</sub> (%)
10	93,48	1,32	3,33	1,84	0,03
20	87,02	1,27	7,86	3,66	0,19
40	74,36	1,09	16,40	7,24	0,91
60	62,11	0,91	24,00	10,69	2,28
90	44,75	0,65	33,16	15,60	5,85
120	29,15	0,43	38,73	20,00	11,70
150	16,28	0,24	39,51	23,63	20,34
180	7,29	0,11	34,81	26,17	31,63

APÊNDICE B. RESULTADOS COMPLEMENTARES

TABELA B.2: Composição molar calculada pelo modelo para o processo a 300°C e 50 bar com 5% m/m de ácido esteárico em dodecano, empregando 0,4 g de catalisador NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Tempo (min)	AE (%)	C <sub>18</sub> =O (%)	C <sub>18</sub> OH (%)	C <sub>17</sub> (%)	C <sub>18</sub> (%)
10	88,90	1,17	5,42	4,28	0,23
20	78,05	1,03	11,35	8,46	1,12
40	57,27	0,76	20,33	16,48	5,18
60	38,27	0,51	24,79	23,79	12,64
90	15,49	0,20	21,63	32,57	30,10
120	3,55	0,05	10,45	37,17	48,78
150	0,51	0,01	2,96	38,35	58,17
180	0,06	0,00	0,66	38,52	60,75

TABELA B.3: Composição molar calculada pelo modelo para o processo a 325°C e 50 bar com 5% m/m de ácido esteárico em dodecano, empregando 0,4 g de catalisador NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Tempo (min)	AE (%)	C <sub>18</sub> =O (%)	C <sub>18</sub> OH (%)	C <sub>17</sub> (%)	C <sub>18</sub> (%)
10	81,37	0,98	7,35	9,16	1,14
20	63,60	0,77	12,65	17,89	5,09
40	32,10	0,39	13,93	33,37	20,20
60	10,27	0,12	6,93	44,11	38,57
90	0,62	0,01	0,56	48,85	49,96
120	0,02	0,00	0,023	49,14	50,81
150	0,00	0,00	0,00	49,15	50,85

TABELA B.4: Composição molar calculada pelo modelo para o processo a 300°C e 40 bar com 5% m/m de ácido esteárico em dodecano, empregando 0,4 g de catalisador NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Tempo (min)	AE (%)	C <sub>18</sub> =O (%)	C <sub>18</sub> OH (%)	C <sub>17</sub> (%)	C <sub>18</sub> (%)
10	90,60	1,18	3,80	4,27	0,15
20	81,38	1,08	8,32	8,46	0,77
40	63,55	0,84	15,42	16,55	3,63
60	46,86	0,62	19,62	24,13	8,77
90	25,09	0,33	19,78	34,02	20,78
120	9,69	0,13	13,34	41,01	35,83
150	2,46	0,03	5,62	44,29	47,60
180	0,48	0,01	1,65	45,19	52,67

TABELA B.5: Composição molar calculada pelo modelo para o processo a 300°C e 70 bar com 5% m/m de ácido esteárico em dodecano, empregando 0,4 g de catalisador NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Tempo (min)	AE (%)	C <sub>18</sub> =O (%)	C <sub>18</sub> OH (%)	C <sub>17</sub> (%)	C <sub>18</sub> (%)
10	85,21	1,12	8,96	4,30	0,41
20	70,87	0,93	17,81	8,46	1,92
40	44,11	0,58	30,00	16,24	9,08
60	21,66	0,29	32,36	22,76	22,94
90	3,23	0,04	16,85	28,11	51,76
120	0,21	0,00	3,94	28,99	66,86
150	0,01	0,00	0,72	29,05	70,22
180	0,00	0,00	0,13	29,05	70,82

TABELA B.6: Composição molar calculada pelo modelo para o processo a 300°C e 50 bar com 2% m/m de ácido esteárico em dodecano, empregando 0,4 g de catalisador NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Tempo (min)	AE (%)	C <sub>18</sub> =O (%)	C <sub>18</sub> OH (%)	C <sub>17</sub> (%)	C <sub>18</sub> (%)
10	76,20	1,01	12,87	8,60	1,32
20	54,90	0,72	22,28	16,29	5,80
40	22,60	0,29	26,05	27,97	23,09
60	6,45	0,08	16,33	33,80	43,33
90	0,65	0,01	4,22	35,89	59,23
120	0,06	0,01	0,81	36,11	63,02
150	0,01	0,00	0,14	36,17	63,73
180	0,00	0,00	0,02	36,13	63,84

TABELA B.7: Composição molar calculada pelo modelo para o processo a 300°C e 50 bar com 8% m/m de ácido esteárico em dodecano, empregando 0,4 g de catalisador NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Tempo (min)	AE (%)	C <sub>18</sub> =O (%)	C <sub>18</sub> OH (%)	C <sub>17</sub> (%)	C <sub>18</sub> (%)
10	92,31	1,20	3,54	2,86	0,09
20	84,69	1,12	8,01	5,70	0,48
40	69,69	0,92	15,79	11,29	2,32
60	55,12	0,73	21,66	16,71	5,77
90	34,54	0,46	25,98	24,38	14,64
120	16,75	0,22	23,26	31,01	28,76
150	4,77	0,06	13,22	35,47	46,48
180	0,66	0,01	3,91	37,00	58,42

## B.2 Matriz de correlação paramétrica

A matriz de correlação paramétrica entre os parâmetros estimados para o modelo modificado sem o fator  $\beta$  está apresentada na Tabela B.8.

TABELA B.8: Matriz de correlação paramétrica do modelo modificado sem o fator  $\beta$ .

	$\mathbf{k}_{ref,1}$	$\mathbf{E}_1$	$\mathbf{k}_{ref,2}$	$\mathbf{E}_2$	$\mathbf{k}_{ref,3}$	$\mathbf{E}_3$	$\mathbf{k}_{ref,5}$	$\mathbf{E}_5$	$\mathbf{K}_{AE}$
$\mathbf{k}_{ref,1}$	1	0,0008	0,0033	-0,0020	-0,0039	-0,0011	-0,0005	0,0004	0,0015
$\mathbf{E}_1$	0,0008	1	0,0135	0,0239	-0,0222	0,0344	-0,1375	-0,0734	-0,1988
$\mathbf{k}_{ref,2}$	0,0033	0,0135	1	-0,2615	0,0225	0,0033	0,0147	0,0874	0,5112
$\mathbf{E}_2$	-0,0020	0,0239	-0,2615	1	-0,0110	-0,0232	-0,0181	-0,3232	-0,1440
$\mathbf{k}_{ref,3}$	-0,0039	-0,0222	0,0225	-0,0110	1	0,3683	0,0211	-0,0073	0,0862
$\mathbf{E}_3$	-0,0011	0,0344	0,0033	-0,0232	0,3683	1	-0,0168	-0,0182	-0,0016
$\mathbf{k}_{ref,5}$	-0,0005	-0,1375	0,0147	-0,0181	0,0211	-0,0168	1	0,1627	0,5013
$\mathbf{E}_4$	0,0004	-0,0734	0,0874	-0,3232	-0,0073	-0,0182	0,1627	1	0,0787
$\mathbf{K}_{AE}$	0,0015	-0,1988	0,5112	-0,1440	0,0862	-0,0016	0,5013	0,0787	1

# Apêndice C

## Códigos

Os códigos desenvolvidos em Python no presente trabalho para a previsão da composição da fase líquida e para o procedimento de estimação de parâmetros estão disponibilizados neste apêndice. A execução correta do procedimento de estimação requer que os arquivos estejam organizados como ilustrado na Figura C.1.

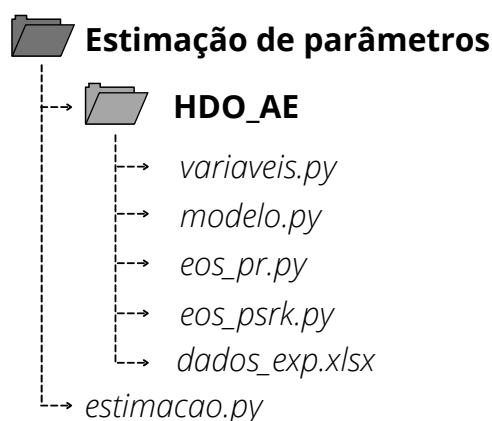


FIGURA C.1: Organização dos arquivos para a execução da rotina de estimação de parâmetros.

No arquivo *variaveis.py* são declarados o número de experimentos, o número de variáveis de entrada, o número de variáveis de saída, o número de parâmetros e o grau de confiança adotado, como apresentado a seguir:

```
1 NEXP = 55 #Numero de experimentos
2 NVENT = 8 #Numero de variaveis de entrada
3 NVSAI = 5 #Numero de variaveis de saida
4 NPAR = 11 #Numero de parametros
5 ALPHA = 0.95 #Grau de confianca
6 IMOD = 0 #Indice discriminatorio do modelo caso haja mais de um
```

No arquivo *dados\_exp.xlsx* estão alocados os dados experimentais de cada componente da mistura e as variáveis de entrada do modelo, que são o tempo de reação, a temperatura, a pressão, o volume da mistura, a massa de catalisador e as quantidades em mols de ácido esteárico iniciais, de dodecano, de hidrogênio.



## C.1 Equação de estado de Peng-Robinson

Arquivo eos\_pr.py

```

1 import numpy as np
2 from scipy.constants import R as _R
3 from numba import njit
4
5 # Constantes da equacao de PR
6 epsilon = 1.0 - np.sqrt(2.)
7 sigma   = 1.0 + np.sqrt(2.)
8
9 # Numero de componentes na mistura
10 ncomp = 7
11
12 # Propriedades criticas (Tc em K e Pc em Pa)
13 #           i=1    i=2    i=3    i=4    i=5    i=6    i=7
14 #           nC12   H2     SA    C18=0  C18=0H  C17    C18
15 Tc=np.array([ 658.8, 33.2 , 822.0, 824.4, 790.0, 735.9, 747.7 ])
16 Pc=np.array([ 1.81, 1.30 , 1.43, 1.21, 1.44 , 1.34 , 1.29  ])*1e6
17 ac=np.array([ 0.562, -0.22, 0.98 , 0.895, 0.866, 0.756, 0.809 ])
18
19 # Parametros de interacao binarios
20 #           i=1    i=2    i=3    i=4    i=5    i=6    i=7
21 k = np.array([[ 0 , 0.356 , 0 , 0 , 0 , 0 , 0 ], #i=1
22               [ 0.356 , 0 , 0 , 0 , 0 , 0 , 0 ], #i=2
23               [ 0 , 0 , 0 , 0 , 0 , 0 , 0 ], #i=3
24               [ 0 , 0 , 0 , 0 , 0 , 0 , 0 ], #i=4
25               [ 0 , 0 , 0 , 0 , 0 , 0 , 0 ], #i=5
26               [ 0 , 0 , 0 , 0 , 0 , 0 , 0 ], #i=6
27               [ 0 , 0 , 0 , 0 , 0 , 0 , 0 ]]) #i=7
28
29 kPR = np.zeros(ncomp)
30 ac = np.zeros(ncomp)
31 bc = np.zeros(ncomp)
32
33 # Parametros puros
34 for i in range(ncomp):
35     ac[i] = 0.45724*(_R**2)*((Tc[i])**2)/(Pc[i])
36     bc[i] = 0.07780*_R*(Tc[i])/(Pc[i])
37     kPR[i] = 0.37464 + 1.54226*ac[i]-0.26992*(ac[i])**2
38
39 # Calculo da pressao
40 @njit
41 def Pressure(x,T,V):
42     bm = _f_bmix(x)
43     Aalpham,Aalpha = _f_Aalphamix(T,x)

```

```

44     P = (_R*T)/(V-bm) - Aalphan/(V**2 + 2*bm*V - bm**2)
45     return P
46
47 # Calculo do parametro a de componente puro
48 @njit
49 def _f_Aalpha(T,x):
50     alpha = np.zeros(ncomp)
51     Aalpha = np.zeros(ncomp)
52
53     for i in range(ncomp):
54         alpha[i] = (1. + kPR[i]*(1.-np.sqrt(T/Tc[i])))**2
55         Aalpha[i] = ac[i]*alpha[i]
56
57     return Aalpha
58
59 # Calculo do parametro b de mistura
60 @njit
61 def _f_bmix(x):
62     bm = np.sum(x*bc)
63
64     return bm
65
66 # Calculo do parametro a de mistura
67 @njit
68 def _f_Aalphamix(T,x):
69     Aalpha = _f_Aalpha(T,x)
70
71     Aalphan = 0.
72     for i in range(ncomp):
73
74         for j in range(ncomp):
75             Aalphan += x[i]*x[j]*np.sqrt(Aalpha[i]*Aalpha[j])*(1.-k[i,j]
76 ])
77
78     return Aalphan, Aalpha
79 @njit
80 def _f_dbdn(x):
81     bm = _f_bmix(x)
82
83     dbdn = np.zeros(ncomp)
84     for i in range(ncomp):
85         dbdn[i] = bc[i]
86
87     return dbdn, bm
88
89 # Calculo do parametro cruzado

```

```

90 @njit
91 def _f_dAalphadn(T,x):
92     Aalpham, Aalpha = _f_Aalphamix(T,x)
93     dAalphadn = np.zeros(ncomp)
94
95     sum1 = 0.
96     for i in range(ncomp):
97         sum1 = 0.
98
99         for j in range(ncomp):
100             sum1 += x[j]*np.sqrt(Aalpha[j])*(1.-k[i,j])
101
102             dAalphadn[i] = np.sqrt(Aalpha[i])*sum1
103
104     return dAalphadn, Aalpham
105
106 # Calculo do volume - resolucao da equacao cubica
107 @njit
108 def Volume(x,T,P):
109     bm          = _f_bmix(x)
110     Aalpham, _  = _f_Aalphamix(T,x)
111
112     # Coeficientes da eq. cubica
113     c3 = 1. #termo de V3
114     c2 = bm - _R*T/P #termo de V2
115     c1 = Aalpham/P - 3.*(bm**2) - 2.*bm*_R*T/P #termo de V
116     c0 = (_R*T*bm**2)/P + bm**3 - Aalpham*bm/P #termo independente
117
118     list_coefs = np.array([c3+0j,c2+0j,c1+0j,c0+0j])
119
120     Vs = np.roots(list_coefs)
121
122     imagtol=1e-9
123     condition = (np.abs(Vs.imag) < imagtol) & (Vs.real > bm)
124     Vsr = np.array( (np.nanmin(Vs[condition].real),
125                    np.nanmax(Vs[condition].real) ) )
126
127     return Vsr
128
129 # Calculo do coeficiente de fugacidade
130 @njit
131 def fugacity_coeff(x,T,P):
132     V,_ = Volume(x,T,P)
133     P   = Pressure(x,T,V)
134     dbdn,bm = _f_dbdn(x)
135     dAalphadn, Aalpham = _f_dAalphadn(T,x)
136     qsi = (1./(bm*(epsilon-sigma)))*np.log((V+epsilon*bm)/(V+sigma*bm))

```

```

137
138     lnPhi = np.zeros(ncomp)
139     for i in range(ncomp):
140         lnPhi[i] = (
141             (dbdn[i]/bm)*((P*V)/(_R*T)-1.)
142             -np.log(P*(V-bm)/(_R*T))
143             -(Aalphan/(_R*T))*qsi*((2.*dAalphan[i]/Aalphan)
144             -(dbdn[i]/bm))
145         )
146
147     phi = np.exp(lnPhi)
148     return phi

```

## C.2 Equação de estado de PSRK

### Arquivo eos\_psrk.py

```

1 import numpy as np
2 from scipy.constants import R as _R
3 from numba import njit
4
5 # Numero de componentes na mistura
6 ncomp = 7
7 # Numero de subgrupos
8 n_k = 6
9
10 #Propriedades criticas e parametros de Mathias-Copeman (Tc em K e Pc em
    Pa)
11 #           i=1       i=2       i=3       i=4       i=5       i=6       i=7
12 #           nC12      H2        SA        C18=0     C18-OH    C17       C18
13 Tc=np.array([ 658.8 , 33.2 , 822.0 , 824.4, 790.0, 735.9 , 747.7 ])
14 Pc=np.array([ 1.81 , 1.30 , 1.43 , 1.21 , 1.44 , 1.34 , 1.29 ])
    *1e6
15 c1=np.array([ 1.3026, 0.1252, 1.8538, 1.7476, 1.7112, 1.7889 , 1.6378])
16 c2=np.array([-0.0059, 0 , 0 , 0 , 0 , -1.9601, 0 ])
17 c3=np.array([ 0.1852, 0 , 0 , 0 , 0 , 4.6926 , 0 ])
18
19 # Dados - UNIFAC
20 # Quantidade do grupo k na molecula i
21 #           k=1       k=2       k=14      k=20      k=42      k=113
22 v = np.array([[ 2 , 10 , 0 , 0 , 0 , 0 ], #i=1
23               [ 0 , 0 , 0 , 0 , 0 , 1 ], #i=2
24               [ 1 , 16 , 0 , 0 , 1 , 0 ], #i=3
25               [ 1 , 16 , 0 , 1 , 0 , 0 ], #i=4
26               [ 1 , 17 , 1 , 0 , 0 , 0 ], #i=5
27               [ 2 , 15 , 0 , 0 , 0 , 0 ], #i=6
28               [ 2 , 16 , 0 , 0 , 0 , 0 ]]) #i=7

```

```

29
30 # Parametros de volume e de area
31 #           k=1      k=2      k=14      k=20      k=42      k=113
32 R = np.array([ 0.9011 , 0.6744 , 1.0000 , 0.9980 , 1.3013 , 0.4160 ])
33 Q = np.array([ 0.8480 , 0.5400 , 1.2000 , 0.9480 , 1.2240 , 0.5710 ])
34
35 #Parametros de interacao entre os subgrupos
36 #           k=1      k=2      k=14      k=20      k=42      k=113
37 par_a=np.array([[ 0 , 0 , 986.5 , 677 , 663.5, 613.3 ], #k=1
38                [ 0 , 0 , 986.5 , 677 , 663.5, 613.3 ], #k=2
39                [ 156.4 , 156.4 , 0 , -203.6, 199 , 2847.4], #k=14
40                [ 505.7 , 505.7 , 529 , 0 , 497.5, -3401 ], #k=20
41                [ 315.3 , 315.3 , -151 , -165.5, 0 , 0 ], #k=42
42                [ 315.96, 315.96, 2357.2 , -74.96, 0 , 0 ]])#k=113
43
44 par_b=np.array([[ 0 , 0 , 0 , 0 , 0 , -2.5418], #k=1
45                [ 0 , 0 , 0 , 0 , 0 , -2.5418], #k=2
46                [ 0 , 0 , 0 , 0 , 0 , 0 ], #k=14
47                [ 0 , 0 , 0 , 0 , 0 , 13.110], #k=20
48                [ 0 , 0 , 0 , 0 , 0 , 0 ], #k=42
49                [-0.4563,-0.4563, 0 , 1.1560, 0 , 0 ]])#k=113
50
51 par_c=np.array([[ 0 , 0 , 0 , 0 , 0 , 0.006638], #k=1
52                [ 0 , 0 , 0 , 0 , 0 , 0.006638], #k=2
53                [ 0 , 0 , 0 , 0 , 0 , 0 ], #k=14
54                [ 0 , 0 , 0 , 0 , 0 , 0 ], #k=20
55                [ 0 , 0 , 0 , 0 , 0 , 0 ], #k=42
56                [-0.00156,-0.00156, 0 , 0 , 0 , 0 ]])#k=113
57
58 @njit #Calculo do coeficiente de atividade combinatorial
59 def _f_lnC( x):
60     r = np.zeros(ncomp)
61     q = np.zeros(ncomp)
62     l = np.zeros(ncomp)
63     teta_c = np.zeros(ncomp)
64     phi = np.zeros(ncomp)
65     ln_c = np.zeros(ncomp)
66
67     for i in range(ncomp):
68         for j in range(n_k):
69             r[i]+=R[j]*v[i,j] #volume molecular relativo
70             q[i]+=Q[j]*v[i,j] #area molecular relativa
71
72         l[i]= 5*(r[i] - q[i]) - (r[i]-1)
73
74     for i in range(ncomp):
75         phi[i] = r[i]*x[i]/np.sum(r*x) #fracao de volume de cada
    
```

```

molecula
76     teta_c[i] = q[i]*x[i]/np.sum(q*x) #fracao de area de cada
molecula
77
78     #ln do coeficiente de atividade combinatorial
79     if abs(x[i] - 0) <= 1e-20:
80         continue
81     else:
82         ln_c[i] = np.log(phi[i]/x[i]) + 5*q[i]*np.log(teta_c[i]/phi[
i]) + l[i] - (phi[i]/x[i])*np.sum(x*1)
83
84     return ln_c
85
86 @njit #Calculo do coeficiente de atividade residual
87 def _f_lnR(X,T):
88     psi = np.zeros((n_k,n_k))
89     teta_r = np.zeros(n_k)
90     s = np.zeros((n_k,n_k))
91     ln_gamaR = np.zeros(n_k)
92
93     for i in range(n_k):
94         teta_r[i] = Q[i]*X[i]/np.sum(Q*X)
95         for j in range(n_k):
96             psi[i,j] = ( np.exp(- (par_a[i,j] + par_b[i,j]*T
+ par_c[i,j]*T**2)/T) )
97
98     for i in range(n_k):
99         for j in range(n_k):
100             s[j,i] = teta_r[j]*psi[i,j]/(np.sum(teta_r*psi[:,j]))
101
102     for i in range(n_k):
103         ln_gamaR[i] = Q[i]*(1 - np.log(np.sum(teta_r*psi[:,i])) - np.sum
(s[:,i]))
104
105     return ln_gamaR
106
107 @njit #Calculo da fracao molar de cada grupo na mistura
108 def _f_Xm( x):
109     Xm = np.zeros(n_k)
110     soma_x = np.zeros(ncomp)
111
112     for i in range (ncomp):
113
114         soma_x[i] = np.sum((v[i,:])*x[i])
115
116     for j in range(n_k):
117
118         for i in range(ncomp):

```

```
119
120         Xm[j]+=(v[i,j])*x[i]
121
122     Xm = Xm/np.sum(soma_x)
123
124     return Xm
125
126 @njit #Calculo da fracao molar de cada grupo em uma solucao contendo
127       apenas as moleculas do tipo i
127 def _f_X0():
128     X0 = np.zeros((ncomp,n_k))
129
130     for i in range(ncomp):
131         for j in range(n_k):
132             X0[i,j] = v[i,j]/np.sum(v[i,:])
133
134     return X0
135
136 @njit #Calculo dos coeficientes de atividade e de ge0
137 def _f_gama(x,T):
138     ln_gamaC = _f_lnC(x=x)
139     Xm = _f_Xm(x=x)
140     X0 = _f_X0()
141     ln_gamak = _f_lnR(X=Xm,T=T)
142     gama = np.zeros(ncomp)
143
144     for i in range(ncomp):
145         if abs(x[i] - 0) <= 1e-20:
146             continue
147         else:
148             ln_gamak0 = _f_lnR(X=X0[i],T=T)
149
150             ln_r = np.sum(v[i,:]*ln_gamak)
151             ln_r0 = np.sum(v[i,:]*ln_gamak0)
152
153             gama[i] = np.exp(ln_r - ln_r0 + ln_gamaC[i]) #coeficiente de
154             atividade
155
156     ge0 = 0
157     for i in range(ncomp):
158         if gama[i] != 0:
159             ge0 += _R*T*np.log(gama[i])*x[i]
160         else:
161             continue
162
163     return gama, ge0
```

```

164 @njit
165 def _f_puro(T): #Calculos dos parametros a, b e alpha dos componentes
    puros
166     Tr = np.zeros(ncomp)
167     a = np.zeros(ncomp)
168     b = np.zeros(ncomp)
169     alpha = np.zeros(ncomp)
170
171     for i in range(ncomp):
172         Tr[i] = T/Tc[i]
173         if Tr[i] < 1:
174             f = ( (1 + c1[i]*(1 - np.sqrt(Tr[i])) +
175                   c2[i]*(1 - np.sqrt(Tr[i]))**2 +
176                   c3[i]*(1 - np.sqrt(Tr[i]))**3 )**2 )
177         else:
178             f = (1 + c1[i]*(1 - np.sqrt(Tr[i])))**2
179
180         a[i] = ((0.42748*_R**2)*(Tc[i]**2)/Pc[i])*f
181         b[i] = 0.08664*_R*Tc[i]/Pc[i]
182         alpha[i] = a[i]/(b[i]*_R*T)
183
184     return a,b,alpha
185
186 @njit #Calculo do parametro b de mistura
187 def _f_bmix( x,T):
188     bm = 0.
189     a,b,alpha = _f_puro(T=T)
190
191     for i in range(ncomp):
192         bm += x[i]*b[i]
193
194     return bm
195
196 @njit #Calculo do parametro a de mistura
197 def _f_amix( x, T):
198
199     a,b,alpha = _f_puro(T=T)
200     bm = _f_bmix(x=x,T=T)
201     am = 0.
202     _,ge0 = _f_gama(x=x,T=T)
203     soma1 = 0
204     soma2 = 0
205
206     for i in range(ncomp):
207         soma1 += x[i]*a[i]/b[i]
208         soma2 += x[i]*np.log(bm/b[i])
209
    
```



```

210     am = bm*(ge0/(-0.64663) + soma1 + _R*T*soma2/(-0.64663))
211
212     return am
213
214 @njit
215 def _f_d_alpha( x,T):
216
217     a,b,alpha = _f_puro(T=T)
218     bm = _f_bmix(x=x,T=T)
219     d_alpha = np.zeros(ncomp)
220     gama, _ = _f_gama(x=x,T=T)
221
222     for i in range(ncomp):
223         if gama[i]==0:
224             continue
225         else:
226             d_alpha[i] = (np.log(gama[i]) + np.log(bm/b[i]) + b[i]/bm -
1)/(- 0.64663) + alpha[i]
227
228     return d_alpha
229
230 @njit
231 def Pressure(V,x,T):
232     bm = _f_bmix(x=x,T=T)
233     am = _f_amix(x=x,T=T)
234     P = (_R*T)/(V-bm) - am/(V**2 + bm*V)
235
236     return P
237
238 @njit
239 def Volume(x, T, P): # T em K, P em Pa, x array normalizado
240     bm = _f_bmix(x=x,T=T)
241     am = _f_amix(x=x,T=T)
242
243     A = am*P/(_R**2*T**2)
244     B = bm*P/(_R*T)
245
246     c3 = 1 #Coeficiente de Z3
247     c2 = -1 #Coeficiente de Z2
248     c1 = (A-B-B**2) #Coeficiente de Z
249     c0 = -A*B #Termo independente
250
251     list_coefifs=np.array([c3+0j,c2+0j,c1+0j,c0+0j])
252
253     Z = np.roots(list_coefifs)
254
255     Vs = Z*_R*T/P #Calculo de V a partir de Z

```

```

256
257     imagtol=1e-9 #Tolerancia da parte imaginaria
258     condition = (np.abs(Vs.imag) < imagtol) & (Vs.real > bm)
259     Vsr = np.array( (np.nanmin(Vs[condition].real),          #menor raiz
260                    np.nanmax(Vs[condition].real) ) ) #maior raiz
261     return Vsr
262
263 @njit #Calculo do coeficiente de fugacidade
264 def fugacity_coeff(x,T,P):
265     a,b,alpha = _f_puro(T=T)
266     V,_ = Volume(x=x,T=T, P=P)
267     P = Pressure(V=V,x=x,T=T)
268     bm = _f_bmix(x=x,T=T)
269     d_alpha = _f_d_alpha(x=x,T=T)
270
271     lnPhi = np.zeros(ncomp)
272     for i in range(ncomp):
273
274         lnPhi[i] = ( (b[i]/bm)*(P*V/(_R*T) - 1)
275                    - np.log(P*(V - bm)/(_R*T))
276                    - d_alpha[i]*np.log((V + bm)/V) )
277
278     phi = np.exp(lnPhi)
279
280     return phi

```

## C.3 Modelo cinético

### Arquivo modelo.py

A seguir está apresentado o código usado para a implementação do modelo original de Arora *et al.* (2019) com a equação de estado de Peng-Robinson. Para a implementação do modelo modificado sem o fator  $\beta$ , manteve-se a estrutura do algoritmo e fizeram-se apenas as alterações necessárias.

```

1 import numpy as np
2 from scipy.integrate import odeint
3 from scipy.constants import R as _R
4 from . import variaveis
5 from . import eos_pr
6 from numba import njit
7
8 NVSAI = variaveis.NVSAI
9
10 eos = eos_pr
11
12 @njit

```

```

13 def dNi(N,t,k1,k2,k3,k4,k5,Ksa,V,w,Ch2,scratch_N,Keq,T,P,n_c12,nH2):
14
15     # Concentracao em mol m-3 com reuso de memoria
16     C = scratch_N
17     C[:] = N/V
18
19     # Vetor das fracoes molares
20     x = np.array([ n_c12 , nH2 , N[0] , N[1] , N[2] , N[3] , N[4] ])/(
n_c12+nH2+np.sum(N))
21
22     # Coeficientes de fugacidade
23     phi = eos.fugacity_coeff(x,T,P*1e5) #P*1e5 = pascal
24
25     # Atividades
26     aC18_0 = phi[3]*x[3]*P
27     aC18OH = phi[4]*x[4]*P
28     aH2     = phi[1]*x[1]*P
29
30     # Fator beta
31     beta = 1 - aC18OH/(aC18_0*aH2*Keq)
32
33     # Taxas de reacoes
34     r1 = (k1*C[0]*Ch2)/(1 + Ksa*C[0])
35     r2 = (k2*C[0])/(1 + Ksa*C[0])
36     r3 = (k3*C[1]*Ch2)/(1 + Ksa*C[0])*beta
37     r4 = (k4*C[1])/(1 + Ksa*C[0])
38     r5 = (k5*C[2])/(1 + Ksa*C[0])
39
40     # Balancos de massa
41     vetor_dNi = scratch_N
42     vetor_dNi[0] = (-r1 - r2)*w
43     vetor_dNi[1] = (r1 - r3 - r4)*w
44     vetor_dNi[2] = (r3 - r5)*w
45     vetor_dNi[3] = (r2 + r4)*w
46     vetor_dNi[4] = (r5)*w
47
48     return vetor_dNi
49
50 def MODEL(XE , VPAR):
51
52     # Variaveis de entrada traduzidas
53     t      = XE[:,0]          #tempo em min
54     T      = XE[0,1]+273.15  #temperatura em C
55     n_c12  = XE[0,2]         #mols de C12 na alimentacao
56     n_sa   = XE[0,3]         #mols de AE na alimentacao
57     nH2    = XE[0,4]         #mols de H2 na mistura reacional
58     V      = XE[0,5]         #volume da mistura em m3

```

```

59     P      = XE[0,6]          #pressao em bar
60     w      = XE[0,7]          #massa de catalisador em kg
61
62     # Parametros a serem estimados
63     A = VPAR[0]      #kref1 [m6 (mol kg min)-1]
64     B = VPAR[1]*1e3 #E1 [J mol-1]
65     C = VPAR[2]      #kref2 [m3 (kg min)-1]
66     D = VPAR[3]*1e3 #E2 [J mol-1]
67     E = VPAR[4]      #kref3 [m6 (mol kg min)-1]
68     F = VPAR[5]*1e3 #E3 [J mol-1]
69     G = VPAR[6]      #kref4 [m3 (kg min)-1]
70     H = VPAR[7]*1e3 #E4 [J mol-1]
71     I = VPAR[8]      #kref5 [m3 (kg*min)-1]
72     J = VPAR[9]*1e3 #E5 [J mol-1]
73     K = VPAR[10]     #Ksa [m3 mol-1]
74
75     # Concentracao de hidrogenio
76     Ch2 = nH2/V #mol m-3
77
78     # Constantes de velocidade e adsorcao
79     k1 = A*np.exp(B*(1/573.15 - 1/T)/_R)
80     k2 = C*np.exp(D*(1/573.15 - 1/T)/_R)
81     k3 = E*np.exp(F*(1/573.15 - 1/T)/_R)
82     k4 = G*np.exp(H*(1/573.15 - 1/T)/_R)
83     k5 = I*np.exp(J*(1/573.15 - 1/T)/_R)
84     Ksa = K
85
86     # Constante de equilibrio de C18=O + H2 -> C18OH
87     Keq = np.exp(7046.66/T - 4.00*np.log(T) + 3.02e-3*T - 4.73e-7*T**2 +
88     4.26e-11*T**3 + 13.37)
89
90     # Vetor das concentracoes iniciais de reagente, intermediarios e
91     produtos
92     Ni0 = np.array([ n_sa , 1e-20 , 1e-20 , 0. , 0. ])
93
94     scratch_r = np.zeros((5,))
95
96     # Vetor tempo com inicio em 0 min
97     t = np.concatenate([ [0.], t ])
98
99     # Calculo da integral das equacoes de balanço molar
100     sol = odeint(dNi, Ni0, t, args=(k1,k2,k3,k4,k5,Ksa,V,w,Ch2,scratch_r
101     ,Keq,T,P,n_c12,nH2))
102
103     YC = np.zeros([len(XE),NVSAI])
104     j=0
105     for tf in t[1:]:
    
```

```

103
104     y = sol[j+1,:]
105
106     # Alocação dos resultados da integral
107     YC[j,:] = (y.real)*1e2/(np.sum(y))
108
109     j+=1
110
111     return YC

```

## C.4 Estimação de parâmetros

### Arquivo estimacao.py

Nesta seção está disponibilizado o código desenvolvido para o procedimento de estimação de parâmetros pela minimização da função objetivo, bem como para a definição dos intervalos de confiança e para a determinação dos coeficientes de correlação calculado *vs* medido e de correlação paramétrica.

```

1 import numpy as np
2 import numdifftools as nd
3 import pandas as pd
4 from matplotlib import pyplot as plt
5 from scipy import stats
6 from scipy import optimize as opt
7 from pyswarm import pso
8 from importlib import import_module
9 from pathlib import Path
10 import locale
11
12 locale.setlocale(locale.LC_ALL, 'pt_BR')
13
14 %% Carregar dados experimentais e variaveis
15
16 # Caminho da pasta
17 CASE = Path('HDO_AE')
18
19 # Tabela de dados experimentais
20 DadosExp = pd.read_excel(CASE/'dados_exp.xlsx')
21
22
23 # Carregamento das variaveis
24 var = import_module(str(CASE)+'.variaveis')
25 NEXP = var.NEXP #numero de experimentos
26 NVENT = var.NVENT #numero de variaveis de entrada
27 NVSAI = var.NVSAI #numero de variaveis de saida

```

```

28 NPAR = var.NPAR #numero de parametros
29 IMOD = var.IMOD #indice discriminatorio do modelo
30 ALPHA = var.ALPHA #grau de confianca
31
32 XEXP = DadosExp.values[:,0:NVENT] #variaveis de
    entrada
33 YEXP = DadosExp.values[:,NVENT:NVENT+2*(NVSAI):2] #Variaveis de
    saida
34 WEIGHT = DadosExp.values[:,NVENT+1:NVENT+2*(NVSAI):2] #fator peso
35
36 %%% Grau de confianca e calculo de z
37
38 cALPHA = 1 - ALPHA
39 hcALPHA_inf = cALPHA/2
40 hcALPHA_sup = 1 - hcALPHA_inf
41 z = stats.norm.ppf(q=hcALPHA_sup, loc=0, scale=1)
42
43 %%% Funcao objetivo
44
45 # Compilar modelo
46 modelo = import_module(str(CASE)+'.modelo')
47 MODEL = modelo.MODEL
48
49 # Calculo das variaveis de saida
50 def Y_Calc(PAR):
51
52     start = 0
53     end = 1
54     YCk = np.zeros([NEXP, NVSAI])
55
56     while end < NEXP:
57
58         #se o tempo for menor do que o anterior, muda a sequencia
temporal
59         if XEXP[end, 0] <= XEXP[end-1, 0]:
60
61             YCk[start:end,:] = MODEL(XEXP[start:end, :], PAR)
62
63             start = end
64             end += 1
65
66         else:
67             end += 1
68
69     #fora do loop: ultima sequencia temporal
70     YCk[start:end,:] = MODEL(XEXP[start:end, :], PAR)
71

```

```

72     return Yck
73
74 # Funcao objetivo
75 def objF(PAR):
76
77     Yck = Y_Calc(PAR)
78     F = np.sum(((Yck - YEXP)**2)/WEIGHT)
79
80     return F
81
82 %% Teste da funcao objetivo
83
84 # Parametros do artigo de Arora et al. (2019)
85 PAR = np.array([5.52e-5, 22.3,
86                 8.63e-3, 119,
87                 2.78e-3, 159,
88                 4.72e-2, 90.7,
89                 2.70e-2, 117,
90                 5.14e-2])
91
92 Fobj = objF(PAR)
93
94 print('Fobj =',Fobj,'para PAR =',PAR)
95
96 %% Funcao Tracer para arquivar os valores encontrados ao longo das
    iteracoes
97
98 def sci(x): #Formatacao para notacao cientifica
99     return f'{x:.8e}' #8 casas decimais
100
101 content = [] #Conteudo do historico do enxame/simplex
102
103 g_FOPT = np.array([np.inf]) #Memoria do fopt global
104 g_XOPT = np.empty(NPAR)     #Memoria do vetor xopt global
105
106 def Tracer_objF(PAR):
107
108     F = objF(PAR)
109
110     content.append(sci(F)+'\t'+'\t'.join([sci(PAR[p]) for p in range(
111 NPAR)])+'\n')
112
113     if F < run_FOPT[0]:
114
115         run_FOPT[0] = F
116         print(F,PAR)

```

```

117         if F < g_FOPT[0]:
118
119             g_FOPT[0] = F
120             g_XOPT[:] = PAR[:]
121
122         return F
123
124     """ Minimizacao global - Enxame de particulas
125
126     # Memoria do fopt a cada chamada
127     run_FOPT = np.array([np.inf])
128
129     # Limites de busca inferior (lb) e superior (ub)
130     lb = np.array([ 1e-5 , 0 , 5e-3 , 50 , 5e-4 , 100 , 1e-4 , 0 , 5e-3
131                   , 80 , 1e-2 ])
132     ub = np.array([ 1e-4 , 60 , 5e-2 , 200 , 5e-3 , 200 , 1e-2 , 200 , 5e-2
133                   , 180 , 1e-1 ])
134
135     NIT = 500 #numero de iteracoes
136     NP  = 100 #numero de particulas
137
138     # Chamada da minimizacao
139     xopt1, fopt1 = pso(Tracer_objF, lb, ub, maxiter=NIT, swarmsize=NP)
140     print(xopt1, fopt1)
141
142     """ Historico da minimizacao global
143
144     fopt1      = g_FOPT[0] #memoria da funcao objetivo otima de todos os
145                   enxames
146     xopt1[:] = g_XOPT[:] #Memoria do conjunto de parametros otimos de todos
147                   os enxames
148
149     print('Fopt do enxame =', fopt1)
150     print('xopt do enxame =', xopt1)
151
152     f = open(CASE/"PSO_GLOBAL.txt",'w') #nome do arquivo
153     f.write( 'F'+'\t'+'\t'.join(['PAR('+str(p)+')' for p in range(NPAR)])+'\n'
154           ) #cabecalho
155     f.writelines(content) #conteudo
156     f.close()
157
158     content = [] #excluindo o conteudo do enxame para receber o do simplex
159     run_FOPT = np.array([np.inf])
160
161     """ Minimizacao local - Simplex (rodar ate Success = True)

```



```

158 sol = opt.minimize(Tracer_objF, g_XOPT , method="Nelder-Mead") #chamada
    da minimizacao
159 print(sol)
160
161 %%% Historico do simplex
162
163 fopt2 = g_FOPT[0] #Memoria da funcao objetivo otima do simplex
164 xopt2 = g_XOPT[:] #Memoria do conjunto de parametros otimos do simplex
165
166 f = open(CASE/"SIMPLEX.txt",'w') #nome do arquivo
167 f.write( 'F'+'\t'+'\t'.join(['PAR('+str(p)+')' for p in range(NPAR)])+'\
    n') #cabecalho
168 f.writelines(content) #conteudo
169 f.close()
170
171 content = [] #excluindo o conteudo do simplex
172
173 %%% Amostragem de pontos proximos ao minimo local - Enxame de particulas
174
175 lb = np.array([ 4e-5 , 5 , 2e-2 , 30 , 6.8e-3 , 50 , -3 , 10 , 2e
    -2 , 50 , 5.5e-2 ])
176 ub = np.array([ 8e-5 , 80 , 6e-2 , 150 , 1.5e-2 , 250 , 1e-2 , 200 , 7e
    -2 , 180 , 1.5e-1 ])
177
178 NIT = 300 #numero de iteracoes
179 NP = 50 #numero de particulas
180 NRUN = 5 #numero de execucoes
181
182 for i in range(NRUN):
183     run_FOPT = np.array([np.inf]) #memoria do fopt a cada enxame
184     x_sample, f_sample = pso(Tracer_objF, lb, ub, maxiter=NIT, swarmsize
    =NP) #chamada da minimizacao
185     print(x_sample, f_sample)
186
187 %%% Historico da amostragem
188
189 f = open(CASE/"PSO_SAMPLE.txt",'w') #nome do arquivo
190 f.write( 'F'+'\t'+'\t'.join(['PAR('+str(p)+')' for p in range(NPAR)])+'\
    n') #cabecalho
191 f.writelines(content) #conteudo
192 f.close()
193
194 content = [] #excluindo o conteudo da amostragem
195 run_FOPT = np.array([np.inf])
196
197 %%% Definicao do intervalo de confianca
198
    
```

```

199 GL_Fisher = (NPAR, NEXP*NVSAI-NPAR) #graus de liberdade
200 Flim = fopt2*(1+(GL_Fisher[0]/GL_Fisher[1])*stats.f.ppf(ALPHA,*GL_Fisher
    )) #F de Fisher
201
202 print('fopt do enxame = ', fopt1)
203 print('fopt do simplex = ', fopt2)
204 print('Flim = ', Flim)
205
206 #Loop de filtragem da amostragem
207 def FILTRA_FISHER(Flim):
208
209     f2 = open(CASE/"PSO_FISHER.txt",'w')
210
211     f2.write( 'F'+'\t'+'\t'.join(['PAR('+str(p)+')' for p in range(NPAR)
    ])+'\n') #cabecalho
212
213     #modificao para arquivos grandes:
214     fTABELA_PSO_ALL = open(CASE/'PSO_SAMPLE.txt','r')
215     line = fTABELA_PSO_ALL.readline()
216     nTUDO = 0
217     good = []
218     for linei in fTABELA_PSO_ALL:
219         nTUDO += 1
220         fields = linei.split('\t')
221         f = float(fields[0])
222         xopti = [float(fields[pp+1]) for pp in range(NPAR)]
223
224         if f < Flim:
225             good += [ [ f ]+xopti ]
226             f2.write( sci(f)+'\t'+'\t'.join([sci(xopti[p]) for p in
    range(NPAR)])+'\n')
227
228     Fgood = np.array(good)
229     nGood = np.size(Fgood,axis=0)
230
231     f2.close()
232     return Fgood,nGood,nTUDO
233
234 Fgood,nGood,nTUDO = FILTRA_FISHER(Flim)
235 print(f'Apos a filtragem, foram aceitas {nGood} de {nTUDO} amostragens.'
    )
236
237 labelsP = [f'PAR({p})' for p in range(NPAR)]
238 #%%
239 def IC_FISHER(F,xopt):
240
241     xoptmin = np.array([np.min(F[:,1+i]) for i in range(NPAR)])

```

```

242     xoptmax = np.array([np.max(F[:,1+i]) for i in range(NPAR)])
243     xoptave = np.array([np.average([xoptmin[i],xoptmax[i]]) for i in
range(NPAR)])
244     xoptinc = np.array([xoptave[i] - xoptmin[i] for i in range(NPAR)])
245
246
247     PARAM = pd.DataFrame(data= np.array([ [round((xoptmin[pp]),6),
248                                         round((xopt[pp]),6),
249                                         round((xoptmax[pp]),6),
250                                         str(round((xoptave[pp]),6))+
+- '+str(round((xoptinc[pp]),6))]
251                                         for pp in range(NPAR)]),
252                               columns=[r"min",r"opt",r"max",r"media"],
253                               index=labelsP)
254
255     return PARAM
256
257 PARAM = IC_FISHER(Fgood,xopt2)
258 print('Intervalos de confianca: \n')
259 print(PARAM)
260
261 ### ANALISES DO MODELO - GRUPO 1
262
263 ### Correlaco calculado x experimental
264
265 def CORREL(PAR):
266
267     # Legendas dos graficos
268     Y = ['AE','C$_{18}$=0','C$_{18}$OH','C$_{17}$','C$_{18}$']
269     letra = ['a','b','c','d','e']
270     a=0
271
272     # Variaveis dependentes calculadas
273     YC     = Y_Calc(PAR)
274
275     for yy in range(NVSAI):
276
277         NUM = 0. #alocacao do numerador
278         DEN1 = 0. #alocacao do termo 1 do denominador
279         DEN2 = 0. #alocacao do termo 2 do denominador
280
281         Y_EXP_AVE = np.average(YEXP[:,yy]) #media do valor de de yi
experimental
282         Y_CALC_AVE = np.average(YC[:,yy]) #media do valor de yi
calculado pelo modelo
283
284         for i in range(NEXP):

```

```

285         NUM += (YEXP[i,yy]-Y_EXP_AVE)*(YC[i,yy]-Y_CALC_AVE) #
    calculo do numerador
286         DEN1 += (YEXP[i,yy]-Y_EXP_AVE)**2 #calculo do termo 1 do
    denominador
287         DEN2 += (YC[i,yy]-Y_CALC_AVE)**2 #calculo do termo 2 do
    denominador
288
289         CORREL = NUM/np.sqrt(DEN1*DEN2) #calculo do coeficiente de
    correlacao
290         print(CORREL)
291
292         # Construcao do grafico Ycalc vs Yexp
293         MIN=min(np.nanmin(YEXP[:,yy]),np.nanmin(YC[:,yy]))
294         MAX=max(np.nanmax(YEXP[:,yy]),np.nanmax(YC[:,yy]))
295         RAN=MAX-MIN
296         lim= MIN-RAN/10, MAX+RAN/10
297
298         plt.figure(f'CORRREL{yy}')
299         plt.scatter(YEXP[:,yy],YC[:,yy],c='indianred')
300         plt.xlim(*lim)
301         plt.ylim(*lim)
302         plt.tick_params(labelsize=15)
303         plt.ticklabel_format(useLocale='True')
304         plt.plot([*lim],[*lim],c='k',ls=':')
305         plt.ylabel(Y[a]+" calculado",fontsize=17)
306         plt.xlabel(Y[a]+" experimental",fontsize=17)
307         plt.text(0,0.95*MAX,r'\rho^m = $'+str(round(CORREL,2)).replace(
    '.',','), fontsize=15)
308         plt.title('('+'letra[a]+'')', fontsize=20)
309         plt.savefig(CASE/(f'correl_{yy}b.pdf'),bbox_inches="tight",
    pad_inches=0.15)
310         plt.show()
311         plt.close()
312         a+=1
313         return
314
315 CORREL(xopt2)
316
317 ### Matriz de correlacao parametrica
318
319 # Calculo da matriz de covariancia pela aproximacao de Gauss
320 def f_cova(par0):
321
322     YC = Y_Calc(par0)
323
324     nexp,nvsai = YC.shape
325     npar = len(par0)

```

```

326
327     DFP = np.zeros([NEXP, NVSAI, NPAR])
328
329     def Lmodel(par):
330         YC = Y_Calc(par)
331         return YC.reshape([nexp*nvsai])
332
333     Lmygrad = nd.Gradient(Lmodel, method='forward') #vetor gradiente
334     mygrad = Lmygrad(par0)
335     DFP[:, :, :] = mygrad.reshape([nexp, nvsai, npar]) #matriz de
336     sensibilidade
337
338     T = np.zeros([NPAR, NPAR])
339     for k in range(NEXP):
340         T += DFP[k, :, :].T @ ( np.diag(1/WEIGHT[k, :]) @ DFP[k, :, :])
341
342     cova = np.linalg.inv(T) #matriz de covariancia
343
344     return cova
345
346 cova = f_cova(xopt2)
347
348 # Matriz de correlacao parametrica
349 COR = np.zeros([NPAR, NPAR])
350 for i in range(NPAR):
351     for j in range(NPAR):
352         COR[i, j] = cova[i, j]/np.sqrt(cova[i, i]*cova[j, j])
353
354 #%% Tabela de dados calculados pelo modelo
355
356 XC = XEXP
357 YC = Y_Calc(xopt2)
358
359 labelsP = [f'NEXP({p})' for p in range(NEXP)]
360
361 RESULT = pd.DataFrame(data= np.array([ [round(YC[pp, 0], 4),
362                                         round(YC[pp, 1], 4),
363                                         round(YC[pp, 2], 4),
364                                         round(YC[pp, 3], 4),
365                                         round(YC[pp, 4], 4)]
366                                         for pp in range(NEXP)]),
367                        columns=[r"AE", r"C18=0", r"C180H", r"C17", r"C18"],
368                        index=labelsP)

```

# Apêndice D

## Direito de imagem

### ELSEVIER LICENSE TERMS AND CONDITIONS

Jul 06, 2021

---

This Agreement between Miss. Mariana Pedroza ("You") and Elsevier ("Elsevier") consists of your license details and the terms and conditions provided by Elsevier and Copyright Clearance Center.

License Number	5102131261789
License date	Jul 04, 2021
Licensed Content Publisher	Elsevier
Licensed Content Publication	Chemical Engineering Journal
Licensed Content Title	Kinetic study of hydrodeoxygenation of stearic acid as model compound for renewable oils
Licensed Content Author	Prakhar Arora,Eva Lind Grennfelt,Louise Olsson,Derek Creaser
Licensed Content Date	May 15, 2019
Licensed Content Volume	364
Licensed Content Issue	n/a
Licensed Content Pages	14
Start Page	376
End Page	389
Type of Use	reuse in a thesis/dissertation
Portion	figures/tables/illustrations
Number of figures/tables/illustrations	14
Format	electronic
Are you the author of this Elsevier article?	No
Will you be translating?	Yes, including English rights
Number of translations	1
Title	Produção de diesel verde a partir de fontes renováveis: modelagem cinética da hidroxigenação de ácido esteárico