



DAYANE SARTO MENDES FRANCISCO

APLICAÇÕES E PROJETO DE REATORES CATALÍTICOS

**LAVRAS – MG
2023**

DAYANE SARTO MENDES FRANCISCO

APLICAÇÕES E PROJETO DE REATORES CATALÍTICOS

Monografia apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Engenharia Química, para a obtenção do título de Bacharel.

Prof.^a Dr.^a Natália Maira Braga Oliveira
Orientadora

**LAVRAS – MG
2023**

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da
Biblioteca Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Francisco, Dayane Sarto Mendes.

Aplicações e Projeto de Reatores Catalíticos / Dayane Sarto
Mendes Francisco. - 2023.

75 p. : il.

Orientador(a): Natália Maira Braga Oliveira.

TCC (graduação) - Universidade Federal de Lavras, 2023.
Bibliografia.

1. Catálise Heterogênea. 2. Reação Catalítica. 3. Desativação
Catalítica. I. Oliveira, Natália Maira Braga. II. Título.

DAYANE SARTO MENDES FRANCISCO

APLICAÇÕES E PROJETO DE REATORES CATALÍTICOS
APPLICATIONS AND DESIGN OF CATALYTIC REACTORS

Monografia apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Engenharia Química, para a obtenção do título de Bacharel.

APROVADA em 25 de julho de 2023.

Prof.^a Dr.^a Natália Maira Braga Oliveira – UFLA

Prof. Dr. João Moreira Neto – UFLA

Prof.^a Dr.^a Zuy Maria Magriotis – UFLA

Prof.^a Dr.^a Natália Maira Braga Oliveira
Orientadora

LAVRAS – MG
2023

AGRADECIMENTOS

A minha família, por todo apoio, incentivo e amor incondicional durante essa jornada. Em especial, a minha mãe Edméia, por não pedir esforços para oferecer as melhores oportunidades e por estar ao meu lado em todos os momentos, vibrando por minhas conquistas e me apoiando nos dias mais difíceis, e ao meu irmão Michel, por, desde cedo, ser minha fonte de inspiração e minha base. Tudo o que sou, devo a vocês.

Aos meus amigos de longa data, Miguel e Thiago, por todos momentos e sonhos compartilhados, vocês foram e continuam sendo essenciais na minha formação pessoal e profissional. Aos amigos que a UFLA me apresentou, em especial as minhas companheiras de curso e de jornada, Sarah e Natália, pois nada disso seria possível sem vocês, que estiveram comigo durante todos esses anos, tornando a rotina mais leve e me incentivando a ser cada vez melhor. À Babi, com quem tive o prazer de dividir a casa e a vida, por todos os momentos incríveis e pelas horas incontáveis de conversa, sinto sua falta diariamente e torço pelo seu sucesso. Amo todos vocês, que são a minha certeza, independente do tempo e distância.

À UFLA e aos professores, por oferecer todos os recursos e transmitir conhecimentos indispensáveis na minha formação em Engenharia Química. Levo comigo todos ensinamentos e vivências proporcionadas. Particularmente, à professora Ana Lúcia, que foi quem me inspirou e incentivou a ingressar na área.

À ONG Engenheiros Sem Fronteiras e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), que me proporcionaram experiências enriquecedoras, nas quais pude desenvolver e aprimorar inúmeras habilidades.

E, por fim, à minha orientadora, Natália, por me apoiar ao longo desse processo e dedicar tempo para auxiliar na elaboração e propor sugestões que tornaram o trabalho mais enriquecedor.

“A persistência é o caminho do êxito.” (Charles Chaplin)

RESUMO

Os catalisadores são amplamente aplicados nas indústrias devido à possibilidade de otimizar os processos, por meio da redução do gasto energético, dos ajustes na seletividade dos produtos e da menor produção de resíduos. Diante disso, o presente trabalho buscou tratar a respeito do histórico, da relevância e dos principais conceitos associados ao uso e preparação dos catalisadores, bem como das aplicações industriais e das complexidades associadas ao projeto de reatores catalíticos, para permitir a compreensão das diferentes possibilidades de escolha desses equipamentos de acordo com as aplicações desejadas. Para isso, o estudo foi desenvolvido por meio de uma revisão bibliográfica expositiva, a partir da análise de livros, artigos, monografias, dissertações e teses. Através desses insumos bibliográficos, foi possível verificar que, apesar do uso de processos catalíticos desde a antiguidade, as maiores descobertas na área da catálise ocorreram a partir do século XX, com o aprimoramento de diversas técnicas que possibilitaram a descoberta de novos processos químicos, os quais constituem a base da moderna indústria química e petroquímica. Desde então, foram notáveis os progressos nas pesquisas voltadas para catálise heterogênea, sendo possível verificar que as principais propriedades dos catalisadores estão associadas não só à composição, mas também às tecnologias empregadas na preparação, para condicionar o grau de dispersão dos agentes ativos e a estrutura porosa. A forma como se processam as reações catalíticas, por sua vez, depende das características e limitações impostas por cada uma das etapas que ocorrem e dos mecanismos de desativação catalítica, que promovem a redução da vida útil das partículas, levando à necessidade de regeneração e/ou substituição delas. Essas reações ocorrem, na prática industrial, em equipamentos denominados reatores, os quais promovem a formação dos produtos desejados com especificações técnicas previamente definidas. Para tanto, podem ser utilizadas diferentes configurações que, de modo geral, se distinguem quanto às fases utilizadas e ao posicionamento dos catalisadores, que podem permanecer fixos ou em suspensão e em movimento. Nesse sentido, devem ser considerados os diferentes parâmetros associados ao projeto de reatores de leito fixo, de leito fluidizado e trifásicos, que podem apresentar vantagens e desvantagens, de acordo com suas particularidades. Os reatores de leito fixo se destacam quanto a simplicidade de construção, operação e manutenção das unidades, e a alta capacidade delas, enquanto os de leito fluidizado são evidenciados quanto a promoção de altas taxas de transferência de calor e massa. Já os reatores trifásicos, cuja utilização está, em grande parte, associada a processos em que elevações excessivas de temperatura ou pressão impossibilitariam a operação em até duas fases, promovem, entre outras vantagens, melhor controle de temperatura, economia de energia e prevenção de perdas. Dessa forma, o presente trabalho cumpriu com o objetivo de abordar e sintetizar a respeito das inúmeras complexidades associadas ao bom desempenho dos reatores catalíticos, para constituir em um ponto de partida para estudos mais avançados a respeito dos temas e, assim, contribuir para o desenvolvimento desta área do conhecimento, com numerosas e importantes aplicações industriais.

Palavras-chave: Catálise Heterogênea. Reação Catalítica. Desativação Catalítica. História da Catálise. Catalisadores.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Caixa de cosméticos do século 10 a.C.	12
Figura 2 – Equipamento utilizado para a síntese de amoníaco.....	13
Figura 3 – Importantes empresas que atuam no mercado nacional.	15
Figura 4 – Diferentes mecanismos de reação para a formação de H ₂ O, do ponto de vista cinético (a) e energético (b).....	16
Figura 5 – Catalisador automotivo.	19
Figura 6 – Esquema da reação entre metano (CH ₄) e tolueno (C ₆ H ₅ CH ₃).....	20
Figura 7 – Representação de um cristal em crescimento.....	22
Figura 8 – Velocidades de crescimento e nucleação em função da sobressaturação.	22
Figura 9 – Formação de géis e flocos.	23
Figura 10 – Preparação de catalisadores suportados via impregnação úmida.....	25
Figura 11 – Etapas na preparação de catalisadores suportados por precipitação da fase ativa.....	27
Figura 12 – Etapas de uma reação catalítica heterogênea.	28
Figura 13 – Difusão através da camada limite externa, para baixa (a) e alta (b) velocidade de escoamento.	30
Figura 14 – Efeito da velocidade do fluido e dimensão da partícula sobre a velocidade global da reação.....	31
Figura 15 – Detecção das limitações difusionais externas, métodos (a) e (b).....	31
Figura 16 – Efeitos das dimensões das partículas sobre k _R : a) ramificação de um único poro com metal depositado e (b) redução do valor k _R com o aumento de d _p	32
Figura 17 – Difusão molecular (a) e de Knudsen (b).	33
Figura 18 – Difusividade (D) em função dos diâmetros dos poros.	33
Figura 19 – Determinação da conversão em função do diâmetro da partícula.....	35
Figura 20 – Determinação da energia de ativação.....	35
Figura 21 – Isotermas de Langmuir para adsorção molecular (a) e dissociativa (b) de CO. ...	38
Figura 22 – Linearização do modelo de Langmuir.....	38
Figura 23 – Isomerização do pentano em um único sítio.	41
Figura 24 – Mecanismo de sítio duplo com: (a) apenas uma espécie de reagente adsorvida, (b) duas espécies adsorvidas e (c) duas espécies adsorvidas em sítios de diferentes tipos.....	41
Figura 26 – Mecanismo de Eley-Rideal, reação entre propileno e benzeno.	43
Figura 27 – Desativação de um catalisador industrial (a) e sua compensação pelo aumento da temperatura de operação em processos endotérmicos (b).	46

Figura 28 – Desativação dos sítios ativos por envenenamento com enxofre.	47
Figura 29 – Desativação por sinterização: (a) vista lateral do fechamento dos poros e (b) vista superior da aglomeração de sítios metálicos da fase ativa.	48
Figura 30 – Deposição de coque em cristais do catalisador.	50
Figura 31 – Reator catalítico de leito fixo com troca térmica.	52
Figura 32 – Reator catalítico de leito fluidizado.	52
Figura 33 – Reator catalítico de leito fixo multitubular.	55
Figura 34 – Unidade de craqueamento catalítico fluido.	57
Figura 35 – Diferentes regimes de fluidização: (a) leito fixo, (b) regime particulado, (c) regime borbulhante, (d) regime intermitente, (e) regime turbulento e (f) fluidização rápida.	58
Figura 36 – Diferentes regimes de fluidização.	59
Figura 37 – Reator de lama mecanicamente agitado.	62
Figura 38 – Reator de coluna de bolhas e lama (a) e reator trifásico de leito fluidizado (b). ..	63
Figura 39 – Reator de leito fixo submerso em borbulhamento de gás (a) e reator de leito gotejante (b).	64
Figura 40 – Esquema de um leito fluidizado bem misturado.	66
Figura 41 – Esquema de um reator catalítico de leito fixo.	66

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	10
2.	HISTÓRICO	12
3.	PROPRIEDADES E TIPOS DOS CATALISADORES	16
4.	PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES	21
4.1.	Mássicos.....	21
4.2.	Suportados	24
4.2.1.	Impregnação.....	25
4.2.2.	Adsorção e troca iônica.....	25
4.2.3.	Precipitação.....	26
5.	ETAPAS DE UMA REAÇÃO CATALÍTICA	28
5.1.	Difusão externa e seus efeitos.....	29
5.2.	Difusão interna e seus efeitos	32
5.3.	Adsorção	36
5.3.1.	Isoterma de Langmuir	36
5.3.2.	Isoterma de Freundlich	39
5.4.	Reação na superfície	40
5.4.1.	Langmuir-Hinshelwood	40
5.4.2.	Eley-Rideal	43
5.5.	Dessorção.....	43
6.	DESATIVAÇÃO CATALÍTICA	45
6.1.	Envenenamento.....	46
6.2.	Sinterização.....	48
6.3.	<i>Fouling</i>	49
7.	REATORES CATALÍTICOS.....	51
7.1.	Leito fixo.....	54
7.2.	Leito fluidizado.....	56
7.2.1.	Regimes de fluidização	57
7.2.2.	Classificação dos sólidos de Geldart.....	59
7.3.	Trifásicos	60
7.3.1.	Sólidos em movimento	62
7.3.2.	Sólidos estacionários.....	63
7.4.	Modelagem matemática.....	65

8.	CONSIDERAÇÕES FINAIS	71
	REFERÊNCIAS	72

1. INTRODUÇÃO

A catálise, processo que permite a alteração da velocidade de reações químicas, é um tema muito explorado pela Engenharia Química, devido sua ampla aplicabilidade nas indústrias, sobretudo nos setores de refino de petróleo, petroquímica, polímeros, agroquímicos, aromas, fragrâncias e fármacos. Estima-se que mais de 80% dos produtos químicos industriais passam por processos catalíticos em pelo menos uma das etapas de fabricação (BERNARDO-GUSMÃO; PERGHER; SANTOS, 2017).

Nesses processos, a catálise heterogênea, que consiste no uso de catalisadores sólidos em meio fluido, é predominante, sobretudo por sua viabilidade econômica, já que permite a separação simples e completa dos catalisadores, os quais, muitas vezes, são valiosos e podem ser reutilizados (FOGLER, 2022). Como, nesses casos, as reações catalíticas ocorrem na interface entre as fases, para atingir uma velocidade considerável de reação, faz-se necessário uma alta área superficial, em geral, fornecida por estruturas porosas internas, seja em catalisadores mássicos ou suportados.

O desenvolvimento e uso de catalisadores são aspectos importantes quando se trata da otimização de processos e do desenvolvimento de novos produtos por rotas mais sustentáveis, já que por meio deles é possível obter produtos por caminhos diferentes, com menores barreiras energéticas, o que possibilita ajustes na seletividade e nos rendimentos reacionais.

Entretanto, para garantir altas taxas de produção e bons desempenhos nos processos catalíticos, é necessário compreender as complexidades a eles relacionadas e ao projeto e operação dos reatores utilizados. É importante compreender a cinética das reações catalíticas, a resistência às difusões interna e externa aos catalisadores e a distribuição de produtos para reações múltiplas, identificando como os catalisadores atuam e influenciam o percurso reacional, bem como entender os parâmetros de projeto, as limitações e vantagens dos diferentes tipos de reatores catalíticos, em geral divididos em reatores de leitos fixo e fluidizado, os quais podem apresentar comportamento não isotérmico, queda de pressão, desativação catalítica e escoamento não ideal (DALBERTO et. al, 2021).

Uma vez compreendidas as complexidades citadas, é possível avaliar e tomar decisões quanto à escolha das condições operacionais, dos catalisadores e dos reatores mais apropriados, de forma a manter os efeitos sobre a velocidade das reações e a formação dos produtos desejados por um longo período, apresentando resistência à desativação catalítica, que pode ocorrer pela redução da área superficial ativa, pelo bloqueio dos poros ou por envenenamento (SCHMAL, 2017).

Neste cenário, o presente estudo buscou sintetizar, por meio de uma revisão bibliográfica expositiva, pesquisas e estudos a respeito dos temas de catálise e reatores catalíticos, com ênfase no projeto desses equipamentos e em suas aplicações. Para tanto, foram analisados diversos estudos, o que inclui livros, de autores como Fogler (2022), Figueiredo e Ribeiro (2007), Schmal (2017) e Vazzoler (2019), artigos científicos, como os publicados em *Applied Catalysis*, periódicos, dissertações e teses. A princípio, foram selecionados estudos primários, como bibliografias básicas de engenharia das reações químicas, e trabalhos científicos direcionados a assuntos mais específicos. Posteriormente, foram filtrados os conteúdos mais relevantes para a pesquisa, assegurando a confiabilidade dos dados e a sinergia com o tema.

Foi abordado o histórico, a relevância, e os principais conceitos associados ao uso e preparação dos catalisadores, para então integrá-los aos processos industriais, explorando a respeito da estrutura das partículas, da configuração dos reatores e das condições operacionais, para permitir a compreensão das melhores escolhas de acordo com as diferentes aplicações.

Dessa forma, o estudo vê como principal objetivo se constituir em um ponto de partida para estudos mais avançados a respeito dos temas, por parte de graduandos e profissionais, sobretudo da área da engenharia química, dado que a cinética de reações catalíticas é um conteúdo complexo, com significativa relevância, além dos recentes recursos tecnológicos desenvolvidos na área, como detectores mais sensíveis em cromatógrafo, sistemas automáticos de injeção, e melhorias associadas à utilização de traçadores (VAZZOLER, 2019).

2. HISTÓRICO

Desde a antiguidade, as civilizações utilizavam processos hoje conhecidos como catalíticos, seja na fabricação de bebidas alcoólicas, cosméticos, tinturas e medicamentos, ou mesmo na conservação de cadáveres (FIGURA 1). Entretanto, tais processos começaram a ser estudados de forma sistemática apenas no início do século XVIII, com o advento da ciência moderna, em que foram profundos diversos relatos sobre reações químicas que aconteciam em condições adversas, e que geravam produtos mais rapidamente a partir da adição de substâncias específicas (PEREIRA; FREIRE JÚNIOR; NÓBREGA, 2014).

Figura 1 – Caixa de cosméticos do século 10 a.C.



Fonte: Gimenez (2020).

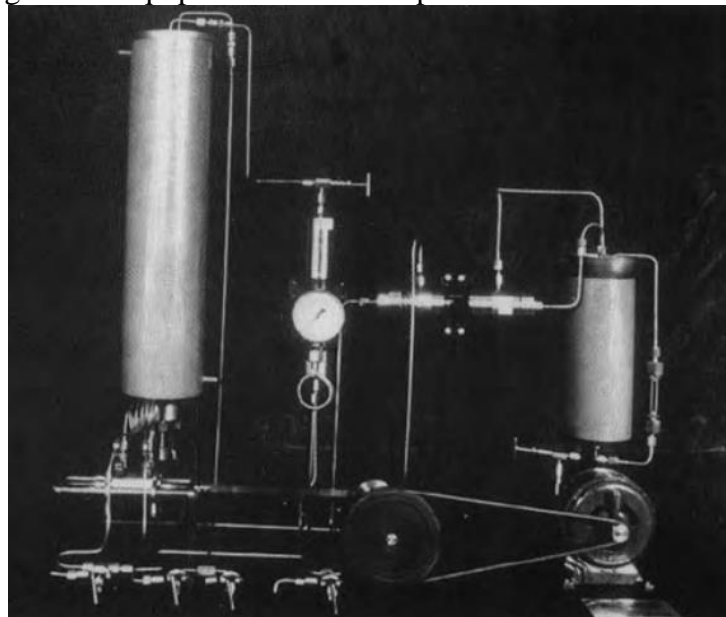
Entre esses relatos, estavam os de Kirchhoff, que em 1814 notou que a adição de pequenas quantidades de ácido promovia a hidrólise do amido e que pequenas quantidades de íons metálicos provocavam a decomposição do peróxido de hidrogênio; os de Humphry Davy, que, em 1817, ao introduzir um fio de platina previamente aquecido sobre uma mistura de gás oxigênio e de gás de mina, percebeu a ocorrência de reações químicas, indicadas pela aumento da temperatura e incandescência do filamento metálico; e os de Henry, que, em 1824, constatou que o etileno inibia a reação do hidrogênio e o oxigênio em platina, evento atualmente designado como envenenamento catalítico (PEREIRA; FREIRE JÚNIOR; NÓBREGA, 2014; THOMAS; THOMAS, 1997).

Tais observações eram tratadas como fenômenos singulares, atribuídas a causas e naturezas diferentes, até que, em 1836, Berzelius inventou o termo catálise para designar processos em que substâncias adicionadas em pequenas quantidades originavam extensas transformações químicas, sem serem consumidas. Contudo, esse efeito foi interpretado de forma errada por Berzelius, que o atribuiu a uma força catalítica (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 2007).

Somente no século XX, marcado pelas maiores descobertas na área da catálise e pelo início da indústria química moderna, que a natureza cinética desse fenômeno foi reconhecida, quando o químico alemão Ostwald Wilhelm definiu os catalisadores como substâncias capazes de alterar a velocidade das reações sem aparecer nos produtos (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 2007). Ostwald também foi responsável pela demonstração de um dos principais processos industriais para obtenção de ácido nítrico, patenteado em 1902, que consiste na oxidação do amoníaco com dioxigênio molecular, sobre a platina, e subsequente hidratação dos óxidos de nitrogênio formados (RIBEIRO, 2015).

Outro marco histórico para a catálise foi a descoberta de K. Fritz Haber, em 1909, sobre uma forma eficiente de produzir grandes quantidades de amoníaco, a partir do hidrogênio e nitrogênio moleculares, utilizando catalisador a base de magnetita, em um reator operando a alta pressão, ilustrado na Figura 2. Esse processo foi aprimorado pela empresa alemã Badische Anilin & Soda-Fabrik (BASF), que deu início à produção comercial do amoníaco nos anos anteriores à Primeira Guerra Mundial (THOMAS; THOMAS, 1997).

Figura 2 – Equipamento utilizado para a síntese de amoníaco.



Fonte: Mendes (2014).

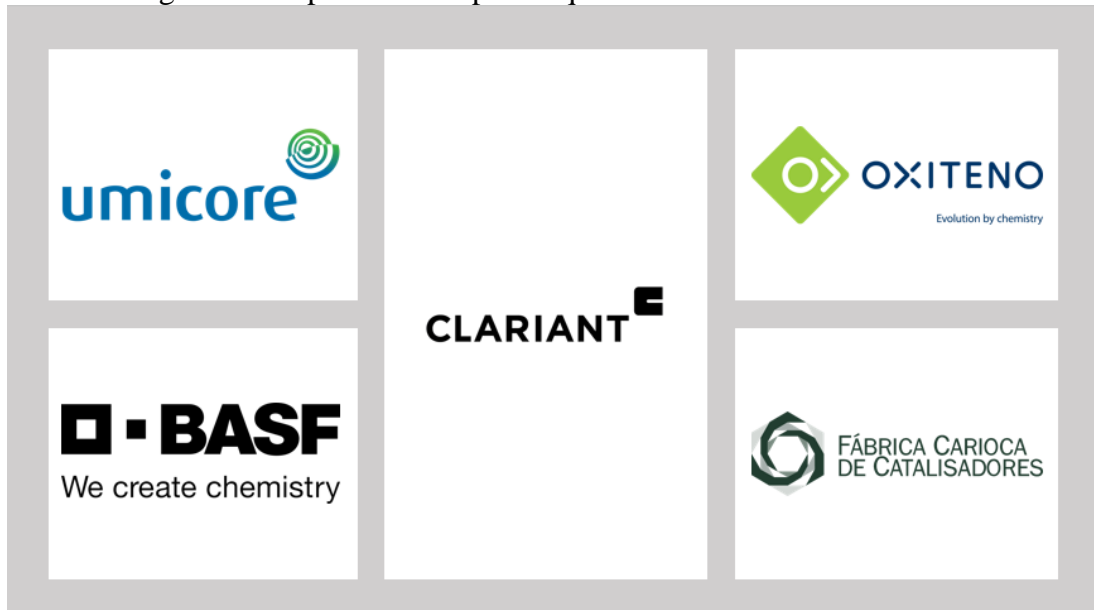
Por conta disso, a Alemanha se destacou no que tange à produção de compostos utilizando catalisadores nas primeiras décadas do século XX, sendo responsável: pela produção de explosivos durante a Primeira Guerra Mundial, dada a crescente produção de amoníaco e aos conhecimentos relacionados à formação de ácido nítrico; pela primeira fábrica de metanol, também implementada pela BASF, recorrendo a reatores operando sob alta pressão e temperatura; e pela introdução do processo Fischer-Tropsch, utilizado para converter gás de síntese (CO e H_2) em hidrocarbonetos e álcoois, utilizando como catalisador cobalto ou ferro. (THOMAS; THOMAS, 1997).

Até então, grande parte dos catalisadores conhecidos eram identificados de forma empírica, por meio da experimentação de diferentes substâncias em reações químicas para aferir as diferenças nas velocidades e na formação dos produtos desejados. Porém, pouco se conhecia a respeito dos catalisadores em nível molecular, como sua estrutura, a atividade na superfície e o modo como as reações são processadas.

Foi apenas com o aprimoramento de diversas técnicas que tais conhecimentos se tornaram mais abrangentes, permitindo a descoberta de novos processos químicos que constituem a base da moderna indústria química e petroquímica. Alguns nomes se destacaram entre as décadas de 1930 e 1940, como: Taylor, que indicou razões para acreditar que a adsorção ocorria de forma preferencial em fissuras, picos e descontinuidades na superfície dos catalisadores, conhecidos como sítios ativos; Brunauer, Emmett e Teller, que por meio da teoria da adsorção física, propuseram um método de aferir as áreas superficiais dos catalisadores; e Balandin, que postulou a teoria de que a atividade catalítica dependia fortemente do arranjo geométrico dos átomos na superfície (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 2007; THOMAS; THOMAS, 1997).

Já no Brasil, os primeiros esforços sistemáticos para desenvolvimento da catálise como área de pesquisa aconteceram a partir de 1960, com a instalação dos primeiros parques industriais de refino de petróleo e petroquímica, setores em que esse tema é essencial. O mercado de catalisadores no Brasil, é marcado por empresas de origem nacional, como a Oxiteno, especializada em catalisadores para a geração de hidrogênio e para a oxidação do etileno a óxido de etileno, e a Fábrica Carioca de Catalisadores (FCC), que se dedica à produção de catalisadores para refino de petróleo; e por multinacionais como a UMICORE e a BASF, as quais produzem, entre outros insumos, catalisadores automobilísticos, e a Clariant, que tem como unidades de negócios: químicos, adsorventes e aditivos, e catalisadores (FIGURA 3) (BERNARDO-GUSMÃO; PERGHER; SANTOS, 2017).

Figura 3 – Importantes empresas que atuam no mercado nacional.



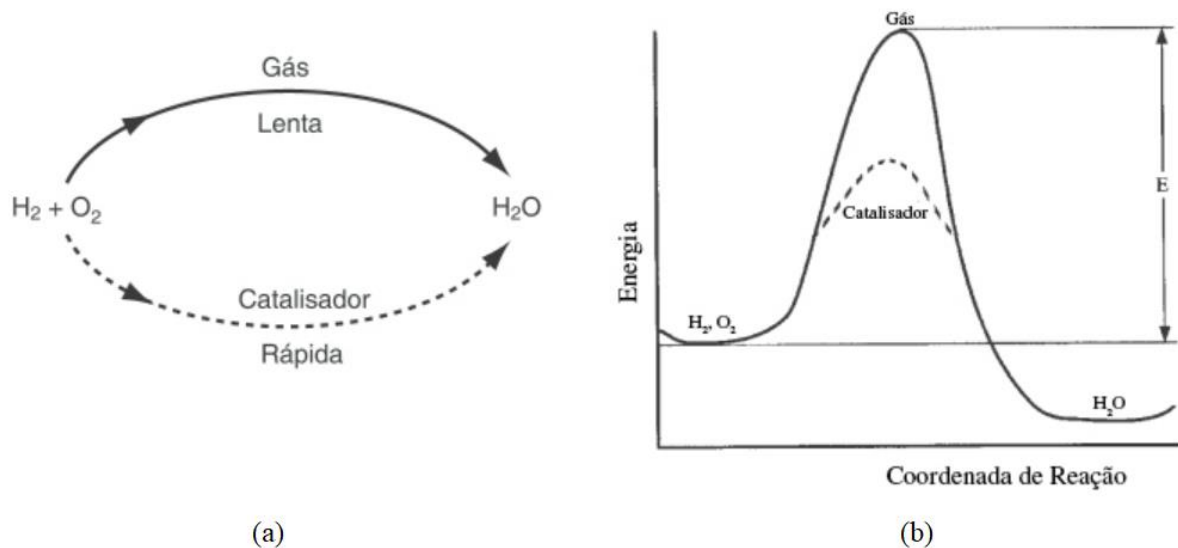
Fonte: Da autora (2023).

Ainda que o desenvolvimento desse mercado tenha sido motivado por dificuldades de importações e por questões estratégicas, o incentivo à área de catálise é importante para alavancar o setor industrial no Brasil, sobretudo para produção de insumos químicos biorrenováveis, devido ao seu alto potencial agrícola (BERNARDO-GUSMÃO; PERGHER; SANTOS, 2017).

3. PROPRIEDADES E TIPOS DOS CATALISADORES

Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC, 1976), os catalisadores são substâncias capazes de promover alterações na velocidade das reações químicas sem serem consumidas no processo. Essas alterações são proporcionadas por mudanças no mecanismo de reação, que promovem percursos reacionais energeticamente favoráveis, por meio da redução da energia de ativação (E). A Figura 4 exemplifica a diferença na formação de H_2O ocasionada pela adição de um catalisador de platina, na mistura reacional de hidrogênio e oxigênio gasosos.

Figura 4 – Diferentes mecanismos de reação para a formação de H_2O , do ponto de vista cinético (a) e energético (b).



Fonte: Adaptado de Fogler (2022).

Por meio da análise da Figura 4, é possível notar que, apesar da alteração da energia de ativação, o estado inicial e o final permanecem os mesmos, de forma que a energia livre do sistema é mantida. Desse modo, os catalisadores promovem o aumento da atividade, sem alterar o equilíbrio químico. Essa atividade geralmente é expressa em relação à velocidade da reação catalisada (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 2007).

A adição de catalisadores pode ainda promover ajustes na seletividade, propriedade definida pela capacidade de favorecer a formação do produto desejado, por meio da conversão de reagentes segundo um mecanismo específico. A Tabela 1 apresenta diferentes produtos formados a partir do gás de síntese, que consiste na mistura de CO e H_2 , dada a utilização de diferentes processos catalíticos, já considerando as devidas condições operacionais de temperatura e pressão.

Tabela 1 – Reações do gás de síntese.

Catalisadores	Temperatura (°C)	Pressão (atm)	Produtos
Ni	100-200	1-10	CH ₄ + H ₂ O
ZnO-Cr ₂ O ₃	400	500	CH ₃ OH + H ₂ O
Co/ThO ₂	190	500	CH ₄ , C ₂ H ₆ e alcanos superiores + H ₂ O
Fe + álcali	315	15	Alcanos + H ₂ O + olefinas, álcoois e ácidos
Ru	200	200	Alcanos de peso molecular elevado + H ₂ O
ThO ₂	400	200	Alcanos de cadeia ramificada + H ₂ O

Fonte: Adaptado de Burwell (1997), citado por Figueiredo e Ribeiro (2007).

Para garantir uma longa vida útil, é importante que os catalisadores sejam estáveis e tenham alta capacidade de regeneração, de modo a manter a estabilidade das fases sólidas ao decorrer das reações e a resistência aos processos de desativação, caracterizados pela diminuição da disponibilidade dos sítios ativos ao longo do tempo, seja por mecanismos de natureza física ou química (DALBERTO et. al, 2021; FIGUEIREDO; RIBEIRO, 2007).

Essa estabilidade está relacionada às propriedades mecânicas e térmicas dos catalisadores, as quais são adaptadas de acordo com os processos em que os materiais são utilizados, uma vez que cada tipo de reator e cada reação exigem condições diferentes para garantir bons desempenhos. De forma geral, em reatores de leitos fluidizado e móvel, os catalisadores devem apresentar resistência ao atrito, de forma a reduzir as perdas de catalisador e evitar a formação de finos, já nos reatores de leito fixo, como a perda de carga é o principal fator considerado, é importante que apresentem resistência à compressão, para suportar as pressões impostas e impedir a desagregação nos processos de carga e descarga. A condutividade térmica, por sua vez, é indispensável em processos altamente endotérmicos ou exotérmicos, uma vez que auxilia na redução dos gradientes de temperatura (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 2007).

Portanto, um bom catalisador é caracterizado pela combinação das características anteriormente citadas: atividade, seletividade e estabilidade, considerando as necessidades do processo catalítico em que serão utilizados. Essas características estão não só associadas à composição dos catalisadores, como também às tecnologias de preparação.

Na catálise industrial, há uma divisão clássica entre catálise homogênea e heterogênea. Na catálise homogênea, o catalisador e os reagentes se encontram na mesma fase, o que proporciona vantagens como: facilidade no controle da temperatura e pressão, alta seletividade em algumas reações e utilização de quase todas as moléculas durante a atividade catalítica.

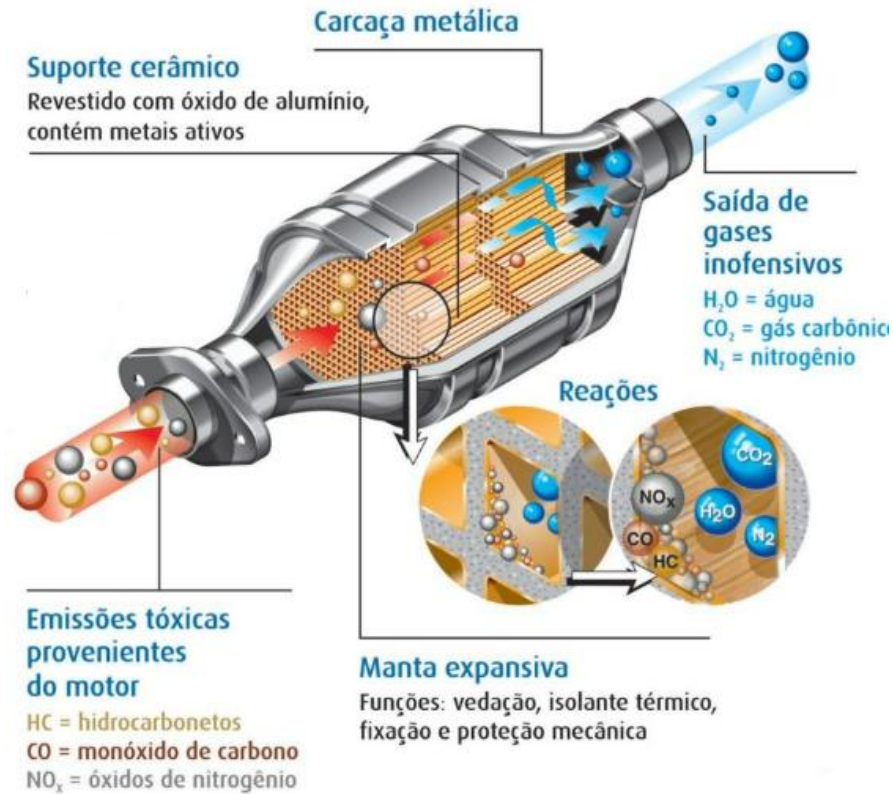
Entretanto, apresenta desvantagens significativas, como custos elevados na separação e recuperação dos catalisadores, e problemas de corrosão em reações envolvendo catalisadores ácidos (LEVENSPIEL, 1999).

Já na catálise heterogênea, além dos catalisadores e reagentes apresentarem fases distintas, as reações acontecem na interface entre elas, por meio de um processo denominado adsorção, em que moléculas do meio fluido são interligadas à superfície do catalisador sólido, de forma que a velocidade da reação é proporcional à área superficial, fornecida geralmente por uma estrutura porosa interna. Contudo, apenas em pontos específicos dessa estrutura, denominados sítios ativos, os intermediários altamente reativos são estabilizados por um tempo suficientemente longo para permitir a reação (FOGLER, 2022).

Esta classe é atraente do ponto de vista econômico, sobretudo devido à possibilidade de separar, de forma simples e completa, o catalisador do meio reacional (SILVA; RODRIGUES; ANDRADE NONO, 2008). Por conta disso, trata-se do tipo dominante no mercado de catalisadores, correspondendo a cerca de 74% em volume, em grande parte associado à indústria de refino do petróleo, da petroquímica, da química de base e de abatimento de poluentes (BERNARDO-GUSMÃO; PERGHER; SANTOS, 2017).

Na catálise heterogênea, os catalisadores sólidos podem ser mássicos ou suportados. Nos catalisadores mássicos, toda sua massa pode ser constituída por superfícies ativas, como é o caso dos óxidos de bismuto e molibdênio utilizados na oxidação de olefinas. Já nos suportados, os quais possuem maior utilização industrial, partículas de um material ativo são dispersas sobre um suporte, que confere ao catalisador porosidade e resistência mecânica (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 2007). Exemplos desse tipo de catalisadores incluem conversores catalíticos de leito de recheio, utilizados em automóveis para abatimento de poluentes, e catalisadores de platina sobre alumina, empregados na reforma de petróleo (FOGLER, 2022). A Figura 5 ilustra o funcionamento de um catalisador automotivo suportado, que tem como objetivo converter gases poluentes da combustão, como monóxido de carbono, óxido de nitrogênio e hidrocarbonetos, em substâncias inofensivas a saúde humana.

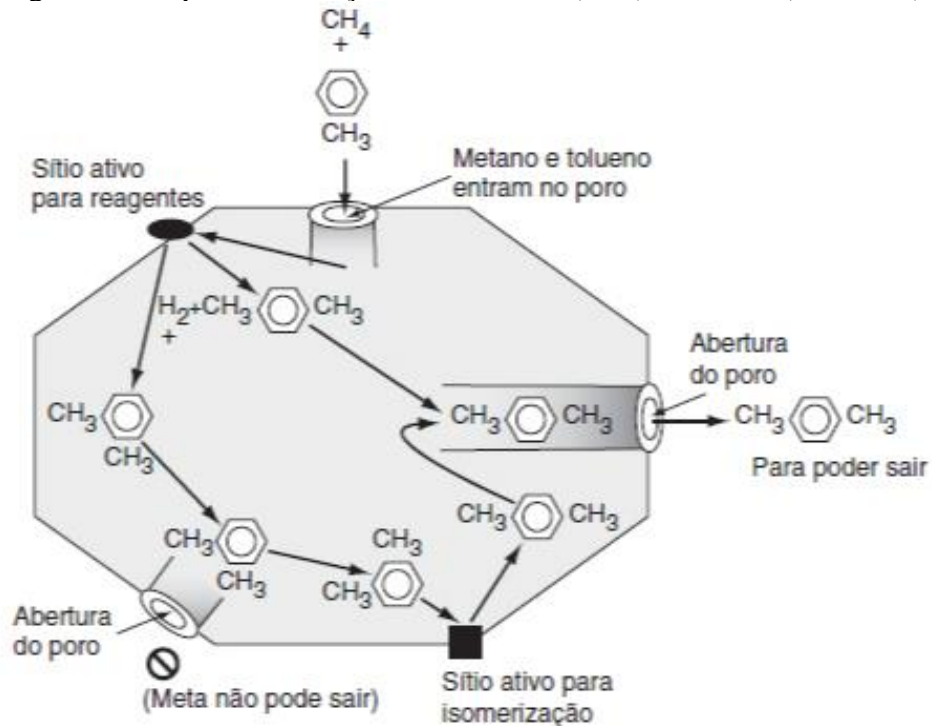
Figura 5 – Catalisador automotivo.



Fonte: Adaptado de UMICORE (2021).

Os suportes mais utilizados são: sílica, alumina, sílica-aluminas amorfas, zeólitos e carvão ativado. Por vezes, esses materiais são utilizados para compor catalisadores bastante seletivos, denominados peneiras moleculares, em que os poros são regulares e capazes de permitir a reação apenas de moléculas desejadas. Um exemplo típico é o da reação entre metano e tolueno na superfície interna de um catalisador zeolítico, que possui alta seletividade para formação de para-xileno, visto que entre os isômeros formados, é o único que consegue passar pela abertura dos poros, conforme ilustrado na Figura 6 (FOGLER, 2022).

Figura 6 – Esquema da reação entre metano (CH_4) e tolueno ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$).



Fonte: Adaptado de Fogler (2022).

Os catalisadores podem ainda contar com promotores, que são substâncias sem atividade catalítica própria, mas que adicionadas a eles em pequenas quantidades (1-5%) são capazes de melhorar o desempenho, seja por meio do auxílio na preparação e conservação de fases catalíticas bem dispersas, ou do incremento da seletividade ou atividade. Como exemplo temos os óxidos de alumínio, cálcio, magnésio e silício, que atuam como promotores estruturais que inibem a sinterização do ferro, utilizado como catalisador no processo de síntese de amônia. A adição desses compostos é importante, pois o processo é conduzido sob temperaturas elevadas, na faixa de 450 a 500 °C (FUENTES, 2006).

4. PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

Como relatado anteriormente, as principais características dos catalisadores estão associadas intimamente a tecnologia de preparação utilizada. Na preparação, é empregada uma série de operações unitárias para condicionar o grau de dispersão dos agentes ativos dos catalisadores e sua estrutura porosa. Contudo, a ordenação e as condições operacionais diferem quando se trata de um catalisador mássico ou suportado (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 2007).

4.1. Mássicos

De forma geral, os catalisadores mássicos são preparados por meio das seguintes etapas: precipitação, lavagem, secagem, calcinação e ativação.

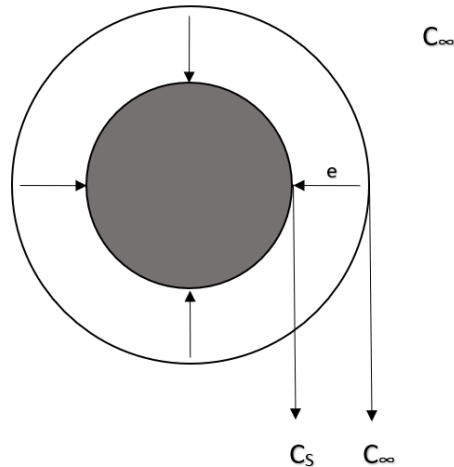
A precipitação, caracterizada pela formação de uma fase sólida a partir de uma fase líquida, é uma etapa determinante da textura final do catalisador. Os precipitados podem ser cristalinos, formados por estruturas organizadas e pouco porosas, ou amorfos, em que se distinguem os hidrogéis e os floculados. A formação deles acontece por meio de duas etapas: nucleação e crescimento dos cristais (LE PAGE, 1987).

A nucleação consiste na formação de pequenos cristais ou sementes do sólido na solução mãe. Esse processo pode ser tanto homogêneo, quando as sementes são formadas desde a solução por meio da interação com íons ou moléculas que cristalizam de forma irreversível, quanto heterogêneo, quando o contato com outro sólido proporciona uma redução de energia suficiente para permitir a formação de partículas (LE PAGE, 1987).

Já o crescimento dos cristais é um processo físico-químico que ocorre na interface sólido-solução, e que tem a cinética controlada pela transferência de massa do soluto através da camada limite, conforme esquematizado na Figura 7 (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 2007). A velocidade de crescimento (V_C) é dada pela Equação 1, em que D é o coeficiente de difusão do soluto, S_G a área de superfície do cristal, C_∞ a concentração do soluto no meio fluido, C_s a concentração na superfície e “ e ” a espessura da camada limite.

$$V_C = D * S_G * \frac{C_\infty - C_s}{e} \quad (1)$$

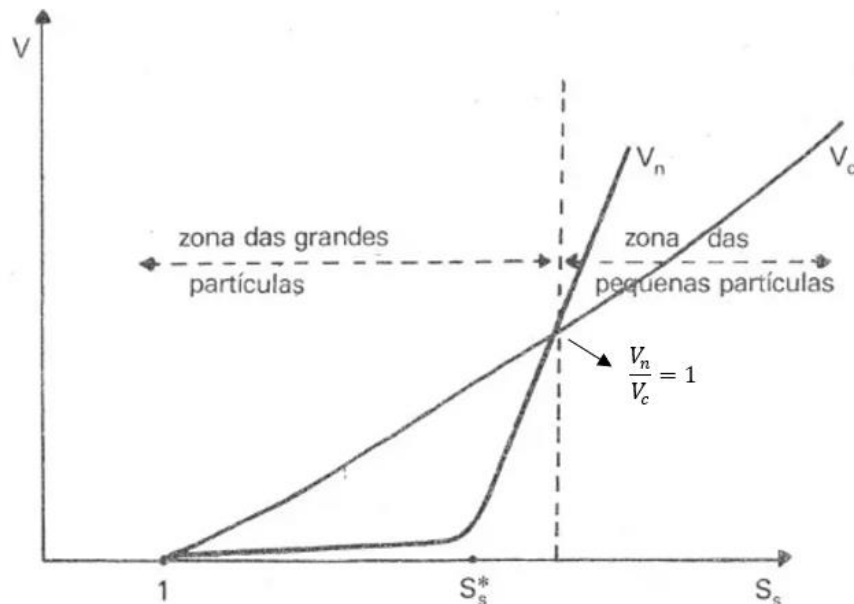
Figura 7 – Representação de um cristal em crescimento.



Fonte: Adaptado de Figueiredo e Ribeiro (2007).

Por meio da análise da Figura 8, nota-se que tanto a velocidade de nucleação (V_n) quanto a de crescimento (V_c) estão relacionadas ao grau de saturação do sistema (S_s) e que a dimensão das partículas é função da razão entre elas (V_n/V_c). Quanto maior essa razão, menor o tamanho das partículas formadas (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 2007).

Figura 8 – Velocidades de crescimento e nucleação em função da sobressaturação.



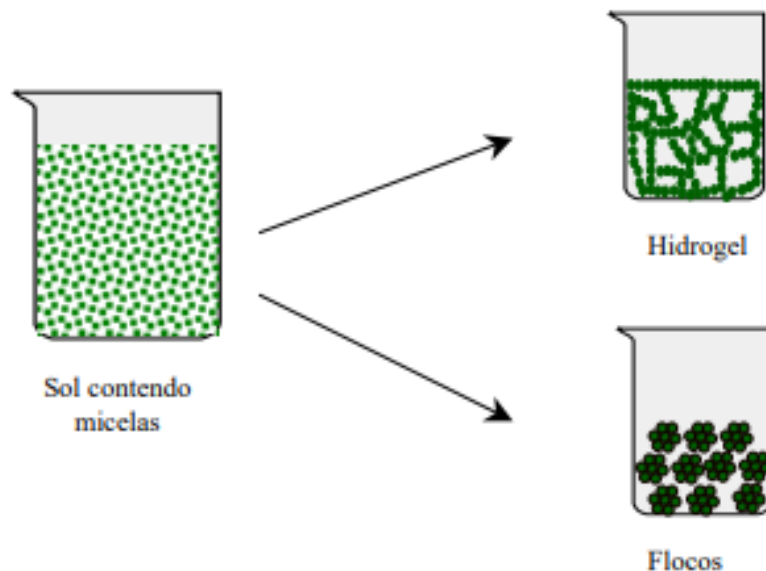
Fonte: Adaptado Figueiredo e Ribeiro (2007).

Nesse sentido, a agitação do meio aquoso favorece a formação partículas menores, já que a concentração na superfície aumenta (C_s) em decorrência de melhores condições de transferência de massa. Enquanto a elevação da temperatura favorece, geralmente, a formação

de partículas grandes, devido a redução da sobressaturação do sistema (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 2007).

Durante o crescimento das partículas pode ocorrer a formação de uma solução coloidal, em que micelas permanecem separadas devido às cargas elétricas na superfície e no fluido em que estão imersas. As partículas possuem grande afinidade com a solução, mas forças repulsivas evitam a coagulação com outras micelas. Para vencer a repulsão eletrônica, são adicionados agentes flocculantes que permitem a modificação das forças iônicas, de modo a favorecer a coagulação das partículas, formando géis ou floculados, conforme a Figura 9 (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 2007; FUENTES, 2006).

Figura 9 – Formação de géis e flocos.



Fonte: Fuentes (2006).

Os hidrogéis são formados em um processo cineticamente lento denominado gelificação, em que cada partícula se liga a duas ou três partículas, no máximo, originando uma cadeia. Já os flocos são formados por um processo cineticamente rápido, conhecido como floculação, que permite a origem de precipitados com um número elevado de ligações entre as partículas (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 2007). Tais processos dependem de uma série de fatores, como: natureza química do agente utilizado, concentração e tamanho das micelas, forças iônicas da solução e pH (LE PAGE, 1987).

Após a precipitação, a solução pode ser decantada, filtrada ou centrifugada, para então passar pelo processo de lavagem, que tem como objetivos: a substituição da solução mãe presente nos poros por água, a diluição dos íons ou moléculas adsorvidas na superfície do sólido e a troca de íons indesejáveis por outros que se decompõem facilmente (LE PAGE, 1987).

Em seguida, os sólidos passam por um processo de secagem, que ocorre geralmente a temperaturas de 100 a 200 °C, para eliminar o solvente presente nos poros e na superfície. Para tanto, são submetidos a altas tensões capilares, que podem ocasionar fechamento dos poros, desde que prevaleçam diante das ligações químicas e repulsões eletrostáticas, que tendem a manter a estrutura em seu estado inicial. A contração da estrutura dos sólidos é inversamente proporcional ao diâmetro dos poros, uma vez que as forças capilares decrescem à medida que o diâmetro dos poros aumenta (FUENTES, 2006).

Para manter a estrutura do sólido praticamente inalterada, a secagem pode ocorrer em temperaturas mais elevadas que a temperatura crítica do solvente ou por evaporação sob vácuo em temperaturas baixas, entre -50 e -5 °C (FUENTES, 2006).

Os precursores dos catalisadores, já secos, passam então por um processo de calcinação, cujo objetivo é obter uma estrutura bem definida e conferir resistência mecânica a eles. Esse processo influencia propriedades texturais como área específica, volume e repartição dos poros, que por sua vez interferem na atividade, seletividade e estabilidade dos catalisadores (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 2007).

Segundo Figueiredo e Ribeiro (2007), durante a calcinação podem ocorrer inúmeras transformações, como:

- reações químicas de decomposição térmica dos precursores dos agentes ativos, e conseqüente liberação de produtos voláteis que conferem porosidade ao catalisador;
- alterações da estrutura cristalina com mudança de fase, passagem de estrutura cristalina a amorfa ou estabilização da estrutura cristalina;
- modificações da textura por sinterização, processo que modifica o tamanho das partículas e, conseqüentemente, a área específica, devido a efeitos térmicos.

Dessa forma, a porosidade final obtida depende não só das condições operacionais da calcinação, mas também da natureza do precursor do agente ativo e da sua resistência à sinterização. Nesse sentido, o melhor precursor é aquele que consegue operar em temperaturas suficientemente altas para favorecer a eliminação de materiais voláteis, sem provocar sinterização.

4.2. Suportados

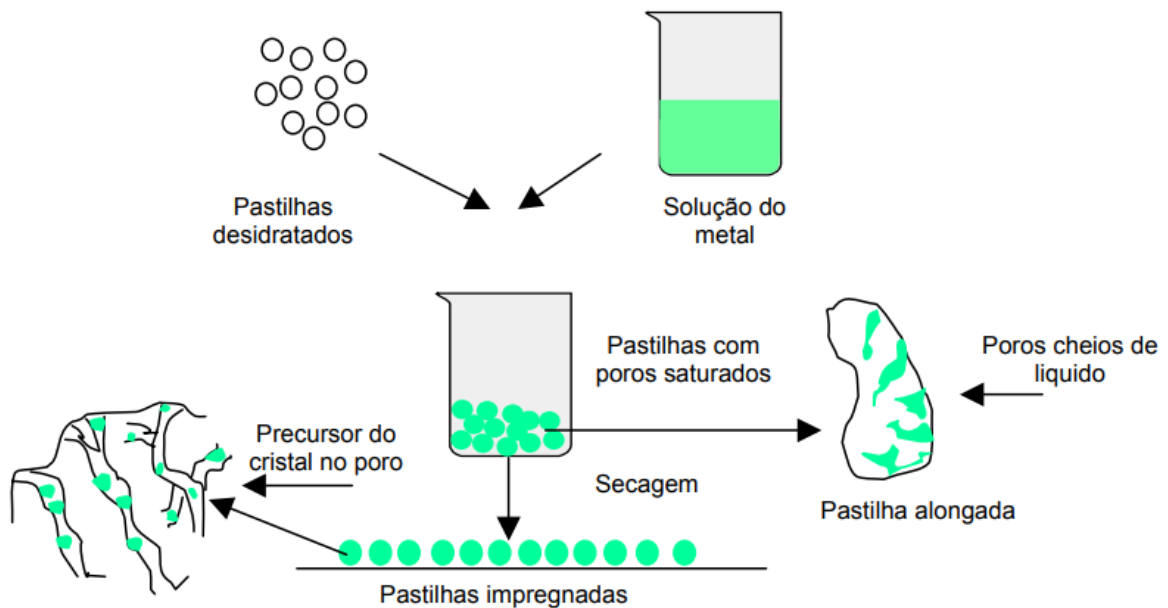
O esquema geral de preparação dos catalisadores suportados se diferencia dos mássicos sobretudo nas etapas iniciais, em que há a deposição dos componentes ativos sobre os suportes, seja por impregnação, adsorção e troca iônica ou precipitação.

4.2.1. Impregnação

O método de impregnação envolve três etapas: contato do suporte com a solução impregnante por um tempo determinado, secagem do suporte impregnado e ativação do catalisador, seja diretamente a partir da calcinação ou por redução. A depender da quantidade total de solução impregnante, esse método se diferencia em impregnação úmida, quando o suporte é mergulhado em excesso de solução ($V_{\text{solução}} > V_{\text{poros}}$), e em impregnação seca, quando é realizada com uma solução para preenchimento dos poros, conhecendo-se previamente o volume deles ($V_{\text{solução}} = V_{\text{poros}}$) (PEREGO; PIERLUIGI, 1997; SCHMAL, 2012).

A Figura 10 ilustra um procedimento de impregnação úmida, em que o suporte seco é imerso em uma solução aquosa preparada com os sais precursores das espécies ativas. Após a solução penetrar no interior dos poros e atingir o ponto de saturação, o suporte passa por secagem em atmosfera de ar, gás inerte ou sob vácuo (FARRAUTO; BARTOLOMEW, 1997).

Figura 10 – Preparação de catalisadores suportados via impregnação úmida.



Fonte: Adaptado de Fuentes (2006).

4.2.2. Adsorção e troca iônica

No método de adsorção, a superfície do suporte, em contato com soluções salinas de metais, adsorve os cátions ou ânions nos sítios ativos contendo prótons ou grupos hidroxilas. Geralmente, essa interação acontece por ligações iônicas, que são formadas por meio da difusão

dos cátions presentes na solução (A) para o interior da estrutura do sólido, substituindo os cátions de compensação (B), até atingir o equilíbrio (FARRAUTO; BARTOLOMEW, 1997; FIGUEIREDO; RIBEIRO, 2007). Se os cátions forem monovalentes, a equação de equilíbrio, pode ser expressa como mostra a Equação 2, em que o subscrito S representa os cátions em solução e o subscrito Z os ligados ao sólido utilizado como suporte.



Para garantir a eficiência nesse processo, é necessário que os sais escolhidos, para gerar os íons que contenham o elemento precursor do catalisador, sejam compatíveis com a carga da superfície do suporte.

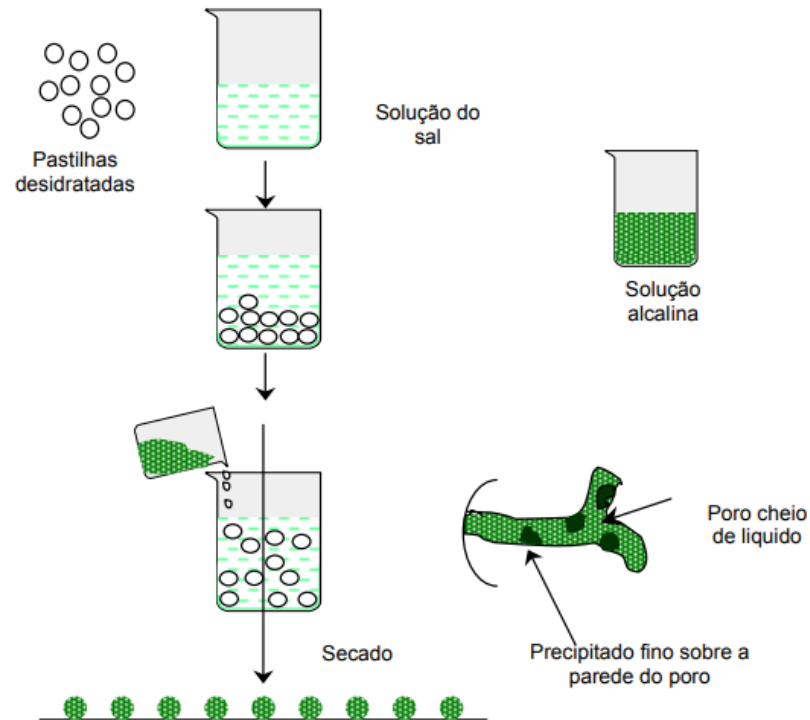
4.2.3. Precipitação

No método de precipitação, o sistema, contendo o suporte imerso em solução salina, é agitado suavemente durante a adição de uma base ou sal, para promover a precipitação do precursor do catalisador nos poros do suporte, na forma de hidróxido ou carbonato, por meio do controle do pH (FARRAUTO; BARTOLOMEW, 1997).

Em determinados casos, os precursores do suporte e da fase ativa são coprecipitados, para obter formulações ricas em metal, como por exemplo, a preparação do catalisador de Níquel/Alumina a partir da coprecipitação de carbonato de níquel e hidróxido de alumínio, em solução dos nitratos respectivos, por adição de carbonato de sódio (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 2007).

A Figura 11 apresenta, de forma geral, as etapas na preparação de catalisadores suportados por precipitação da fase ativa. Os suportes são adicionados, na forma de pastilhas ou pó, em solução salina contendo o precursor da fase ativa. O sistema formado é agitado enquanto se adiciona uma base, até que ocorra a precipitação na forma de um sal nos poros dos suportes (FARRAUTO; BARTOLOMEW, 1997).

Figura 11 – Etapas na preparação de catalisadores suportados por precipitação da fase ativa.



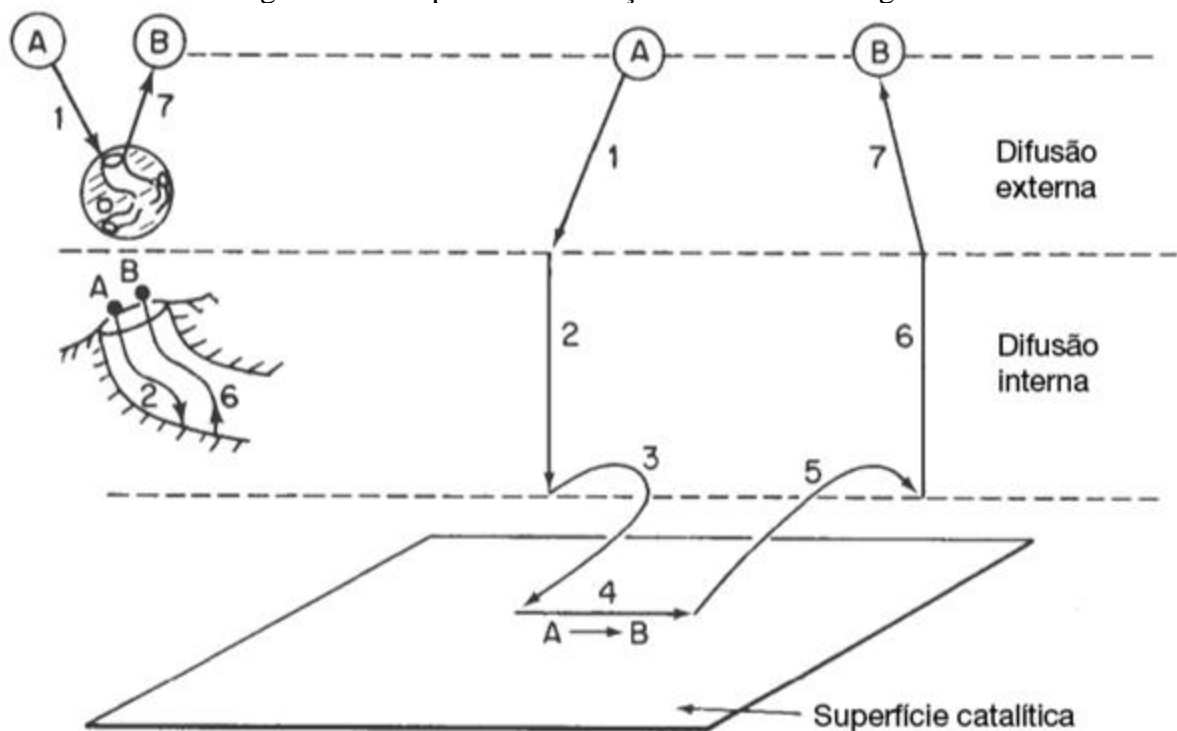
Fonte: Fuentes (2006).

Posteriormente, as pastilhas passam pelos demais processos: secagem, calcinação e ativação. A partir do processo térmico de calcinação, podem ser obtidos óxidos metálicos, que constituem a forma final de grande parte dos catalisadores heterogêneos, e para eliminar impurezas que podem estar contaminando os catalisadores. Contudo, quando estes atuam na forma reduzida de um determinado metal, torna-se necessário uma etapa de redução, denominada ativação, para converter óxidos e sais dos precursores para a forma metálica (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 2007; FUENTES, 2006).

5. ETAPAS DE UMA REAÇÃO CATALÍTICA

Como a catálise heterogênea é um fenômeno de contato, as reações ocorrem por meio de uma sequência de etapas individuais para que partículas do meio fluido sejam interligadas a superfície ativa dos catalisadores, possibilitando a formação e liberação dos produtos desejados. De acordo com Fogler (2022), esse processo ocorre em sete etapas consecutivas: difusão dos reagentes até a superfície externa dos catalisadores (1), difusão dos reagentes da entrada do poro até as vizinhanças da superfície catalítica interna (2), adsorção nos sítios ativos presentes na superfície do catalisador (3), reação química (4), dessorção dos produtos da superfície (5), difusão dos produtos do interior da partícula até a entrada dos poros na superfície externa (6) e transferência de massa dos produtos da superfície externa das partículas até o seio do fluido (7). Essas etapas estão representadas na Figura 12, para uma reação de isomerização ($A \rightarrow B$).

Figura 12 – Etapas de uma reação catalítica heterogênea.



Fonte: Fogler (2022).

As etapas ilustradas na Figura 12 podem influenciar de forma mais ou menos significativa a velocidade global da reação, a qual é limitada pela mais lenta entre elas. Quando as etapas de difusão (1, 2, 6 e 7) são muito rápidas em relação as de reação (3, 4 e 5), as concentrações nas proximidades da superfície catalítica e no seio do fluido são praticamente as mesmas, de forma que o transporte dos reagentes e produtos não afeta de forma significativa a

velocidade global da reação. Já nos casos em que as etapas de reação são muito rápidas se comparadas as de difusão, a velocidade global é limitada pelo transporte, podendo ser mais afetada pela difusão externa ou interna. Quando a difusão do seio do fluido até a superfície externa das partículas é limitante do processo, modificações no fluxo em torno dos catalisadores alteram a velocidade global da reação, ao contrário do ocorre quando a difusão no interior dos poros é a etapa mais lenta (FOGLER, 2022).

5.1. Difusão externa e seus efeitos

Para que a reação possa acontecer, os reagentes devem, primeiramente, fluir sobre um filme formado ao redor da superfície do catalisador, cuja espessura (δ) depende das condições hidráulicas do reator. Quando a transferência de massa é lenta, essa etapa é limitante da velocidade global, devido a barreira difusional provocada por este filme (SCHMAL, 2017). Nesse caso, a velocidade da reação ($-r''_A$), que consiste no número de A que reage por unidade de tempo e de área superficial do catalisador, é dada pela Equação 3, em que C_{Ab} é a concentração do reagente A no seio do fluido, C_{As} a concentração de A na superfície externa do catalisador e k_C o coeficiente de transferência de massa, que por sua vez é função da velocidade do fluido (U) e do diâmetro da partícula (d_p).

$$-r''_A = k_C * (C_{Ab} - C_{As}) \quad (3)$$

O coeficiente de transferência de massa (k_C) é diretamente proporcional ao coeficiente de difusão D_{AB} e inversamente proporcional a espessura da camada limite δ , como mostra a Equação 4.

$$k_C = \frac{D_{AB}}{\delta} \quad (4)$$

Esse coeficiente pode ser encontrado tanto por meio de experimentação, como por meio correlações, geralmente expressas na forma do número Sherwood (Sh), em função dos números de Reynolds (Re) e de Schmidt (Sc), sendo esses três adimensionais calculados conforme as Equações 5, 6 e 7, respectivamente; nas quais d_p representa o diâmetro da partícula (m), ν a viscosidade cinemática (m^2/s) e μ a viscosidade dinâmica [$kg/(m.s)$] (FOGLER, 2022).

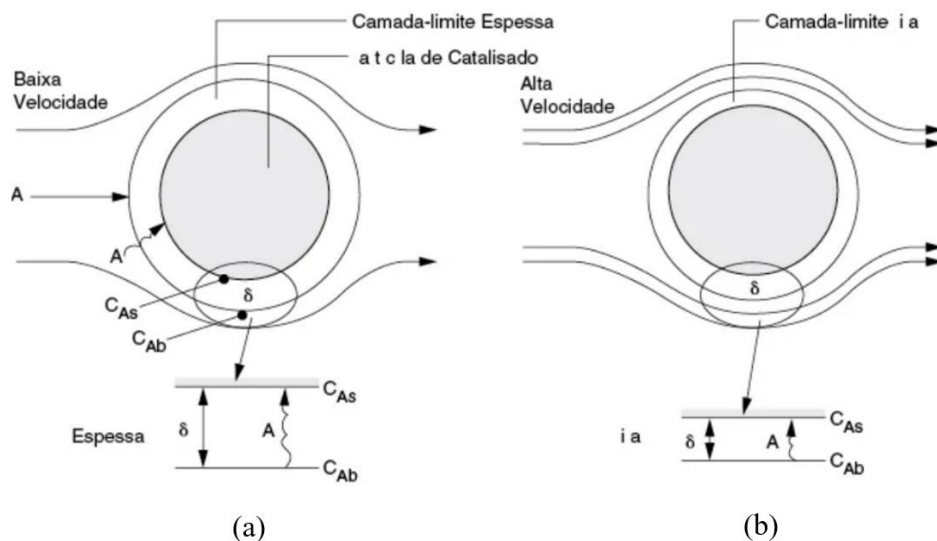
$$S_h = f(Re, Sh) = \frac{k_c * d_p}{D_{AB}} \quad (5)$$

$$S_c = \frac{v}{D_{AB}} \quad (6)$$

$$Re = \frac{U * \rho * d_p}{\mu} = \frac{U * d_p}{\nu} \quad (7)$$

A Figura 13 ilustra a difusão através da camada limite externa ao catalisador em diferentes condições hidráulicas. É possível verificar que a espessura da camada limite decresce à medida que a velocidade do fluido aumenta. Dessa maneira, para oferecer menores resistências a difusão, condição favorável do ponto de vista cinético, deve-se operar sob altas velocidades ou altos valores de Reynolds (SCHMAL, 2017).

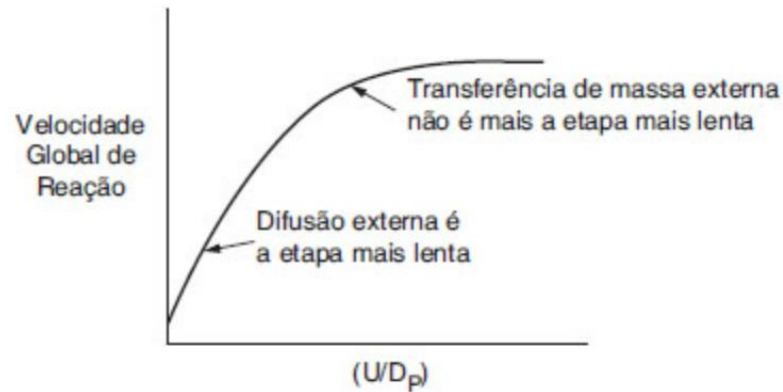
Figura 13 – Difusão através da camada limite externa, para baixa (a) e alta (b) velocidade de escoamento.



Fonte: Adaptado de Fogler (2022).

À medida que a velocidade do fluido aumenta, ou o diâmetro da partícula diminui, o coeficiente de transferência de massa aumenta, até um valor limite em que $C_{As} \approx C_{Ab}$. Quando esse valor é atingido, a velocidade global da reação deixa de ser limitada pela difusão externa, conforme apresentado na Figura 14 (FOGLER, 2022).

Figura 14 – Efeito da velocidade do fluido e dimensão da partícula sobre a velocidade global da reação.



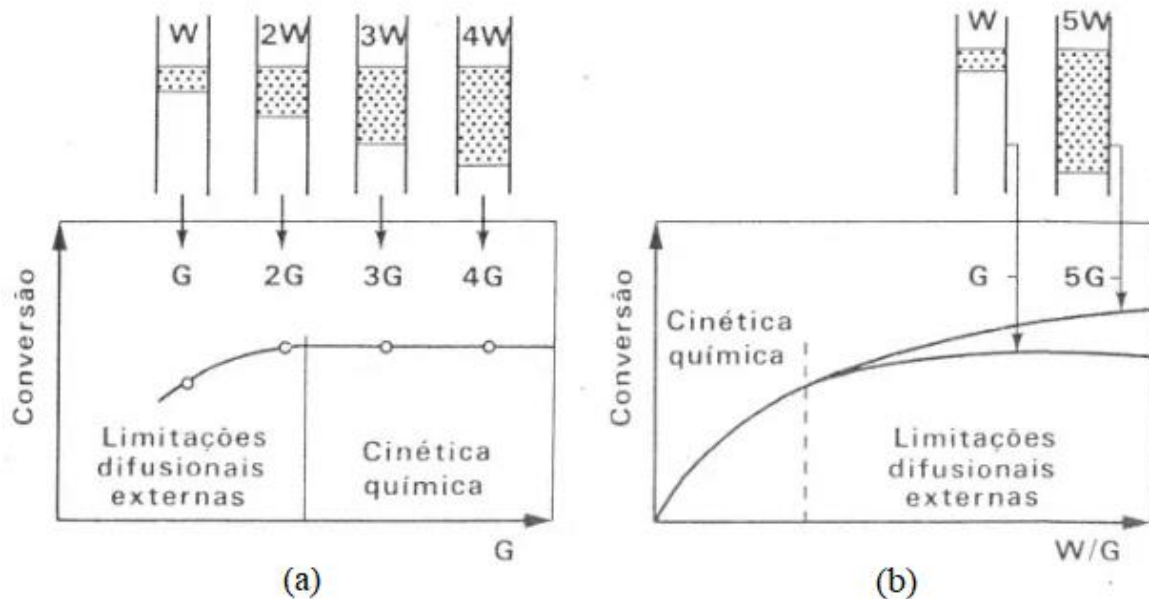
Fonte: Fogler (2022).

Segundo Figueiredo e Ribeiro (2007), a verificação experimental das limitações difusionais externas em reatores pode ser realizada por dois métodos, ilustrados na Figura 15.

a) Determinação da conversão em função da vazão mássica (G) em diferentes ensaios, nos quais deve-se manter constante o tempo de contato, dado pela razão entre massa do catalisador (W) e a vazão mássica (G).

b) Determinação da conversão em função do tempo de contato, para diferentes massas de catalisador.

Figura 15 – Detecção das limitações difusionais externas, métodos (a) e (b).



Fonte: Figueiredo e Ribeiro (2007).

Os métodos (a) e (b) apresentados na Figura 10 permitem identificar, respectivamente, o valor de G em que a conversão se mantém, o que indica ausência de limitações difusivas

externas, e o valor de W/G a partir do qual os efeitos dessas limitações são notáveis (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 2007). Nota-se que quando as limitações impostas pela difusão externa são notáveis, o aumento da velocidade do fluido promove não só o aumento da velocidade global da reação, conforme ilustrado na Figura 14, como também da conversão obtida.

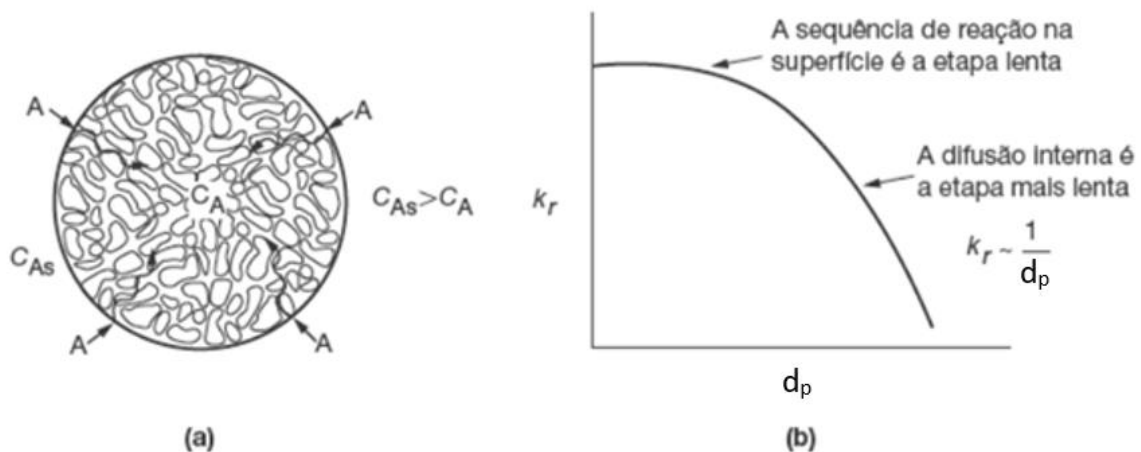
5.2. Difusão interna e seus efeitos

Em catalisadores porosos, os sítios ativos estão localizados no interior dos poros. Logo, os reagentes precisam se difundir até a superfície interna para que a reação ocorra. Em partículas maiores, o reagente A leva um longo tempo para se difundir até o interior das partículas se comparado ao tempo de reação no interior dos poros, de modo que o reagente é consumido próximo a superfície externa do catalisador e as regiões ativas próximas ao centro da partícula são desperdiçadas. Em contrapartida, em partículas menores, o tempo de difusão interna é curto e, portanto, não é um fator limitante da velocidade global da reação (FOGLER, 2022). A velocidade de reação pode ser expressa conforme a Equação 8, em que C_{AS} é a concentração do reagente A na superfície externa do catalisador e k_r a constante global da velocidade.

$$-r''_A = k_r * C_{AS} \quad (8)$$

Os efeitos do tamanho das partículas sobre a constante global de velocidade estão representados na Figura 16.

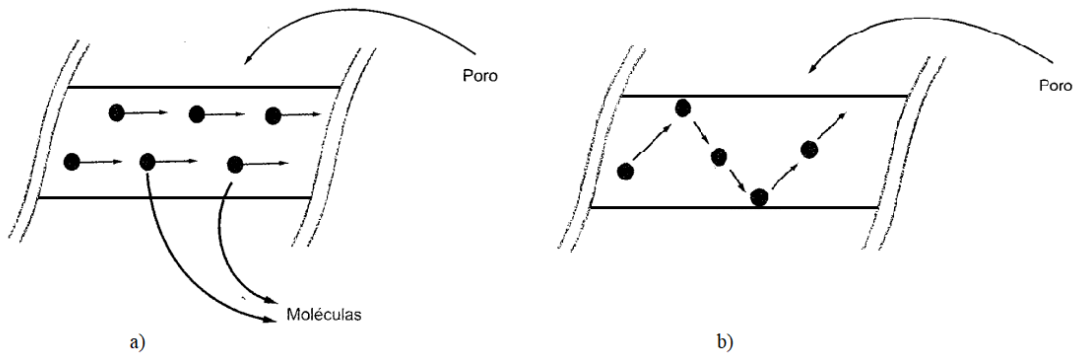
Figura 16 – Efeitos das dimensões das partículas sobre k_R : a) ramificação de um único poro com metal depositado e (b) redução do valor k_R com o aumento de d_p .



Fonte: Fogler (2022).

De forma geral, no interior dos poros podem ocorrer três tipos de difusão: molecular, de Knudsen e configuracional. A difusão molecular, esquematizada na Figura 17(a), é predominante em poros de diâmetro grande (1-10 μm), pois como o livre percurso médio das moléculas é pequeno em relação ao diâmetro dos poros, a transferência de massa ocorre a partir do choque entre as moléculas. Já a difusão de Knudsen prevalece em poros de diâmetro médio (1 – 100 nm), devido ao choque entre as paredes dos poros, conforme ilustrado na Figura 17(b). Por fim, a difusão configuracional ocorre quando o diâmetro das moléculas é da mesma ordem de grandeza do diâmetro dos poros (SCHMAL, 2017).

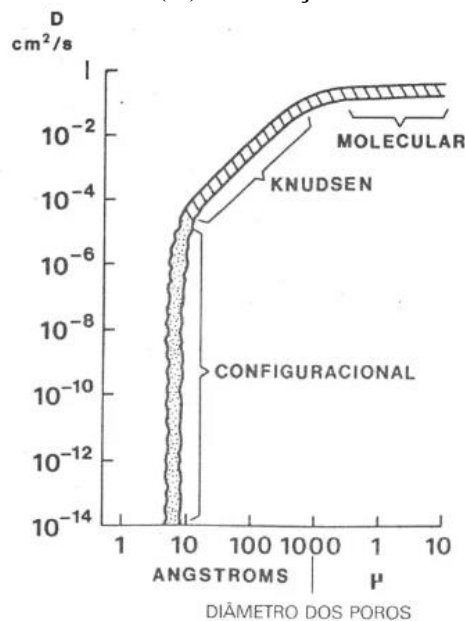
Figura 17 – Difusão molecular (a) e de Knudsen (b).



Fonte: Adaptado de Schmal (2017).

A Figura 18 apresenta a difusividade em função do diâmetro dos poros para os diferentes regimes de difusão.

Figura 18 – Difusividade (D) em função dos diâmetros dos poros.



Fonte: Figueiredo e Ribeiro (2007).

Como os poros dos catalisadores são compostos por uma série de caminhos tortuosos e interconectados, que apresentam cavidades e gargalos com áreas de seção transversal variáveis, define-se um coeficiente de difusão efetivo (D_e), que representa a difusão média em qualquer posição r no catalisador, conforme a Equação 9 (FOGLER, 2022).

$$D_e = \frac{D_{AB} * \varepsilon_p * \sigma}{\tau} \quad (9)$$

Os termos ε_p , τ e σ , definidos de acordo com as Equações 10, 11 e 12, representam, respectivamente, a porosidade do catalisador, a tortuosidade e o fator de constrição.

$$\tau = \frac{\text{Distância real que uma molécula percorre entre dois poros}}{\text{Menor distância entre os dois pontos}} \quad (10)$$

$$\varepsilon = \frac{\text{Volume de espaço vazio}}{\text{Volume total (vazios e sólidos)}} \quad (11)$$

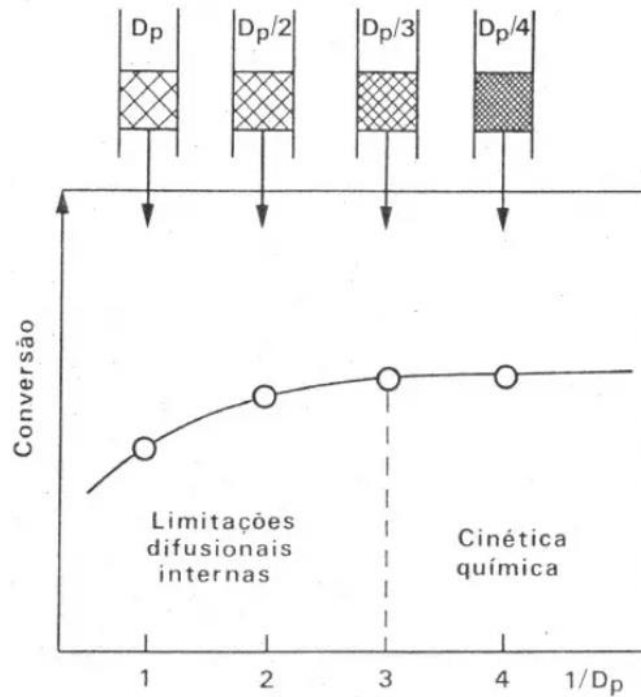
$$\sigma = f \left(\frac{\text{Área máxima}}{\text{Área mínima}} \right)_{\text{poros}} \quad (12)$$

Portanto, a difusividade efetiva contempla não só as irregularidades nos poros, mas também parte da consideração de que nem toda área perpendicular ao fluxo está disponível para a difusão das moléculas.

Para avaliar se os efeitos difusivos nos poros do catalisador são limitantes do processo, podem ser aplicados, segundo Figueiredo e Ribeiro (2007) e Schmal (2017), dois métodos experimentais, apresentados a seguir.

a) Determina-se a conversão em função do diâmetro das partículas, mantendo-se constante as demais variáveis do processo, como: temperatura, pressão, vazão e massa do catalisador. Havendo limitações difusionais, a conversão aumenta com a redução do diâmetro das partículas, conforme apresentado na Figura 19. Dessa forma, é possível determinar o diâmetro da partícula do catalisador a partir do qual elimina-se os efeitos difusivos.

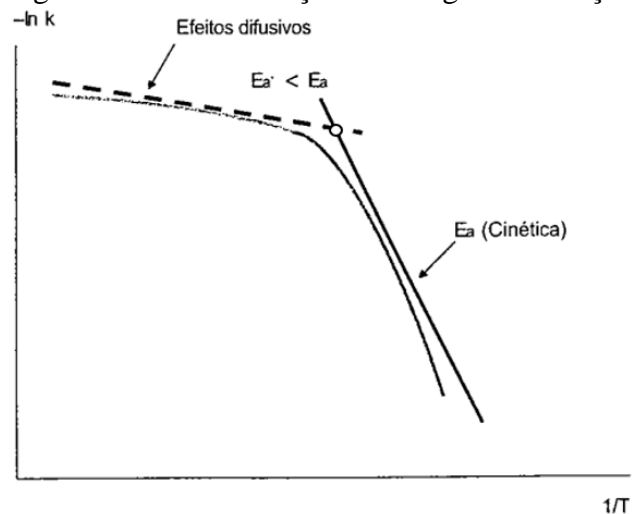
Figura 19 – Determinação da conversão em função do diâmetro da partícula.



Fonte: Figueiredo e Ribeiro (2007).

b) Determina-se a energia de ativação, a partir das constantes cinéticas em diferentes temperaturas, representadas no diagrama de Arrhenius ($\ln(k)$ versus $1/T$), conforme a Figura 20, em que E_a' e E_a representam, respectivamente, a energia de ativação com e sem a presença de efeitos difusivos. Como a energia de ativação é menor a temperaturas mais altas, é possível visualizar a mudança para o regime cinético e, assim, determinar a faixa de temperatura em que os efeitos difusivos são eliminados.

Figura 20 – Determinação da energia de ativação.



Fonte: Adaptado de Schmal (2017).

5.3. Adsorção

Para que uma reação aconteça, pelo menos um dos reagentes deve aderir à superfície do catalisador. O processo que permite essa aderência, de modo a promover a separação de componentes presentes no fluido em contato com o sólido, é conhecido como adsorção, que se diferencia em dois tipos de acordo com a intensidade: adsorção química (quimissorção) ou adsorção física (fisissorção) (NASCIMENTO et. al., 2014). O componente que se acumula na superfície é conhecido como adsorvato, e o sólido no qual o adsorvato acumula, como adsorvente (RUTHVEN, 1984).

Na adsorção física, a interação entre o adsorvato e a superfície do adsorvente ocorre por meio de forças de Van de Waals, as quais são relativamente fracas. Já na adsorção química, a interação entre eles ocorre por meio de troca ou partilha de elétrons, o que resulta em novas ligações químicas, bem mais fortes que no caso da fisissorção. Por conta disso, a quimissorção influencia na velocidade global das reações, uma vez que distende as ligações dos reagentes adsorvidos, facilitando a sua quebra (FOGLER, 2022; NASCIMENTO et. al., 2014).

A partir do momento em que os adsorvatos são postos em contato com os adsorventes, os componentes do meio aquoso tendem a fluir para a superfície do sólido até atingir o equilíbrio, em que a concentração do soluto na fase fluida permanece constante (NASCIMENTO et. al., 2014). Os dados de adsorção são normalmente representados em isotermas de adsorção, as quais fornecem a quantidade de gás adsorvido em diferentes pressões, mantendo a temperatura constante (FOGLER, 2022).

Para tanto, são propostos modelos matemáticos, a partir dos quais são plotadas isotermas, que por sua vez são comparadas com os dados experimentais obtidos, para avaliar se descrevem razoavelmente bem o sistema real (FOGLER, 2022). Entre os modelos mais utilizados está o de Langmuir, devido à simplicidade e à possibilidade de prever a capacidade máxima de adsorção de um determinado material e descrever o comportamento dos dados reais. No entanto, além desse, um outro exemplo seria o modelo de Freundlich (NASCIMENTO et. al., 2014).

5.3.1. Isoterma de Langmuir

O modelo mais simples de isoterma é o proposto por Langmuir. Para exemplificar a obtenção da equação desse modelo, tem-se a adsorção molecular do monóxido de carbono em

superfície metálica, conforme descrito na Equação 13, em que S representa o sítio catalítico vazio e CO·S o sítio ativo ocupado por CO (FOGLER, 2022).



A Equação 13 pode ser tratada como uma reação elementar, de modo a possibilitar a obtenção da lei de velocidade de adsorção, dada pela subtração entre a velocidade de aderência e desprendimento. A velocidade de aderência está relacionada ao número de colisões das moléculas de adsorvato com os sítios ativos disponíveis na superfície. Dessa maneira, pode ser obtida conforme a Equação 14, em que P_{CO} representa pressão parcial do adsorvato (monóxido de carbono), C_v a concentração de sítios ativos vazios, e k_A a constante de proporcionalidade para o processo de aderência. Já a velocidade de desprendimento está relacionada a concentração de sítios ocupados pelas moléculas de adsorvato ($C_{CO \cdot S}$), sendo representada, para o caso de exemplo, pela Equação 15, em que k_{-A} é a constante de proporcionalidade para o fenômeno de desprendimento (FOGLER, 2022).

$$\text{Velocidade de aderência} = k_A * P_{CO} * C_v \quad (14)$$

$$\text{Velocidade de desprendimento} = k_{-A} * C_{CO \cdot S} \quad (15)$$

Portanto, a velocidade de adsorção (r_{AD}) pode ser representada conforme a Equação 16.

$$r_{AD} = k_A * P_{CO} * C_v - k_{-A} * C_{CO \cdot S} \quad (16)$$

Reescrevendo essa expressão em termos da constante de equilíbrio de adsorção (K_A), dada pela razão entre k_A e k_{-A} , é possível obter a Equação 17.

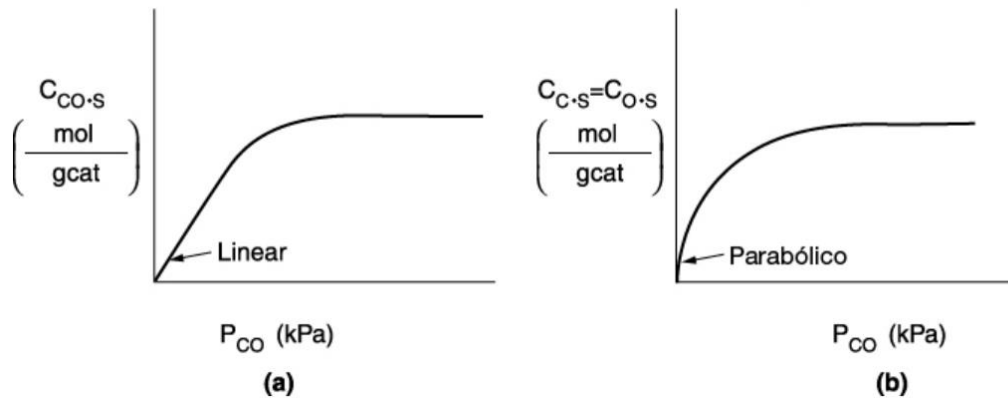
$$r_{AD} = k_A * \left(P_{CO} * C_v - \frac{C_{CO \cdot S}}{K_A} \right) \quad (17)$$

Considerando ainda que apenas o monóxido de sódio é adsorvido na superfície catalítica, de modo que a concentração total dos sítios ativos por massa de catalisador (C_t) possa ser obtida pela soma entre C_v e $C_{CO \cdot S}$, e que no equilíbrio a velocidade resultante da adsorção é nula ($r_{AD} = 0$) (FOGLER, 2022), é possível obter equação de Langmuir, dada pela Equação 18.

$$C_{CO \cdot S} = \frac{K_A \cdot P_{CO} \cdot C_t}{1 + K_A \cdot P_{CO}} \quad (18)$$

A Figura 21 apresenta as isotermas de Langmuir para a adsorção molecular (a) e dissociativa (b) do monóxido de carbono. Diferente do que ocorre na adsorção molecular, na adsorção dissociativa a molécula de CO se dissocia em átomos separados, sendo necessário dois sítios vazios adjacentes para que o adsorvato possa aderir a superfície (FOGLER, 2022).

Figura 21 – Isotermas de Langmuir para adsorção molecular (a) e dissociativa (b) de CO.



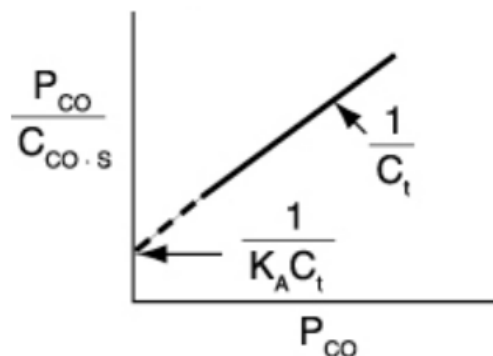
Fonte: Fogler (2022).

Uma das formas de verificar a qualidade do modelo proposto, é por meio da linearização da expressão e regressão linear dos dados experimentais, para obtenção de K_A e C_t . Para tal finalidade, a Equação 18 pode ser reescrita como apresentado na Equação 19.

$$\frac{P_{CO}}{C_{CO \cdot S}} = \frac{1}{K_A \cdot C_t} + \frac{P_{CO}}{C_t} \quad (19)$$

Assim, é possível obter o gráfico de $P_{CO}/C_{CO \cdot S}$ em função de P_{CO} , conforme a Figura 22.

Figura 22 – Linearização do modelo de Langmuir.



Fonte: Fogler (2022).

Entretanto, esse modelo pode se distanciar do comportamento real do sistema, sobretudo devido aos pressupostos utilizados em seu desenvolvimento, que, segundo Langmuir (1916), são:

- existe um número definido de sítios;
- os sítios possuem energia equivalente (superfície uniforme);
- as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras;
- a adsorção ocorre em uma monocamada;
- cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida.

5.3.2. Isoterma de Freundlich

A equação proposta por Freundlich relaciona a quantidade de material adsorvido e a concentração de material em solução, em um modelo com características empíricas. Diferente do modelo de Langmuir, este pode ser aplicado em superfícies heterogêneas e para adsorção em multicamadas (CIOLA, 1981; MCKAY, 1996). A Equação 20 descreve o modelo, em que $C_{A\cdot S}$ representa a quantidade de soluto adsorvido, C_e a concentração de equilíbrio em solução, n a constante relacionada à heterogeneidade da superfície e K_F a constante de capacidade de adsorção de Freundlich. No caso de experimentos realizados em fase gasosa, a equação do modelo pode ser reescrita em termos da pressão de equilíbrio P_e , conforme a Equação 21.

$$C_{A\cdot S} = K_F * C_e^{1/n} \quad (20)$$

$$C_{A\cdot S} = K_F * P_e^{1/n} \quad (21)$$

Semelhante ao processo relatado anteriormente, a equação do modelo pode ser linearizada para obtenção de seus parâmetros, K_F e n , por meio do gráfico de $C_{A\cdot S}$ em função de C_e , obtido a partir das Equações 22 ou em função de P_e pela Equação 23. Sendo que, quanto maior o valor de n obtido, mais forte a interação entre o adsorvato e o adsorvente (NASCIMENTO et. al., 2014).

$$\log C_{A\cdot S} = \log K_F + \frac{1}{n} * \log C_e \quad (22)$$

$$\log C_{A\cdot S} = \log K_F + \frac{1}{n} * \log P_e \quad (23)$$

A equação Freundlich, contudo, não se ajusta bem a dados experimentais associados a elevados valores de C_e , uma vez que a expressão indica que o valor de soluto adsorvido (C_{A-S}) aumenta à medida que a concentração de equilíbrio aumenta, o que na prática é fisicamente impossível. Além disso, o modelo parte da consideração que a distribuição dos sítios de energia é essencialmente exponencial, o que, de acordo com Cooney (1999) não se aplica de fielmente aos dados experimentais.

5.4. Reação na superfície

O mecanismo da Equação 24 representa a adsorção de um componente A em uma superfície sólida.



Para tal mecanismo, a velocidade de absorção pode ser representada conforme a Equação 25, por meio do mesmo procedimento descrito para a obtenção da Equação 10, considerando o exemplo da adsorção molecular do monóxido de carbono.

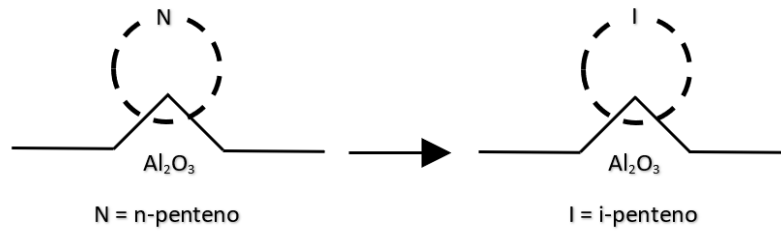
$$r_{AD} = k_A * \left(P_A * C_v - \frac{C_{A \cdot S}}{K_A} \right) \quad (25)$$

Uma vez que o reagente A é adsorvido, este pode reagir de diferentes maneiras para permitir a formação dos produtos desejados. A seguir, são analisados os modelos de reação na superfície de Langmuir-Hinshelwood e de Eley-Rideal.

5.4.1. Langmuir-Hinshelwood

O modelo de Langmuir-Hinshelwood se diferencia quanto aos diferentes tipos de mecanismos de reação possíveis, que, de maneira geral, são divididos entre sítio único e sítio duplo. No modelo de sítio único, a reação na superfície ocorre segundo um mecanismo em que apenas um sítio, contendo o reagente adsorvido, está envolvido na reação. Como exemplo, temos a reação de isomerização do pentano, ilustrada na Figura 23, que pode ser escrita de forma genérica conforme a Equação 26 (FOGLER, 2022).

Figura 23 – Isomerização do pentano em um único sítio.



Fonte: Adaptado de Fogler (2022).

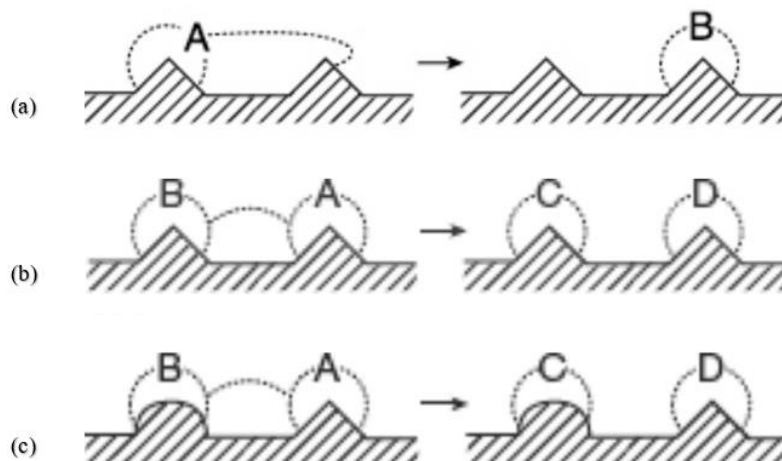


Como cada etapa do mecanismo de reação é elementar, a lei de velocidade de reação (r_R) em sítio único é dada pela Equação 27, em que K_S é a constante de equilíbrio da reação na superfície, dada pela razão entre as constantes de proporcionalidade k_S e k_{-S} (FOGLER, 2022).

$$r_R = k_S * C_{A \cdot S} - k_{-S} * C_{B \cdot S} = k_S * \left(C_{A \cdot S} - \frac{C_{B \cdot S}}{K_S} \right) \quad (27)$$

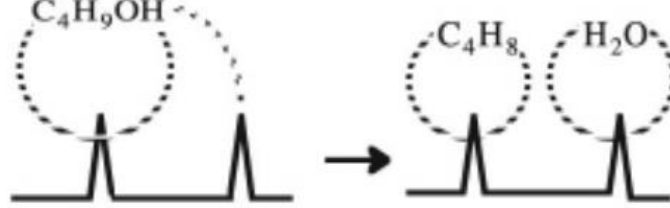
No modelo de sítio duplo, o reagente adsorvido interage com outro sítio para permitir a formação do produto. Quando apenas uma espécie de reagente é adsorvida, o produto formado pode adsorver tanto no sítio ativo vizinho, de forma que o sítio inicialmente ocupado pela adsorvato fique vazio, conforme a Figura 24(a), como em dois sítios vizinhos, assim como acontece na desidratação do butanol (FIGURA 25).

Figura 24 – Mecanismo de sítio duplo com: (a) apenas uma espécie de reagente adsorvida, (b) duas espécies adsorvidas e (c) duas espécies adsorvidas em sítios de diferentes tipos.



Fonte: Fogler (2022).

Figura 25 – Desidratação do butanol nos sítios ativos.



Fonte: Fogler (2022).

Considerando a reação genérica apresentada na Equação 28, que descreve a primeira alternativa citada, é possível expressar a lei de velocidade de reação na superfície catalítica tal como apresentado na Equação 29.



$$r_R = k_S * C_{A \cdot S} * C_v - k_{-S} * C_{B \cdot S} * C_v = k_S * \left(C_{A \cdot S} * C_v - \frac{C_{B \cdot S} * C_v}{K_S} \right) \quad (29)$$

Já quando a reação envolve duas espécies adsorvidas em um único tipo de sítio ativo, o produto é formado seguindo o mecanismo apresentado na Figura 24(b), como representado na Equação 30.



Para este caso, a lei de velocidade correspondente à reação na superfície, representada de forma genérica na Equação 30, é dada pela Equação 31.

$$r_R = k_S * C_{A \cdot S} * C_{B \cdot S} - k_{-S} * C_{C \cdot S} * C_{D \cdot S} = k_S * \left(C_{A \cdot S} * C_{B \cdot S} - \frac{C_{C \cdot S} * C_{D \cdot S}}{K_S} \right) \quad (31)$$

Por fim, os produtos podem ser formados segundo um terceiro tipo de mecanismo, ilustrado na Figura 24(c), ainda dentro do modelo de sítio duplo, no qual existem duas espécies adsorvidas em sítios de diferentes tipos, representados por S e S' na reação genérica (Equação 32).



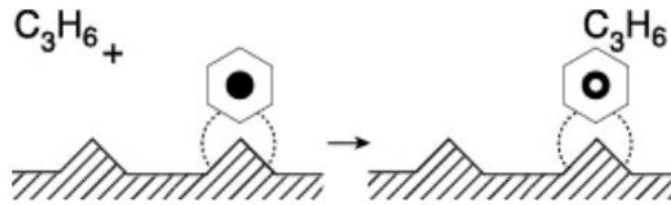
Neste cenário, a lei de velocidade na superfície é dada pela Equação 33.

$$r_R = k_S * C_{A \cdot S} * C_{B \cdot S'} - k_{-S} * C_{C \cdot S'} * C_{D \cdot S} = k_S * \left(C_{A \cdot S} * C_{B \cdot S'} - \frac{C_{C \cdot S'} * C_{D \cdot S}}{K_S} \right) \quad (33)$$

5.4.2. Eley-Rideal

O mecanismo proposto por Eley-Rideal consiste na reação entre uma molécula adsorvida (A) e uma presente na fase gasosa (B), tendo como exemplo a reação entre propileno e benzeno, ilustrada na Figura 26.

Figura 25 – Mecanismo de Eley-Rideal, reação entre propileno e benzeno.



Fonte: Fogler (2022).

A reação desse mecanismo pode ser representada de forma genérica, conforme apresentado na Equação 34, em que C representa o produto formado.



Dessa maneira, a lei de velocidade da reação na superfície pode ser representada conforme a Equação 35.

$$r_R = k_S * C_{A \cdot S} * C_B - k_{-S} * C_{C \cdot S} = k_S * \left(C_{A \cdot S} * C_B - \frac{C_{C \cdot S}}{K_S} \right) \quad (35)$$

5.5. Dessorção

Em qualquer um dos mecanismos de reação química na superfície, os produtos formados que estão adsorvidos à superfície catalítica precisam retornar a fase fluida, em um processo de dessorção, representado na Equação 36.



A velocidade de dessorção da espécie C pode ser representada conforme a Equação 37, em que K_{DC} é a constante de equilíbrio de dessorção.

$$r_{DC} = k_D * \left(C_{C \cdot S} * - \frac{P_C * C_v}{K_{DC}} \right) \quad (37)$$

Como a constante de equilíbrio de dessorção (K_{DC}) é o inverso da constante de equilíbrio de adsorção (K_C), a Equação 37 pode ser reescrita em termos de K_C , conforme Equação 38.

$$r_{DC} = k_D * (C_{C \cdot S} * - K_C * P_C * C_v) \quad (38)$$

Assim como relatado anteriormente, as etapas descritas podem influenciar a velocidade global das reações catalíticas de maneiras diferentes, de acordo com as limitações impostas em cada uma delas. Além disso, a taxa de reação também é afetada por mecanismos de desativação, os quais provocam a perda da atividade catalítica ao decorrer do tempo de operação.

6. DESATIVAÇÃO CATALÍTICA

A desativação catalítica consiste na redução da vida útil dos catalisadores por meio de mecanismos que promovem a redução da atividade ou seletividade com o tempo. Como esse fenômeno ocorre invariavelmente na maioria dos processos industriais, é um problema que representa um custo anual, em nível global, de bilhões de dólares, associados a troca de materiais e a perdas com paradas industriais associadas a essas trocas (BARTHOLOMEW; ARGYLE, 2015).

Dessa forma, a desativação proporciona maiores complexidades no dimensionamento dos reatores, uma vez que introduz uma característica transiente ao sistema, designada por atividade catalítica ($a(t)$), a qual relaciona a taxa de reação no instante inicial ($-r_A(t=0)$), com o catalisador virgem, e a taxa de reação após um determinado tempo ($-r_A(t)$), conforme a Equação 39 (VAZZOLER, 2019).

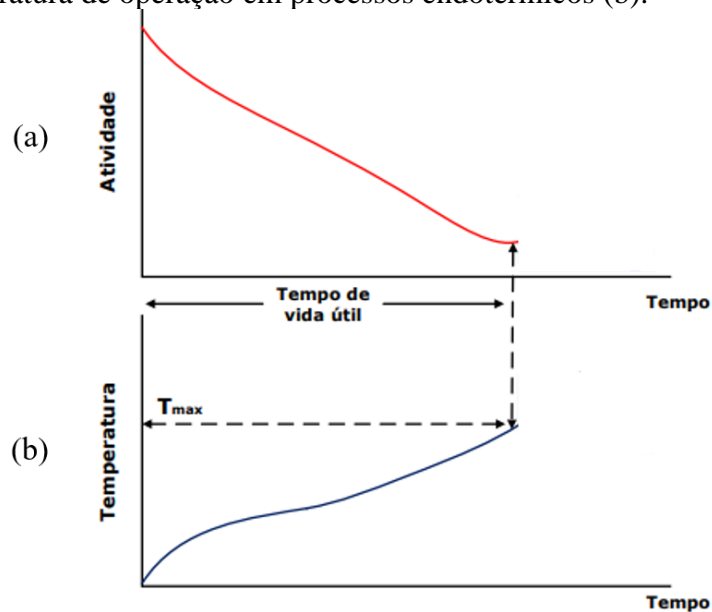
$$a(t) = \frac{-r_A(t)}{-r_A(t=0)} \quad (39)$$

A taxa de desativação dos reatores (r_d), por sua vez, pode ser expressa conforme a Equação 40, sendo função da atividade, da velocidade específica de decaimento (k_d) e da concentração das espécies funcionais (P_j).

$$r_d = \frac{-da}{dt} = f[a(t)] * k_D(T) * h(P_j) \quad (40)$$

A redução de atividade de um catalisador industrial, r_d , geralmente é compensada pelo aumento da temperatura de operação (ou redução, no caso de processos exotérmicos) até um valor limite, em que o tempo de vida útil do catalisador é atingido, conforme a Figura 27 (VAZZOLER, 2019). Sendo assim, a regeneração e substituição dos catalisadores devem ser consideradas no projeto dos reatores, para evitar que acidentes de funcionamento conduzam a desativações imprevistas e irreparáveis (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 2007).

Figura 26 – Desativação de um catalisador industrial (a) e sua compensação pelo aumento da temperatura de operação em processos endotérmicos (b).



Fonte: Vazzoler (2019).

Entretanto, o processo apresentado na Figura 27 apresenta, segundo Vazzoler (2019), inúmeras limitações, como: resistência dos materiais de construção, estabilidade dos catalisadores, temperatura máxima das utilidades disponíveis e aparecimento de reações secundárias.

As principais causas de desativação estão associadas aos mecanismos de envenenamento, sinterização e bloqueio (*fouling*) e de transformações estado sólido.

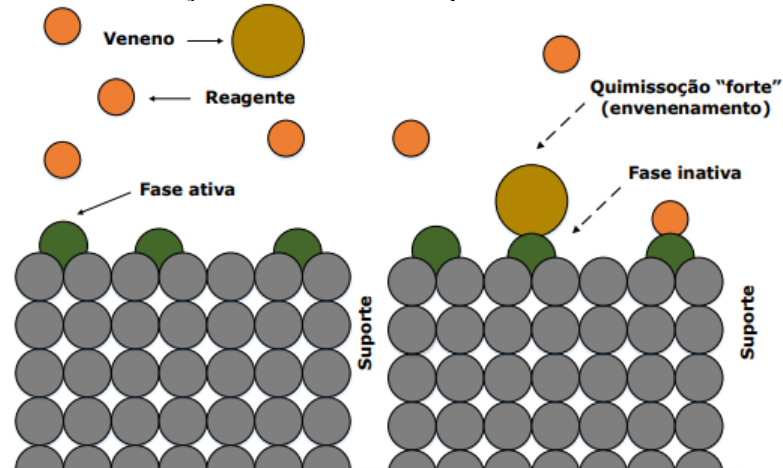
6.1. Envenenamento

O envenenamento dos catalisadores está associado à forte quimissorção de reagentes, produtos ou impurezas, que impedem a adsorção das moléculas de interesse. Tais substâncias não só bloqueiam fisicamente os sítios ativos, como também podem induzir mudanças na estrutura eletrônica ou geométrica da superfície, ou mesmo promover a formação de compostos indesejados (VAZZOLER, 2019).

Na aplicação industrial, o envenenamento é um dos maiores problemas, uma vez que é comum a presença de impurezas na alimentação cuja remoção é inviável, seja por questões técnicas ou econômicas, o que possibilita a adsorção desses compostos de forma irreversível, levando a redução da atividade e à necessidade de substituição dos catalisadores em um curto prazo, já que para grande parte dos casos a regeneração é impraticável (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 2007).

No exemplo ilustrado na Figura 28, o enxofre é adsorvido quimicamente aos sítios metálicos, promovendo a desativação por envenenamento. Esse mecanismo reduz a fase ativa disponível, devido ao bloqueio dos sítios vizinhos ao veneno adsorvido, promove mudanças nas propriedades catalíticas e impõe restrições à difusão dos compostos (VAZZOLER, 2019).

Figura 27 – Desativação dos sítios ativos por envenenamento com enxofre.



Fonte: Vazzoler (2019).

O envenenamento pode ser expresso em um mecanismo no qual ocorre a quimissorção irreversível de um veneno P, conforme Equação 41.



Partindo do pressuposto que a taxa de adsorção do veneno, $r_{P \cdot S}$, é proporcional a concentração de sítios ativos que não estão envenenados ($C_{t0} - C_{P \cdot S}$) e a concentração de veneno na fase gasosa (C_P), é possível representá-la conforme a Equação 42, em que C_{t0} representa a concentração total de sítios inicialmente disponíveis e $C_{P \cdot S}$ a concentração de sítios ocupados pelo veneno (FOGLER, 2022).

$$r_{P \cdot S} = \frac{dC_{P \cdot S}}{dt} = k_D * (C_{t0} - C_{P \cdot S}) * C_P \quad (42)$$

Ao dividir a expressão por C_{t0} , considerando que f é a fração do número total de sítios que foram envenenados ($C_{P \cdot S}/C_{t0}$), tem-se a Equação 43.

$$\frac{df}{dt} = k_D * (1 - f) * C_P \quad (43)$$

Como a atividade pode ser também definida pela fração de sítios ativos disponíveis na superfície ($1-f$), a Equação 43 pode ser reescrita como mostra a Equação 44.

$$-\frac{da}{dt} = k_D * a(t) * C_P \quad (44)$$

Por fim, integrando a Equação 44 é possível obter a expressão da atividade catalítica para o processo de desativação por envenenamento, representada pela Equação 45.

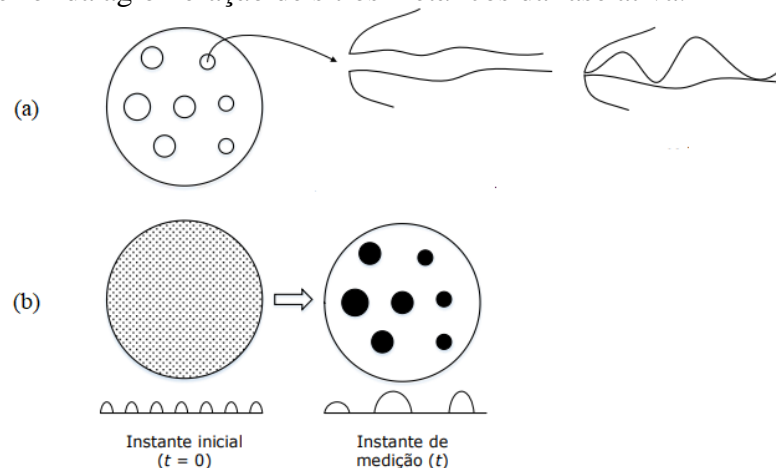
$$a(t) = \exp(-k_D * C_P * t) \quad (45)$$

6.2. Sinterização

A sinterização, ou envelhecimento, engloba todos os processos em que a exposição da fase gasosa a elevadas temperaturas promove a redução da área superficial ativa, seja pela aglomeração do cristal e crescimento dos metais depositados sobre o suporte, ou pelo estreitamento ou fechamentos dos poros no interior da pastilha de catalisador (FOGLER, 2022).

A Figura 29 ilustra a redução da atividade catalítica em um catalisador suportado, por sinterização. Essa redução pode ser consequência do movimento do material sob altas temperaturas (a), o que leva ao fechamento dos poros, ou da aglomeração dos sítios metálicos (b), de modo a formar pastilhas maiores cujos átomos do interior não são acessíveis. Para evitar esse processo, é necessário operar em temperaturas abaixo de 40% da temperatura de fusão do sólido (FOGLER, 2022, VAZZOLER, 2019).

Figura 28 – Desativação por sinterização: (a) vista lateral do fechamento dos poros e (b) vista superior da aglomeração de sítios metálicos da fase ativa.



Fonte: Adaptado de Vazzoler (2019).

O modelo para a taxa de decaimento por sinterização é polinomial, geralmente definido como uma equação de segunda ordem em relação a atividade, conforme a Equação 46.

$$r_d = k_D * a^2 = -\frac{da}{dt} \quad (46)$$

Integrando essa expressão, a partir da condição inicial de que em $t = 0$, $a = 1$, tem-se a Equação 47.

$$a(t) = \frac{1}{1+k_D*t} \quad (47)$$

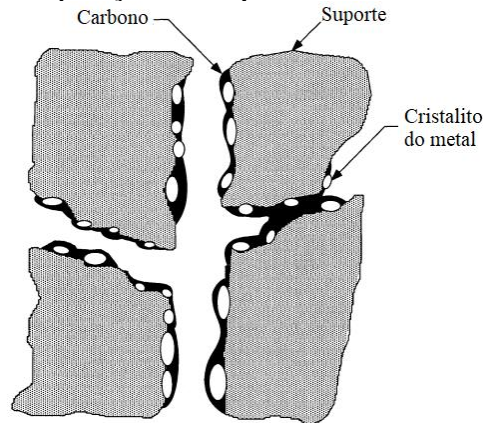
6.3. *Fouling*

Fouling corresponde ao processo de deposição de substâncias carbonáceas (coque) ou materiais inorgânicos, formando incrustações que podem bloquear a entrada dos poros e os centros ativos na superfície dos catalisadores (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 2007). Esse fenômeno é resultado de reações químicas indesejadas, relacionadas a processos de aquecimento e resfriamento, nos quais as incrustações se formam sobretudo nas paredes dos reatores (VAZZOLER, 2019).

A Figura 30 ilustra os possíveis efeitos da formação de coque, comum em reações envolvendo hidrocarbonetos, sobre o funcionamento de um catalisador metálico suportado. Segundo Bartholomew (2001), o carbono pode:

- quimissorver fortemente como uma monocamada ou adsorver fisicamente em multicamadas, de forma a bloquear o acesso dos reagentes aos sítios metálicos;
- encapsular a partícula de metal, de modo a desativar completamente o catalisador;
- obstruir micro e mesoporos, restringindo o acesso a muitos cristais no interior desses poros;
- estressar e fraturar o material do suporte, em decorrência acúmulo de filamentos fortes de carbono nos poros.

Figura 29 – Deposição de coque em cristais do catalisador.



Fonte: Adaptado de Bartholomew (2001).

A quantidade de formação de coque sobre uma superfície depois de um tempo t , obedece a expressão empírica descrita a seguir, em que C_C corresponde a concentração de carbono sobre a superfície (g/m^2) e n e A são parâmetros do modelo (FOGLER, 2022).

$$C_C = A * t^n \quad (48)$$

Já a atividade do catalisador pode ser estimada por diferentes de modelos, entre os quais os mais usuais estão apresentados na Tabela 2, em que P , α_1 e α_2 são parâmetro de deposição de coque.

Tabela 2 – Modelos de deposição de coque.

Voorhies	Decaimento exponencial	Pacheco e Petersen
$a(t) = \frac{1}{1 + C_C^P}$	$a(t) = e^{-\alpha_1 * C_C}$	$a(t) = \frac{1}{1 + \alpha_2 * C_C}$

Fonte: Adaptado de Vazzoler (2007).

Para evitar a formação de coque sobre a superfície catalítica, pode-se conduzir o processo a altas pressões (2000 a 3000 kPa) e em correntes ricas em hidrogênio, ou ainda utilizar promotores, capazes de reduzir a formação de monóxido carbono em reações de reforma catalítica (BARTHOLOMEW, 2001). Contudo, caso o carbono já tenha adsorvido a superfície, de forma reversível, os catalisadores podem passar por um processo de regeneração para a eliminação do carbono por meio de um agente oxidante, como o O_2 e H_2O (SCHMAL, 2017).

7. REATORES CATALÍTICOS

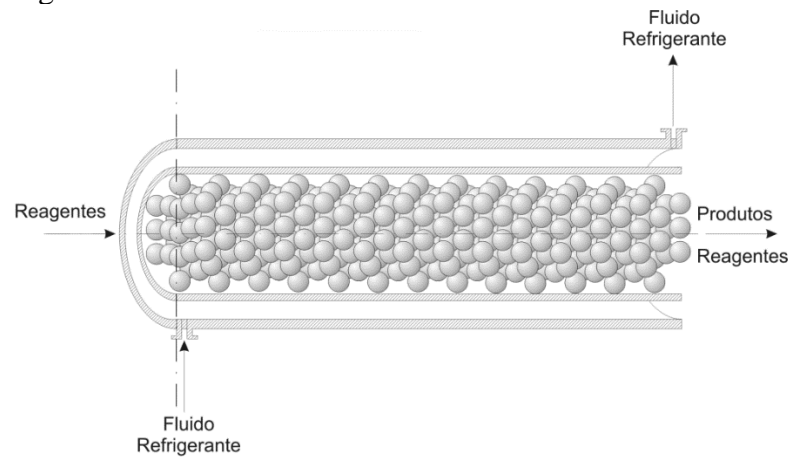
Os reatores são equipamentos em que se processam as reações químicas sob condições controladas, de modo a promover a formação dos produtos desejados com as especificações técnicas previamente definidas. Como tais equipamentos representam, em grande parte das vezes, a unidade mais custosa de uma planta, é de suma importância que a operação seja conduzida de forma segura e eficiente, para garantir um bom desempenho industrial. Portanto, é necessário conhecer os diferentes tipos e compreender as complexidades relacionadas aos reatores, para que sejam projetados aparatos de alta performance, capazes de levar a elevadas taxas de produção, bons rendimentos e a uma seletividade quase total (DALBERTO et al., 2021; MORAIS, 2007).

Nesse sentido, os processos catalíticos apresentam inúmeras vantagens, uma vez que possibilitam: a redução do gasto energético, em reatores industriais capazes de operar em pressões e temperaturas menores, a maior seletividade nos produtos obtidos e a menor produção de resíduos. Além disso, podem tornar viáveis reações termodinamicamente favoráveis, em que o tempo para estabelecer o equilíbrio químico era economicamente inviável sem o uso de catalisadores (SILVA, RODRIGUES, ANDRADE NONO, 2008).

Entretanto, nesses processos a complexidade geralmente é elevada, uma vez que é preciso levar em conta não só os parâmetros intrínsecos da reação que ocorre na superfície do catalisador, como também os parâmetros associados a estrutura física do catalisador e a operação do reator (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 2007).

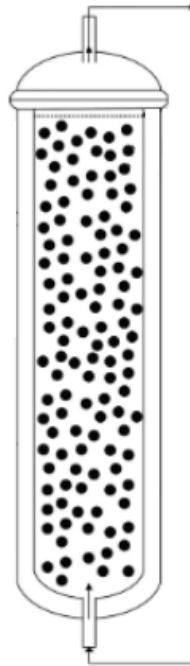
Diferente dos reatores ideais, em que as condições hidráulicas são bem definidas, nos leitos catalíticos os escoamentos são aleatórios, e estão relacionados a fração de vazios ou a velocidade aparente das partículas, dependendo do posicionamento dos catalisadores que podem permanecer fixos (FIGURA 31), ou em suspensão e em movimento (FIGURA 32) (SCHMAL, 2017).

Figura 30 – Reator catalítico de leito fixo com troca térmica.



Fonte: Adaptado de Moraes (2007).

Figura 31 – Reator catalítico de leito fluidizado.



Fonte: Adaptado de Gholizadeh et. al. (2016).

Para reações heterogêneas que ocorrem diante da interação gás-sólido, os equipamentos geralmente são divididos em reatores de leito fixo e de leito fluidizado, conforme apresentado nas Figuras 31 e 32. Contudo, existem ainda os reatores trifásicos, caracterizados pela presença de pelo menos três fases, as quais interagem de maneira complexa para conduzir a reação, fazendo-se necessário um melhor controle das condições reacionais para obtenção de um desempenho ótimo (MARIANO, 2003).

Esses tipos de configurações de reatores podem ser utilizados em diferentes setores da indústria química, tais como os apresentados no Quadro 1, que ilustra os principais processos catalíticos, bem como os produtos formados e os catalisadores típicos utilizados.

Quadro 1 – Principais processos catalíticos.

Setor	Processo	Produto	Catalisadores típicos
Produtos Orgânicos	Hidrogenação	Metanol Ciclohexano Anilina Sorbitol	Cr ₃ O ₃ .ZnO; CuO.ZnO/Al ₂ O ₃ Pt; Pd Cu Ni
	Oxidação	Óxido de etileno Cloreto de vinilo Acetaldeído Ácido acético Acrilonitrilo Anidrido ftálico Formaldeído Acetato de vinilo Anidrido maleico	Ag CuCl ₂ /Al ₂ O ₃ PdCl ₂ /CuCl ₂ PdCl ₂ /CuCl ₂ , Rh Bi.Mo ou Sb.U (óxidos) V ₂ O ₅ Ag; Fe ₂ O ₃ .MoO ₃ Pd V ₂ O ₅
	Hidratação	Etilenoglicol, Álcool etílico Glicerina Isopropanol Propilenoglicol	H ₂ SO ₄ H ₂ SO ₄ H ₂ SO ₄ H ₂ SO ₄ H ₂ SO ₄
	Hidro-halogenação	Cloreto de vinilo	HgCl ₂
	Alquilação	Dodecilbenzeno Cumeno Nonilfenol Etilbenzeno	AlCl ₃ ; HF AlCl ₃ ; HF BF ₃ AlCl ₃
	Esterificação	Dimetiltereftalato, Metilmetacrilato Acetado de etilo Octilftalato Acetato de butilo Álcool isoctílico	H ₂ SO ₄ H ₂ SO ₄ H ₂ SO ₄ H ₂ SO ₄ H ₂ SO ₄ Ni(CO) ₄
Polímeros	Polimerização	Policilonitrilo Resinas alquídicas Borracha-N Borracha-S Borracha butílica Borracha neopreno Polietileno AD Polietileno BD Poliestireno PVA PVC Polipropileno	Peróxidos Sais de Cu ou Co Peróxidos·sais de Fe Peróxidos·sais de Fe AlCl ₃ Peróxidos Alquil-alumínio Peróxidos Peróxidos Peróxidos Peróxidos Alquil-alumínio
Petróleos	Alquilação Craqueamento Reforma Hidrocraqueamento Isomerização Dessulfurização Polimerização Hidrogenação	Produtos de Refinaria	AlCl ₃ ; H ₂ SO ₄ ; HF SiO ₂ . Al ₂ O ₃ ; zeólito HY Pt/AlCl ₃ ; Pt-Re/Al ₂ O ₃ Pd/zeólito HY AlCl ₃ ; BF ₃ ; Pd/H-modernite Co·Mo· Al ₂ O ₃ H ₂ SO ₄ ; H ₃ PO ₄ Ni; Co·Mo; Al ₂ O ₃
Alimentar	Hidrogenação	Margarina	Ni; Pt
Produtos Inorgânicos	Hidrogenação	Amoníaco	Fe· Al ₂ O ₃ . K ₂ O
	Oxidação/redução	Cloro Hidrogênio Água oxigenada Ácido sulfúrico Ácido nítrico Ácido cianídrico	CuCl ₂ Ni/Al ₂ O ₃ ; Ni/SiO ₂ Pd Pt; V ₂ O ₅ ; óxidos de azoto Pt·Rh Pt·Rh

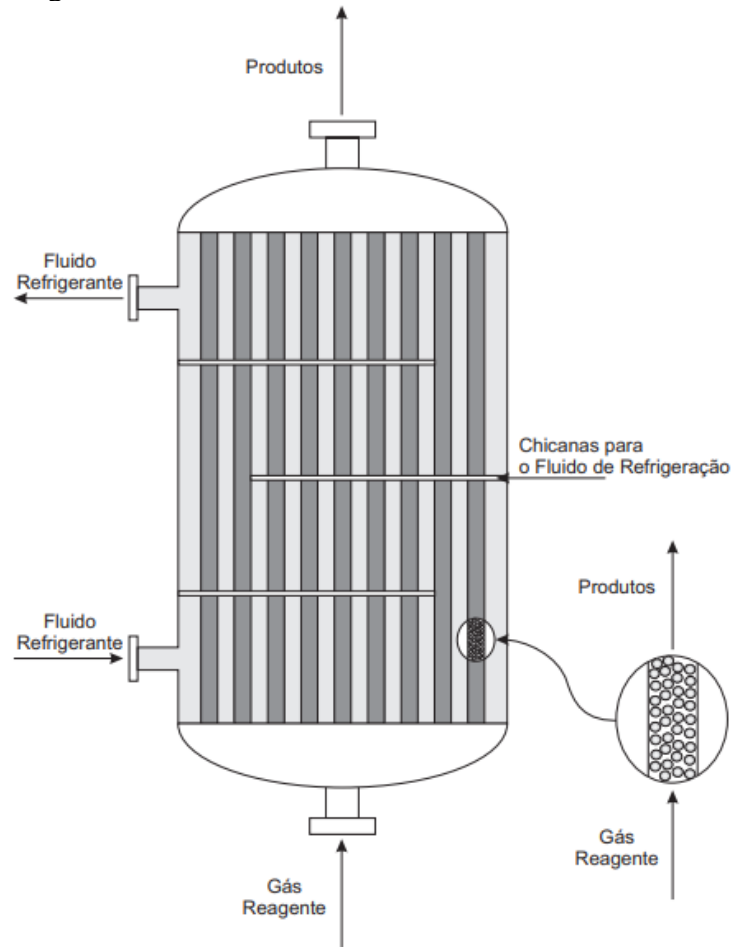
Fonte: Adaptado de Figueiredo e Ribeiro (2007).

7.1. Leito fixo

A maior parte dos processos catalíticos envolvendo reagentes gasosos ocorre por meio de reatores de leito fixo, os quais tem importância reconhecida nas indústrias químicas e petroquímicas, devido ao volume dos produtos gerados e ao montante econômico desses produtos (MORAIS, 2007). A aplicação desses reatores é ampla, englobando desde a indústria de base, como na reforma do gás natural e na síntese de amônia, ácido sulfúrico e metanol, até a indústria petroquímica, na produção de compostos como óxido de etileno, acetato de vinila, butadieno e estileno, e nos processos de refino, como os de isomerização, polimerização e hidrocrackeamento (JESUS, 2013).

A maioria dos artigos publicados na área de engenharia das reações químicas tratam o reator de leito fixo, como um único tubo cilíndrico preenchido por inúmeras partículas de catalisadores, de tamanho uniforme, arrançadas aleatoriamente e mantidas de forma compacta e imóvel, conforme a Figura 31, Entretanto, na prática industrial, é comum o emprego de leitos fixos multitubulares (FIGURA 33), devido a necessidade de aumentar as taxas de transferência de calor, sobretudo em reações altamente exotérmicas, as quais exigem um rigoroso controle de temperatura para que sejam conduzidas de maneira segura. Além de diferentes arranjos geométricos para os feixes de tubos, podem ser utilizadas chicanas para forçar o fluido a escoar de maneira perpendicular aos tubos, garantindo assim, altos coeficientes de troca térmica (MORAIS, 2007).

Figura 32 – Reator catalítico de leito fixo multitubular.



Fonte: Morais (2007).

O fluxo ascendente do gás reagente, conforme ilustrado na Figura 33, apresenta como vantagem a suspensão das partículas mais finas e dos fragmentos de catalisador, de modo a evitar a canalização e bloqueio do leito. Entretanto, esse modo de operação é desvantajoso, uma vez que pode gerar instabilidades no leito quando submetido a altas vazões, podendo provocar a fluidização (HILL; ROOT, 2014).

Portanto, a direção frequentemente empregada para o fluxo de gás na alimentação é descendente, uma vez que garante a estabilidade do leito, de maneira a minimizar o desgaste e arraste dos catalisadores. Essa direção torna-se obrigatória quando as condições operacionais conduzem a grandes variações no fluxo de alimentação, ou ainda quando a carga reacional é composta por um fluido denso. Em contrapartida, o fluxo descendente pode promover a compressão do leito catalítico, e fazer com os finos de catalisador, resultantes do atrito entre as partículas, desçam através do leito por meio da força gravitacional, o que pode levar ao aumento da queda de pressão e à formação de canais preferenciais (HILL; ROOT, 2014).

Quando comparados a outros tipos de reatores, os de leito fixo apresentam vantagens únicas e valorizáveis, entre as quais se destacam a elevada capacidade das unidades, a flexibilidade, e a facilidade e simplicidade na construção, operação e manutenção desses equipamentos. Além disso, como as partículas do catalisador são fixadas no reator, não há necessidade de unidades de separação na corrente de saída, que exigiriam custos substanciais para aquisição e funcionamento (MORAIS, 2007).

As principais dificuldades no emprego desses equipamentos estão associadas à transferência de calor, sobretudo devido a não uniformidade na liberação de energia ao longo do comprimento do reator, já que em grande parte das vezes a taxa de reação é mais acentuada nas proximidades da entrada do leito. Por conta disso, em reações exotérmicas, pode haver a formação de regiões quentes, nas quais a temperatura elevada pode levar a desativação local e a condução de reações indesejadas. Para contornar esse problema, existem algumas técnicas operacionais que podem ser utilizadas, como o uso de diluentes inertes na alimentação para moderar as mudanças de temperatura (PONTES, 2018).

Outra desvantagem está associada as limitações impostas pela queda de pressão permitida através do leito. Para os casos em que a reação é afetada consideravelmente pelo processo de difusão no interior da estrutura porosa, o uso de partículas de menor diâmetro favorece o acesso aos sítios ativos e a eficiência na formação dos produtos. Entretanto, como a queda de pressão aumenta à medida que o tamanho das partículas diminui, a escolha do catalisador e do método de preparação deve ser tal que respeite as limitações do leito catalítico.

Além disso, do ponto de vista comercial, deve-se considerar os custos associados a regeneração e substituição dos catalisadores, sobretudo nos casos em que a taxa de desativação é rápida, já que nos reatores de leito catalítico esses processos são relativamente difíceis de se realizar (MORAIS, 2007).

7.2. Leito fluidizado

Os leitos fluidizados são caracterizados por apresentar partículas suspensas e distanciadas entre si, devido ao movimento ascendente de um fluido, gás ou líquido, através de um leito de partículas. O fluido é bombeado de forma a atingir uma força suficiente para contrabalancear o peso das partículas, porém sem arrastá-las, em um processo conhecido como fluidização. Esse processo permite uma mistura intensa entre as fases, de modo a proporcionar altas taxas de transferência de calor e massa, e uma uniformidade na distribuição de temperatura e concentração das fases no interior do equipamento (CREMASCO, 2018, VIEIRA, 2017).

Por conta disso, os leitos fluidizados são largamente utilizados nos processos industriais, tendo como exemplo a combustão e gaseificação do carvão, a gaseificação de biomassa, o revestimento de partículas e a catálise de reações, com destaque para o craqueamento catalítico de frações pesadas do petróleo para obtenção componentes da gasolina, como ilustrado na Figura 34 (CREMASCO, 2018; FOUST et. al., 1982).

Figura 33 – Unidade de craqueamento catalítico fluido.



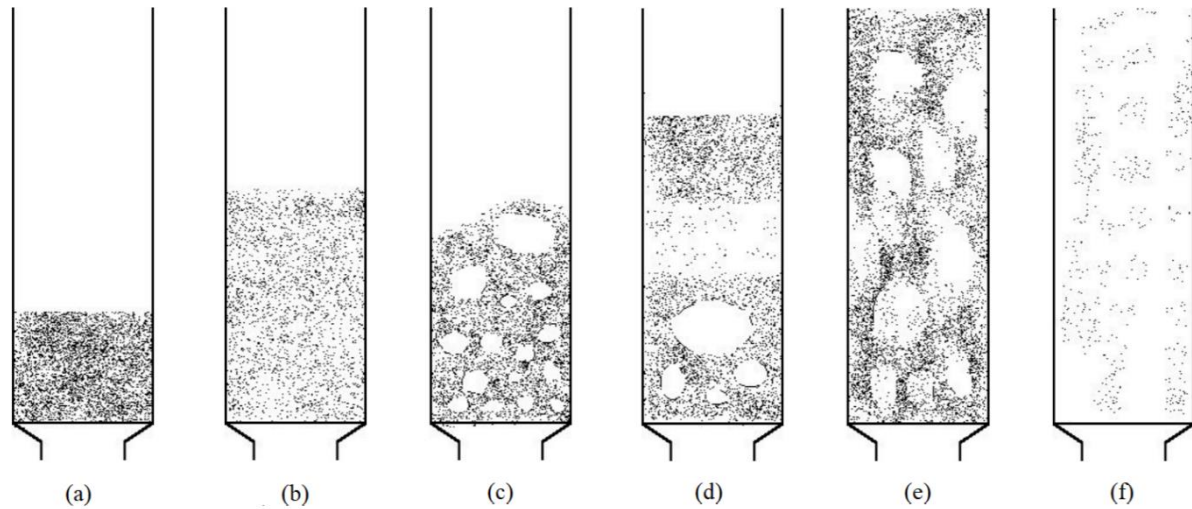
Fonte: Peiyang Chemical Equipment Co. (2017).

Contudo, esse sistema apresenta desvantagens, como a complexidade da operação, sobretudo devido a não previsibilidade na trajetória das partículas, e a erosão e fragmentação dos catalisadores, causados pelo atrito decorrente do movimento constante das partículas, que podem levar a necessidade de substituição (FOUST et. al., 1982; TEUNOU; PONCELET, 2002).

7.2.1. Regimes de fluidização

Existem diferentes tipos de regime de fluidização, que se diferenciam quanto ao comportamento das fases fluida e particulada em diferentes condições operacionais. A Figura 35 ilustra o comportamento de um leito fluidizado à medida que a velocidade do fluido é alterada (MARINI, 2008).

Figura 34 – Diferentes regimes de fluidização: (a) leito fixo, (b) regime particulado, (c) regime borbulhante, (d) regime intermitente, (e) regime turbulento e (f) fluidização rápida.



Fonte: Adaptado de Marini (2008).

Se o fluido ascendente é bombeado a uma velocidade baixa, este percorre através dos espaços vazios entre as partículas sem promover a movimentação delas, o que caracteriza um leito fixo, conforme apresentado na Figura 35(a). À medida que a velocidade aumenta, as partículas se distanciam e começam a vibrar e se movimentar em pequenas regiões. Considerando uma velocidade ainda maior, atinge-se um ponto em que a força de arraste transmitida pelo gás é contrabalanceada pelo peso das partículas, as quais se mantêm suspensas, aumentando a fração de vazios no leito. Esse processo caracteriza o início da fluidização, denominado como estado de mínima fluidização (MARINI, 2008; VIEIRA, 2017).

Caso a velocidade atingida pelo gás seja ligeiramente superior a velocidade de mínima fluidização, o leito é expandido de forma progressiva, de modo que as instabilidades sejam amortecidas e permaneçam pequenas, sem promover heterogeneidades, conforme ilustrado na Figura 35(b), em um regime denominado como particulado. Essa condição geralmente é atingida em condições especiais de partículas leves e finas com gases densos a altas pressões (MARINI, 2008).

Na maioria dos casos, o aumento na velocidade do gás além da mínima fluidização promove grandes instabilidades, como borbulhamento e canalização, em um regime conhecido como borbulhante, assim como apresentado na Figura 35(c) (MARINI, 2008).

Seguindo com o incremento do fluxo de gás, as bolhas do leito fluidizado borbulhante coalescem e crescem conforme sobem, podendo se tornar grandes o bastante para se espalhar através do leito, caso este seja suficientemente profundo e de diâmetro reduzido. Quando as partículas são finas, elas escoam para baixo ao redor das bolhas de gás ascendentes e próximas

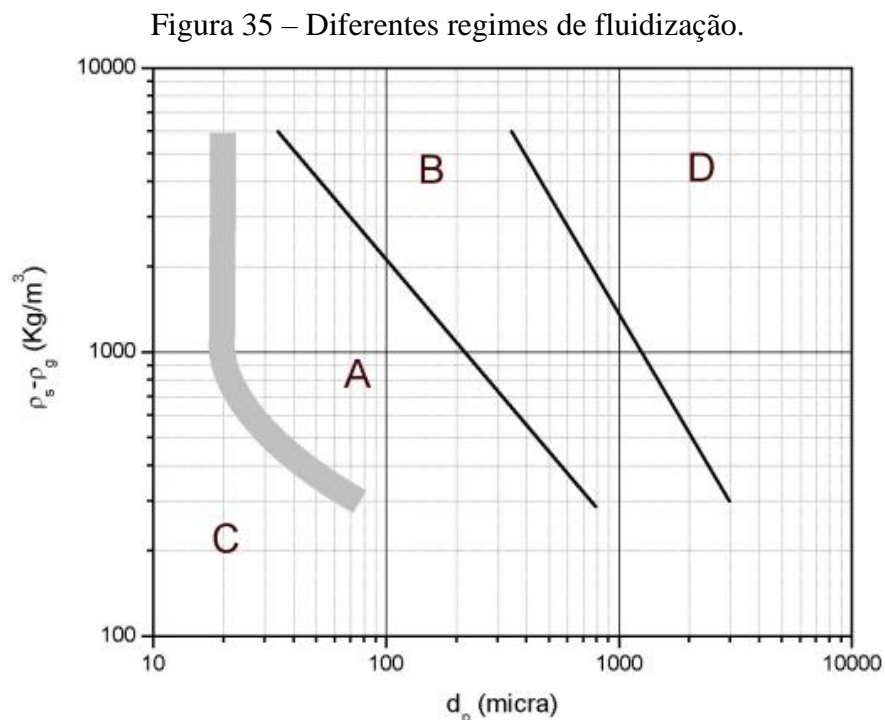
as paredes. Já para partículas grosseiras, a porção de leito acima das bolhas é empurrada para cima, em um pistão. Esse regime, conhecido como intermitente, está representado na Figura 35(d) (MARINI, 2008).

Caso as partículas sejam fluidizadas a partir de um fluxo de gás suficientemente elevado, a velocidade atingida pode exceder a velocidade terminal das partículas, de modo que a superfície superior do leito desapareça. Dessa forma, o transporte se torna apreciável e, no lugar de bolhas, observa-se um movimento turbulento de aglomerados de sólidos (clusters) e vazios de gás de diferentes formas e tamanhos, conforme a Figura 35(e). Esse regime de fluidização é conhecido como turbulento (MARINI, 2008; VIEIRA, 2017).

Por fim, na condição em que a velocidade do gás é muito superior a velocidade terminal das partículas, atinge-se o regime de fluidização rápida, em que as partículas são sopradas para fora pela parte superior, assim como ilustrado na Figura 35(f) (VIEIRA, 2017).

7.2.2. Classificação dos sólidos de Geldart

O comportamento da fluidização não depende apenas da velocidade superficial do gás ascendente, mas também das características da fase particulada. Dessa forma, Geldart (1973) classificou os materiais em quatro grupos, considerando o diâmetro médio (d_p) e a massa específica (ρ_p) das partículas, conforme apresentado na Figura 36 (VERISSIMO, 2014).



A maior parte dos reatores catalíticos são compostos por partículas do grupo A, as quais possuem diâmetro médio na faixa entre 30 e 100 μm e massa específica inferior a 1,4 g/cm^3 . As partículas pertencentes a esse grupo fluidizam facilmente, manifestando um intervalo considerável de expansão estável do leito antes de iniciar a formação de bolhas. Isto é, apresentam fluidização particulada a baixas velocidades do gás, seguida por borbulhamento controlado com pequenas bolhas à medida que se aumenta a velocidade (MARINI, 2008; VERISSIMO, 2014). Partículas utilizadas no craqueamento catalítico de petróleo, são exemplos desse grupo (CREMASCO, 2018).

As partículas do grupo B apresentam diâmetro entre 40 e 500 μm e massa específica entre 1,4 e 4 g/cm^3 . Em contraste com o processo de fluidização para as partículas do grupo A, a formação de bolhas ocorre na velocidade de mínima de fluidização, ou um pouco acima dela, já que as forças entre as partículas são desprezíveis (MARINI, 2008). A areia utilizada na construção civil é um exemplo típico desse grupo (CREMASCO, 2018).

O grupo C é composto pelas partículas de menor diâmetro ($d_p < 20 \mu\text{m}$), as quais são muito finas e coesas, o que torna o processo de fluidização extremamente difícil, uma vez que as forças interpartículas são maiores que aquelas resultantes da ação do gás. Por conta disso, em leitos de menor diâmetro, os sólidos tendem a subir como um pistão, enquanto para leitos mais largos, há formação de canais preferenciais (MARINI, 2008).

As partículas do grupo D são grandes ($d_p > 500 \mu\text{m}$) e densas. Quando fluidizadas, promovem a formação de grandes bolhas e severa canalização no leito, podendo apresentar comportamento de jorro caso a distribuição do gás seja irregular. Dessa forma, gera taxas de mistura inferiores àquelas proporcionadas por partículas dos grupos A e B (VIEIRA, 2017; MARINI, 2008). Os grãos de produtos agrícolas, como arroz, milho e feijão, são exemplos de sólidos desse grupo (CREMASCO, 2018).

7.3. Trifásicos

Na indústria química, de forma geral, existe uma forte tendência para o desenvolvimento de processos cujas temperaturas e pressões sejam as mais baixas possíveis. Nesse sentido, é inserido o uso de reatores trifásicos, em grande parte associados a impossibilidade de operar determinados processos em fase homogênea, já que a manutenção de todos os reagentes na mesma fase exigiria elevações excessivas de temperatura ou pressão (CUNHA, 2009).

Os reatores trifásicos, os quais geralmente conduzem reações entre um gás dissolvido e um reagente líquido na presença de catalisadores sólidos, proporcionam, segundo Santana (1995), inúmeras vantagens, como:

- economia de energia, por operarem em temperaturas mais baixas;
- prevenção de perdas, seja de produtos e reagentes termossensíveis, associados especialmente a processos da indústria alimentícia, ou de catalisadores e suportes;
- melhor seletividade, devido a eliminação de reações laterais pela ação dissolvente do líquido e pela ocorrência em temperaturas mais baixas;
- alta efetividade catalítica, por conta da possibilidade de utilização de partículas de menores dimensões;
- melhor controle de temperatura, com a eliminação de pontos quentes, em virtude da maior condutividade térmica e capacidade calorífica dos líquidos;
- flexibilidade de projeto, devido a maior liberdade na escolha das configurações geométricas e dos parâmetros de operação.

Por conta disso, os reatores multifásicos são amplamente aplicados em processos catalíticos associados as indústrias petroquímica, bioquímica e correlatas. Como exemplo, temos a hidrogenação de óleos insaturados, a síntese de hidrocarbonetos, por meio da reação entre monóxido de carbono e hidrogênio em reator de leito de lama na presença de suspensão catalítica (síntese de Fischer-Tropsch), e a remoção de gases poluentes, como SO_2 e H_2S , por oxidação na presença de catalisador (RAMACHANDRAN; CHAUDHARI, 1983).

Entretanto, esses reatores apresentam limitações, sobretudo associadas ao aumento da resistência à transferência de massa, devido as baixas difusividades em líquidos, e ao decréscimo nas taxas de reação, por conta da utilização de menores temperaturas e dos baixos níveis de concentração de algumas espécies (SANTANA, 1995).

Ramachandran e Chaudhari (1983) e Gianetto e Silveston (1986), descrevem os principais tipos de reatores trifásicos, indicando os aspectos mais importantes relacionados a operação de tais sistemas e as possíveis aplicações para determinadas reações industriais. De forma geral, estes autores classificam os reatores trifásicos em duas principais categorias:

- reatores em que o catalisador sólido está suspenso e em movimento;
- reatores com leito fixo de catalisador sólido.

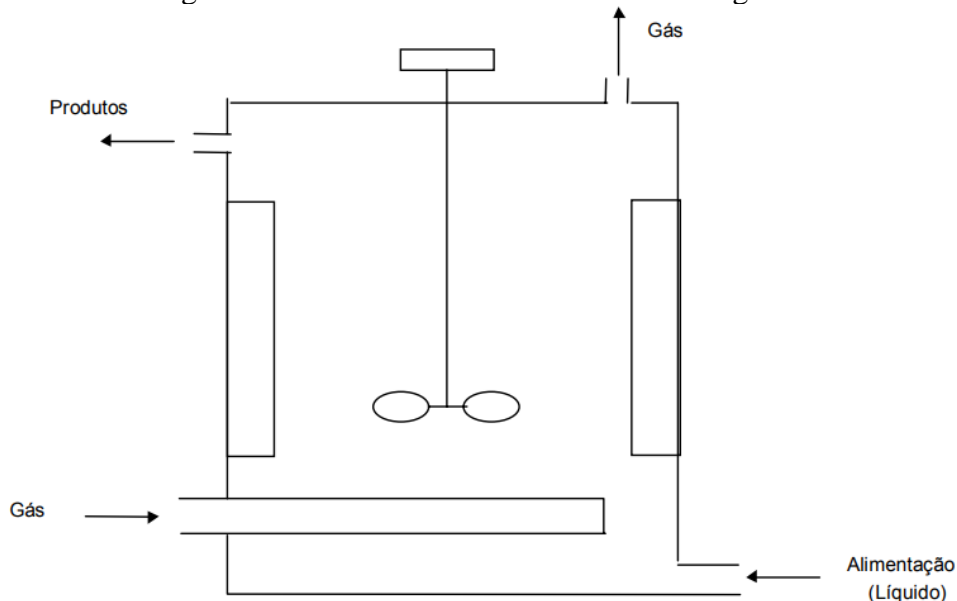
Os principais reatores com sólido em movimento são: reator de leito de lama agitado (*slurry reactor*), reator coluna de bolhas e lama (*bubble column slurry reactor*) e reator de leito fluidizado trifásico (*fluidized slurry reactor*). Já em relação aos reatores em que as partículas

de catalisador se encontram estacionárias, se destacam os reatores de leito fixo submerso com borbulhamento de gás e o reator de leito gotejante (*trickle bed reactor*) (OLIVEIRA, 2018).

7.3.1. Sólidos em movimento

No reator de lama agitado, caracterizado pela baixa razão comprimento/diâmetro, as partículas, com de cerca de 0,1 mm de diâmetro e concentrações na ordem de até 10% em massa de sólido, são mantidas em suspensão por agitação mecânica, assim como ilustrado na Figura 37, ou simplesmente pelo borbulhamento de gás. Esse tipo é o mais empregado na prática industrial, como em processos bioquímicos, e de hidrogenação, halogenação e oxidação (MARIANO, 2003; OLIVEIRA, 2018).

Figura 36 – Reator de lama mecanicamente agitado.



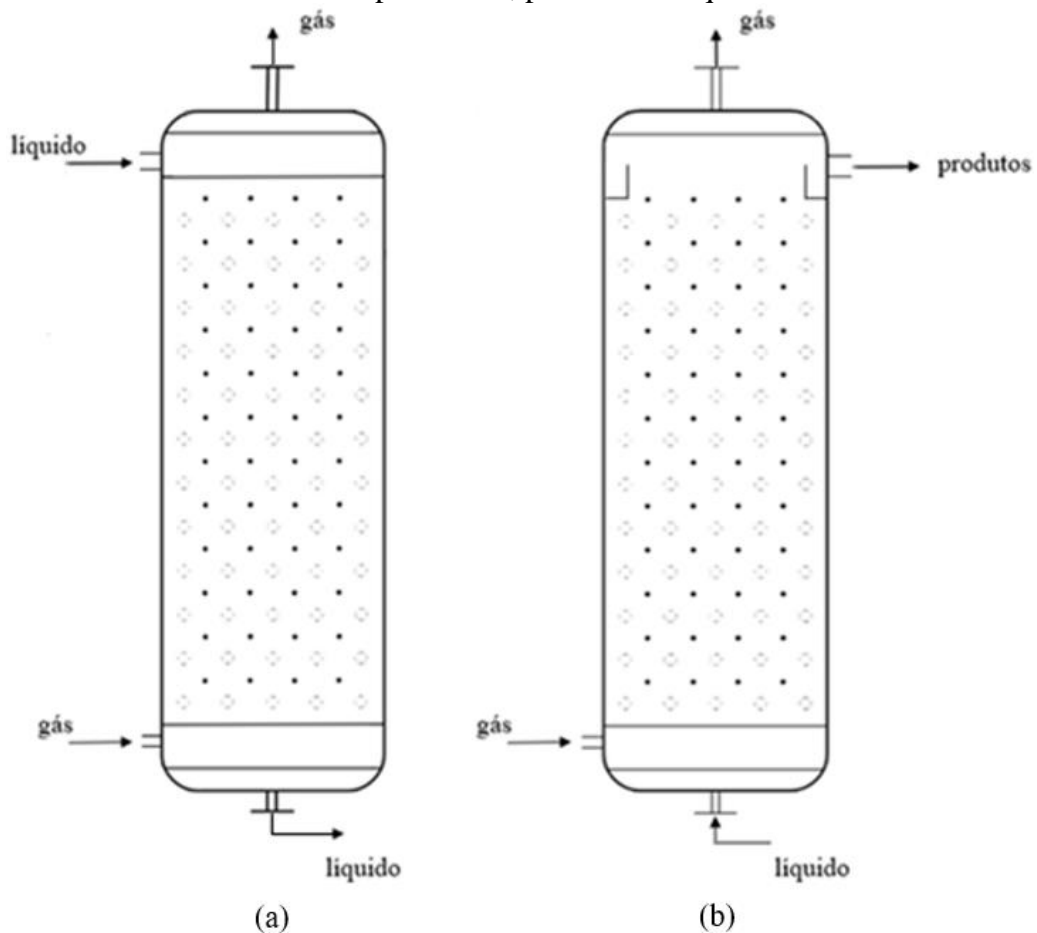
Fonte: Mariano (2003).

Quando comparado ao equipamento anteriormente citado, o reator de coluna de bolhas e lama, ilustrado na Figura 38(a). Nele, o gás é alimentado no fundo do reator, de forma a promover a suspensão das partículas por turbulência induzida, causada pela elevação de bolhas (GIANETTO; SILVESTON, 1986).

Já nos reatores trifásicos de leito fluidizado, também caracterizados por maior razão entre comprimento e diâmetro, as partículas são suspensas devido ao movimento ascendente de ambas as fases, líquida e gasosa, conforme a Figura 38(b). O tamanho das partículas é bem maior se comparado ao do tipo coluna de bolhas e lama, de modo a permitir uma velocidade razoável de ascensão do líquido, a qual deve ser menor que a velocidade de sedimentação das

partículas, a fim de evitar o arraste destas para fora do reator. Entretanto, caso haja necessidade de regenerar o catalisador de maneira frequente, a condição de arraste pode ser mantida, para promover uma remoção parcial dos sólidos (GIANETTO; SILVESTON, 1986).

Figura 37 – Reator de coluna de bolhas e lama (a) e reator trifásico de leito fluidizado (b), em um sistema constituído por bolhas, partículas e líquido.



Fonte: Adaptado de Santana (1995).

De forma geral, a possibilidade da utilização de partículas menores nesses tipos de reatores, garante altas taxas de difusão e, conseqüentemente, uma aplicação mais efetiva dos catalisadores (MARIANO, 2003).

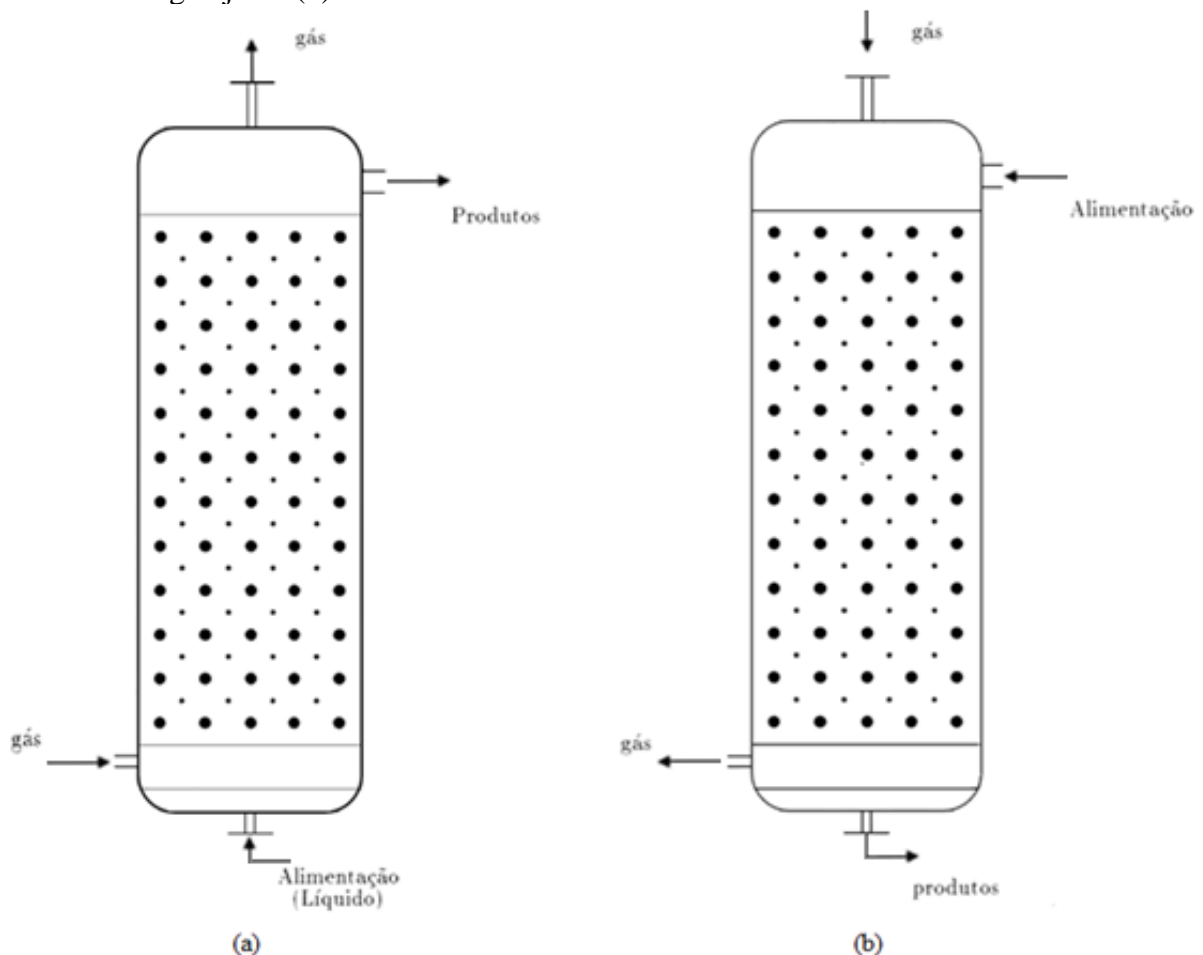
7.3.2. Sólidos estacionários

Os reatores de leito fixo submersos em borbulhamento de gás são empregados, preferencialmente, quando se deseja um bom molhamento do catalisador, garantindo alta eficiência da reação, seletividade e estabilidade, desde que a difusão intrapartícula não seja um processo significativamente importante. Nesse tipo de reator, ilustrado na Figura 39(a), o gás

move-se para cima na forma de bolhas discretas, através de um leito fixo de partículas cheio de líquido. O diâmetro médio dessas partículas geralmente varia de 1 a 5 mm, sendo consideravelmente maior que os tamanhos encontrados nos reatores onde há movimentação do sólido (GIANETTO; SILVESTON, 1986).

Já nos reatores de leito gotejante, configurados conforme a Figura 39(b), as fases gasosa e líquida fluem de forma descendente através de um leito estacionário de partículas de catalisador. A fase líquida flui na forma de um filme, enquanto a fase gasosa ocupa o maior espaço no interior do reator, uma vez que flui com velocidade suficientemente baixa, na ordem de 0.1 a 0.3 m/s, para garantir o molhamento externo das partículas.

Figura 38 – Reator de leito fixo submerso em borbulhamento de gás (a) e reator de leito gotejante (b).



Fonte: Adaptado de Santana (1995).

De modo geral, reatores com sólidos estacionários apresentam maiores taxas de reação por volume do reator, devido a possibilidade de operar com maior carga de catalisador, se comparado aos sistemas de lama.

7.4. Modelagem matemática

O crescente aperfeiçoamento no projeto, modelagem matemática e na operação de reatores catalíticos está relacionado não só às inovações tecnológicas, como também aos progressos nas pesquisas de caráter fundamental. Como exemplo é possível destacar: a introdução de melhores materiais de construção, que permitem a condução dos processos em temperaturas mais altas, a melhoria no projeto de componentes internos do reator, como o caso de sistemas que permitem melhor troca de calor, as modificações nos padrões de fluxo. para reduzir a queda de pressão, o projeto de sistemas de controle mais eficientes, o desenvolvimento de novos catalisadores, ou modificações daqueles já existentes, como no caso da adição de rênio e outros materiais raros a catalisadores de Pt/Al₂O₃ para aumentar a estabilidade no processo de reforma catalítica, e o uso de modelos matemáticos dos reatores como base para o projeto, associado ao aumento da capacidade de processamento computacional (FROMENT; BISCHOFF, 1990).

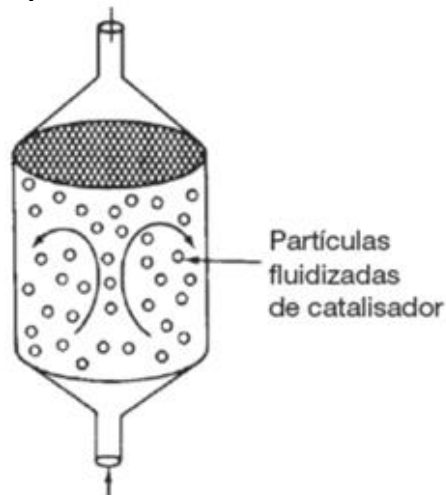
Nesse contexto, o engenheiro químico é o profissional qualificado para desenvolver projetos de dimensionamento de unidades de catálise heterogênea e propor modificações nas instalações já existentes, com o intuito de promover a otimização dos processos e, conseqüentemente, a redução dos custos (CUNHA, 2009).

De modo geral, a equação de projeto de reatores catalíticos pode ser desenvolvida de maneira análoga aos reatores homogêneos. Contudo, a velocidade de reação ($-r'_A$) é dada em termos da massa de catalisador sólido, e não mais em relação ao volume do reator. A Equação 49 apresenta a definição da taxa de reação de uma substância A para um sistema heterogêneo gás-sólido (FOGLER, 2022).

$$-r'_A = \frac{\text{mol de A reagido}}{(\text{tempo} \times \text{massa de catalisador})} \quad (49)$$

O equacionamento do projeto dos reatores de leito catalíticos fluidizado (FBR) é elaborado de modo similar ao de um reator contínuo de tanque agitado ideal (CSTR), desde que o regime de escoamento permita uma boa mistura das partículas no leito, assim como esquematizado na Figura 40. Dessa forma, o projeto desses reatores pode ser descrito matematicamente conforme a Equação 50 (FOGLER, 2022).

Figura 39 – Esquema de um leito fluidizado bem misturado.

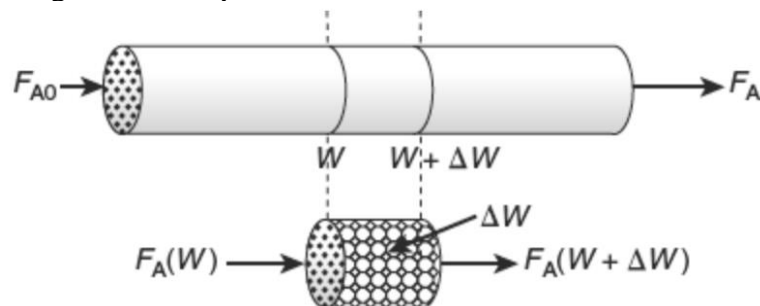


Fonte: Fogler (2022).

$$W = \frac{F_{A0} - F_A}{-r'_A} = \frac{F_{A0} * X}{-r'_A} \quad (50)$$

Já em relação aos reatores catalíticos de leito fixo (PBR), a modelagem pode ser feita de forma análoga a de um reator tubular, conforme esquematizado na Figura 41.

Figura 40 – Esquema de um reator catalítico de leito fixo.



Fonte: Fogler (2022).

Assim, é possível encontrar a expressão diferencial que descreve o projeto de reatores PBR, apresentada na Equação 51, em que F_A representa a vazão molar de A e W a massa de catalisador. Na prática industrial, devem ser consideradas a queda de pressão e a desativação das partículas, para obter os parâmetros desejados (FOGLER, 2022).

$$\frac{dF_A}{dW} = r'_A \quad (51)$$

A Equação 51 pode ser reescrita em termos de conversão (X), assim como apresentado na Equação 52, em que F_{A0} representa a vazão molar inicial do componente A.

$$\frac{dX}{dW} = \frac{-r'_A}{F_{A0}} \quad (52)$$

Em grande parte das vezes, as reações em leito fixo são potencialmente limitadas pela transferência de massa, uma vez que é comum que os processos industriais sejam conduzidos sob altas temperaturas para evitar a ocorrência de reações laterais indesejadas. Nesses casos, o balanço molar estacionário de um reagente A, em uma reação genérica entre as substâncias A e B para formação dos produtos C e D (Equação 53), pode ser expressa, no segmento do reator contido entre z e $z+\Delta z$, conforme a Equação 54, em que $F_{Az}|_z$ e $F_{Az}|_{z+\Delta z}$ representam as vazões molares de entrada e saída, r''_A a taxa de reação de A por unidade de área superficial de catalisador (mol/s.m^2), a_c a área superficial externa do catalisador por volume de leito catalítico (m^2/m^3) e A_c a área de seção transversal do tubo contendo o catalisador (m^2) (FOGLER, 2022).



$$F_{Az}|_z - F_{Az}|_{z+\Delta z} + r''_A * a_c * (A_c * \Delta z) = 0 \quad (54)$$

Partindo de algumas considerações, como difusão axial desprezível em relação a quantidade transportada por convecção, velocidade superficial (U) constante, e concentração de superfície insignificante em relação a concentração global do fluido ($C_A \gg C_{As}$), é possível obter a Equação 55, que descreve o escoamento e reação em um leito fixo (FOGLER, 2022).

$$-U * \frac{dC_A}{dz} + r''_A * a_c = -U * \frac{dC_A}{dz} + k_c * a_c * C_A = 0 \quad (55)$$

Integrando a Equação 55, a partir de $z = 0$ e $C_A = C_{A0}$, tem-se a Equação 56.

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = \exp\left(-\frac{k_c * a_c}{U} * z\right) \quad (56)$$

Por fim, é possível determinar o comprimento L do reator necessário para atingir uma conversão (X) desejada (Equação 58), por meio da combinação entre a definição de conversão (Equação 57) para vazão volumétrica constante e a Equação 56, para $z = L$.

$$X = \frac{C_{A0} - C_{AL}}{C_{A0}} \quad (57)$$

$$X = 1 - \exp\left(-\frac{k_c \cdot a_c \cdot L}{U}\right) \quad (58)$$

Para identificar a etapa limitante associada a transferência de massa, podem ser utilizadas, além das práticas experimentais anteriormente citadas, estimativas rápidas e aproximadas, a partir de critérios como o de Mears (1971) e o de Weisz-Prater (1954).

O critério de Mears (ME), utiliza a taxa de reação medida, $r_A'(\text{exp})$ (kmol/kg_{cat}/s), para avaliar se os efeitos da transferência de massa externa podem ser desconsiderados. ME é estabelecido assim como apresentado na Equação 59, em que n representa a ordem da reação, ρ_c a massa específica de sólido do pellet de catalisador (kg/m³), d_p o diâmetro da partícula (m), ε a porosidade do leito, k_c o coeficiente de transferência de massa (m/s) e C_{Ab} a concentração global do reagente (mol/dm³).

$$ME = \frac{-r'_A(\text{exp}) \cdot \rho_c (1 - \varepsilon) \cdot d_p \cdot n}{2 \cdot k_c \cdot C_{Ab}} \quad (59)$$

Segundo Mears (1971), se a inequação representada na Equação 60 for satisfeita, não há gradiente de concentração entre o leito do fluido e a superfície externa da partícula, ou seja, a reação global não é limitada pela difusão externa, a qual pode ser desconsiderada.

$$ME < 0,15 \quad (60)$$

Já o critério de Weisz-Prater (C_{WP}) parte dos valores experimentais da taxa de reação para verificar se a difusão interna é a etapa limitante do processo, sendo C_{WP} definido conforme a Equação 61, em que D_e é o coeficiente de difusão efetivo.

$$C_{WP} = \frac{-r'_A(\text{exp}) \cdot \rho_c \cdot d_p^2}{4 \cdot D_e \cdot C_{As}} \quad (61)$$

Caso o valor deste critério seja menor ou igual a 1, não há, segundo Weisz e Prater (1954), limitações associadas à difusão interna e, portanto, o gradiente de concentração no interior do pallet é nulo.

Contudo, caso seja preciso considerar ambos os efeitos, de difusão e reação, em um leito de recheio, a expressão do balanço molar do componente A se diferencia em relação a Equação 54, podendo ser desenvolvida, para uma reação de isomerização em estado estacionário,

conforme a Equação 62, desde que possam ser desprezadas as variações radiais na concentração. $W_{Az}|_z$ e $W_{Az}|_{z+\Delta z}$ representam, respectivamente, os fluxos molares de entrada e saída do componente A na direção axial, assim como ilustrado na Figura 41 (FOGLER, 2022).

$$A_c * W_{Az}|_z - A_c * W_{Az}|_{z+\Delta z} + r'_A * \rho_c * (1 - \varepsilon) * (A_c * \Delta z) = 0 \quad (62)$$

Dividindo por $A_c \Delta z$ e tomando o limite quando Δz tende a zero, tem-se a Equação 63.

$$-\frac{dW_{Az}}{dz} + r'_A * \rho_c * (1 - \varepsilon) = 0 \quad (63)$$

O fluxo axial (W_{Az}), por sua vez, pode ser definido, conforme a Equação 64, como a soma entre o fluxo molar difusivo nessa direção (J_{Az}), relativo ao movimento do fluido proveniente de um gradiente de concentração (Equação 65), e o fluxo convectivo na mesma direção (B_{Az}), decorrente do próprio movimento global do fluido, como mostra a Equação 66 (FOGLER, 2022).

$$W_{Az} = J_{Az} + B_{Az} \quad (64)$$

$$J_{Az} = -D_{AB} * \nabla C_A \quad (65)$$

$$B_{Az} = y_A * \Sigma W_i \quad (66)$$

Dadas as hipóteses utilizadas para o desenvolvimento matemático considerando a reação de isomerização, as Equações 65, 66 e 64 podem ser simplificadas como mostram as Equações 67, 68 e 69, respectivamente.

$$J_{Az} = -D_{AB} * \frac{dC_{Ab}}{dz} \quad (67)$$

$$B_{Az} = y_A * (W_{Az} + W_{Bz}) = U * C_{Ab} \quad (68)$$

$$W_{Az} = -D_{AB} * \frac{dC_{Ab}}{dz} + U * C_{Ab} \quad (69)$$

A partir da expressão simplificada para o fluxo axial (Equação 69), a Equação 63 pode ser reescrita conforme a Equação 70.

$$D_{AB} * \frac{d^2 C_{Ab}}{dz^2} - U * \frac{dC_{Ab}}{dz} + r'_A * \rho_c * (1 - \varepsilon) = 0 \quad (70)$$

Considerando ainda a definição do fator de efetividade global (Equação 71), utilizado para analisar difusão, escoamento e reação em leitos fixos para reações de primeira ordem em que as resistências externa e interna possuem a mesma ordem de grandeza, é possível obter, a partir da Equação 70 a Equação 72 (FOGLER, 2022).

$$\Omega = \frac{\text{velocidade real da reação global}}{\text{velocidade de reação que resultaria se toda a superfície da partícula fosse exposta às condições do leito do fluido}} = \frac{-r'_A}{-r'_{Ab}} = \frac{-r'_A}{k_1 * C_{Ab}} \quad (71)$$

$$D_{AB} * \frac{d^2 C_{Ab}}{dz^2} - U * \frac{dC_{Ab}}{dz} - \Omega * k_1 * C_{Ab} * \rho_c * (1 - \varepsilon) = 0 \quad (72)$$

Finalmente, partindo da suposição de que a vazão através do leito é muito grande e que a difusão axial pode ser desprezada ($B_{AZ} \gg J_{AZ}$), é obtida a expressão que relaciona a conversão (X), definida conforme Equação 57, e o comprimento do leito (L), levando em conta as limitações associadas ao transporte de massa e à reação catalítica (FOGLER, 2022), como mostra a Equação 73.

$$X = 1 - \exp\left(-\frac{k_1 * \Omega * L * \rho_c * (1 - \varepsilon)}{U}\right) \quad (73)$$

8. CONSIDERAÇÕES FINAIS

É indiscutível a importância da catálise e reatores na indústria química, em especial, devido a otimização dos processos e ao desenvolvimento de produtos por rotas mais sustentáveis, o que vai de encontro com os princípios da Química Verde, uma vez que os ajustes na seletividade e nos rendimentos reacionais proporcionados pelo uso catalisadores, corroboram com a minimização dos impactos ao meio ambiente. Esses fatores justificam a ampla aplicabilidade dos processos catalíticos, com destaque para os setores refino de petróleo, petroquímica, polímeros, agroquímicos, aromas e fragrâncias, tendo como exemplo a produção de compostos como óxido de etileno, acetato de vinila, butadieno e estileno, a reforma do gás natural e o craqueamento catalítico de frações pesadas do petróleo para obtenção de componentes da gasolina.

Diante disso, o estudo do histórico, da relevância e dos principais conceitos relacionados ao uso e preparação dos catalisadores, bem como das aplicações industriais e das limitações associadas ao projeto de cada tipo de reator catalítico, que relaciona a estrutura das partículas, a configuração dos equipamentos e as condições operacionais, também se tornam essenciais, sobretudo diante do potencial de desenvolvimento da cinética heterogênea, dado às inovações dos recursos tecnológicos e aos progressos nas pesquisas de caráter fundamental, que permitem a resolução de problemas até então inviáveis.

Nesse sentido, os reatores de leito fixo se destacam, sobretudo devido a simplicidade de construção, operação e manutenção das unidades, e a alta capacidade delas. Entretanto, diante das dificuldades em relação a distribuição de energia de maneira uniforme, os reatores de leito fluidizado constituem uma alternativa, uma vez que, apesar complexidade atrelada a operação, diante da não previsibilidade das partículas, e da erosão e fragmentação dos catalisadores, o processo nesses equipamentos possibilita uma boa mistura entre as fases, e conseqüentemente, altas taxas de transferência de calor e massa. Já nos casos em que elevações excessivas de temperatura e pressões tornam inviável a operação de leitos fixo e fluidizado em duas fases, insere-se a aplicação de reatores trifásicos, que proporcionam, entre outras vantagens, melhor controle de temperatura, economia de energia e prevenção de perdas.

A elaboração do presente trabalho cumpriu com o objetivo de abordar e sintetizar a respeito das inúmeras complexidades associadas ao bom desempenho dos reatores catalíticos, para despertar interesse em estudos avançados, por parte de graduandos e profissionais da área de engenharia química, e assim, contribuir para o desenvolvimento desta área do conhecimento, com numerosas e importantes aplicações industriais.

REFERÊNCIAS

BARTHOLOMEW, C. H.; ARGYLE, M. D. Advances in Catalyst Deactivation and Regeneration. **Catalysts**, v. 5, p. 949–954, 2015.

BARTHOLOMEW, Calvin H. Mechanisms of Catalyst Deactivation. **Applied Catalysis A: General**, v. 212, n. 1, p. 17–60, 2001.

BERNARDO-GURMÃO, K.; PERGHER, S. B. C.; SANTOS, E. N. **Panorama da Catálise no Brasil nos Últimos 40 Anos**. Química Nova [online], v. 40, n. 6, pp. 650-655, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170083>>. ISSN 1678-7064.

CIOLA, Remolo. **Fundamentos da Catálise**. São Paulo: Moderna, 1981.

COONEY, David O. **Adsorption Design for Wastewater Treatment**. Florida: CRC Press, 1999.

CREMASCO, Marco A. **Operações Unitárias em Sistemas Particulados e Fluidomecânicos e Outros Trabalhos**. São Paulo: Editora Blucher, 2018.

CUNHA, Thaís Saraiva Leão. **Estudo de uma Reação Catalítica Heterogênea em Reator Trifásico**. Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, 2009

DALBERTO, Bianca Thaís et. al. **Cinética e Projeto de Reatores Heterogêneos**. Porto Alegre: Grupo A, 2021. E-book. ISBN 9786556902203.

FARRAUTO, R. J.; BARTOLOMEW, C. H. **Fundamental of Industrial Catalytic Process**. 1. ed. London: Blackie academic & professional, 1997.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, R. R. **Catálise Heterogênea**. 2ª ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2007.

FOGLER, H. Scott. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2022.

FOUST, Alan S. et al. **Princípios das Operações Unitárias**. 2ª ed. Rio de Janeiro. LTC, 1982. p. 566-578.

FROMENT, G. F., BISCHOFF, K. B. **Chemical Reactor Analysis and Design**. 2 ed. Singapore: Wiley Series in Chemical Engineering, 1990.

FUENTES, Edgardo Meza. **Avaliação de Catalisadores na Reação de Deslocamento de Monóxido de Carbono com Vapor d'água**. 2006. Tese (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Bahia (UFBA), Salvador, 2006.

GELDART, D. **Types of Gas Fluidization**. Powder Technology 7. p. 285-292. 1973.

GHOLIZADEH, Hanieh M. et al. Bacillus sp. DSM 2523 Entrapped Within Chitosan Beads Used as the Whole Cell Biocatalyst for the Production of Cyclodextrin Glucanotransferase in a Fluidized Bed Bioreactor. **Starch/Stärke**, v. 68, p. 989–998, 2016.

GIANETTO, A.; SILVESTON, P. L. **Multiphase Chemical Reactors: Theory, Design, Scale Up**. Washington: Hemisphere Pub. Corp, 1986.

GIMENEZ, K. A. **Incrível Ciência do Egito Antigo. Super Interessante**, 2020. Disponível em: <https://super.abril.com.br/especiais/a-incrivel-ciencia-do-egito-antigo>. Acesso em: 19 jun. 2023.

HILL, C. G; ROOT, T. W. **An Introduction to Chemical Engineering Kinetics & Reactor Design**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 2014.

JESUS, Josias Máximo de. **Modelagem Matemática de um Reator de Leito Fixo para a Síntese de Anidrido Ftálico e Controle Utilizando Estratégias Convencionais e Lógica Fuzzy**. 2013. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2013.

LANGMUIR, Inving. The Dissociation of Hydrogen into Atoms. III. The Mechanism of the Reaction. **Journal of the American Chemical**. v. 38, n. 6, p. 1145-1156, 1916.

LE PAGE, J. F. **Applied Heterogeneous Catalysis: Design, Manufacture, Use of Solid Catalysts**. Paris: Éditions Technip, 1987.

LEVENSPIEL, Octave. **Chemical Reaction Engineering**. 3. ed. New York: John Wiley & Sons, 1999.

MARIANO, Adriano Pinto. **Modelagem Determinística de Reatores de Lama Catalíticos Trifásicos: Aplicação para Reações de Hidrogenação**. 2003. Tese (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

MARINI, Fábio. **Simulação de um Leito Fluidizado Aplicando a Técnica CFD Baseada na Teoria Cinética do Escoamento Granular**. 2017. Tese (Mestre em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2017.

MCKAY, Gordon. **Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewaters**. Boca Raton: CRC Press, 1996.

MEARS, David E. Tests for Transport Limitations in Experimental Catalytic Reactors. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**. v. 10, p. 541–547, 1971

MENDES, Paulo J. **Fritz Haber: Herói e Vilão ou as Duas Faces da Ciência**. v. 135, p. 43-53, 2014.

MORAIS, Edvaldo Rodrigo de. **Modelagem e Análise de Reatores Catalíticos de Leito Fixo**. 2007. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira et al. **Adsorção: Aspectos Teóricos e Aplicações Ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

- OLIVEIRA, Cláudio César Barros de. **Modelagem e Simulação do Processo de Oxidação Úmida Catalítica da Lignina em Reator de Leito Fluidizado Trifásico**. 2018. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2018.
- PEIYANG CHEMICAL EQUIPMENT CO. **Unidade de Craqueamento Catalítico Fluido**. 2017. <https://pt.peiyangchem.com/modular-refinery/processing-units-of-oil-refinery/fcc.html>. Acesso em: 30 jul. 2023.
- PEREGO, C.; PIERLUIGI, V. Catalyst Preparation Methods. **Catalysis Today**. v. 34 (3-4), p. 281-305, 1997.
- PEREIRA, dos S. P.; FREIRE JÚNIOR, O.; NÓBREGA, M. L. **A Catálise na Primeira Metade do Século XIX: Investigações e Ideias Iniciais**. XVII ENEQ, 2014.
- PONTES, Agnaldo Hatakeyama. **Modelagem Bidimensional de um Reator de Leito Fixo para a Desidratação Catalítica de Etanol a Eteno**. 2018. Tese (Mestrado em Engenharia Química - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018).
- RAMACHANDRAN, P. A.; CHAUDHARI, R. V. Three Phase Slurry Reactors. **American Institute of Chemical Engineers**. v. 26 (2), p. 177-201, 1980.
- RIBEIRO, Daniel. Processo de Ostwald. **Revista de Ciência Elementar**, v.3, n. 2, p. 143, 2015.
- RUTHVEN, Douglas M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process**. New York: John Wiley & Sons, 1984.
- SANTANA, Pedro Leite de. **Modelos Matemáticos para Reator de Lama Trifásico Aplicados à Hidrogenação do O-cresol**. 1995. Tese (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1995.
- SCHMAL, Martin. **Catálise Heterogênea**. 1ª ed. Rio de Janeiro: Synergia Editora, 2012.
- SCHMAL, Martin. **Cinética e Reatores: Aplicação a Engenharia Química**. 3ª ed. Rio de Janeiro: Synergia Editora, 2017.
- SILVA, J. B.; RODRIGUES, J. A. J.; ANDRADE NONO, M. do C. **Caracterização de Materiais Catalíticos**. 2008. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, 2008.
- TEUNOU, E.; PONCELET, D. Batch and Continuous Fluid Bed Coating – Review and State of the Art. **Journal of Food Engineering**. v. 53, p. 325–340, 2002.
- THOMAS, J. M.; THOMAS, W. J. **Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis**. Weinheim. Wiley-VCH, 2015.
- UMICORE. **Umicore Comemora 30 Anos da Produção de Catalisadores no Brasil e Redução das Emissões de Poluentes**. 2021. Disponível em: <https://www.umicore.com.br/pt/news/umicore-comemora-30-anos-da-producao-de-catalisadores>. Acesso em: 18 jun. 2023.

UNIÃO INTERNACIONAL DE QUÍMICA PURA E APLICADA (IUPAC). **Manual de Terminologia Química**. Oxford: Pergamon Press, 1976.

VAZZOLER, Alex. **Cálculo de Reatores Catalíticos Gás-sólido: Volume 1 – Cinética e Fenômenos de Transferência**. 1 ed. Vitória: Livro Autoral, 2019.

VERISSIMO, Gabriel Lisbôa. **Estudo Computacional da Gaseificação de Bagaço de Cana-de-açúcar em um Reator de Leito Fluidizado**. Tese (Mestre em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

VIEIRA, Daniela de Lima. **Simulação Numérica da Termofluidodinâmica de um Reator (Riser) de Craqueamento Catalítico em Leito Fluidizado**. 2017. Tese (Mestre em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2017.

WEISZ, P.B; PRATER, C. D. Interpretation of Measurements in Experimental Catalysis. **Advances in Catalysis**. v. 6, p. 143–196, 1954.