



M 2017

AVALIAÇÃO DO ENVELHECIMENTO DE CATALISADORES INDUSTRIAIS (FASE II)

RAFAEL GOMES MORAIS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA
À FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO EM
ENGENHARIA QUÍMICA

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Avaliação do Envelhecimento de Catalisadores Industriais (Fase II)

Dissertação de Mestrado

de

Rafael Gomes Morais

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

CUF-Químicos Industriais, S.A.



Orientador na FEUP: Prof. Luís Miguel Madeira

Orientador na CUF-Químicos Industriais, S.A.: Eng. Rui Manuel Andrade



Departamento de Engenharia Química

Julho de 2017

Agradecimentos

A realização desta dissertação resulta da cooperação e auxílio de várias pessoas a quem gostaria de expressar os meus sinceros agradecimentos:

Ao meu orientador académico, Professor Luís Miguel Madeira, pela orientação, ajuda e esclarecimento de qualquer dúvida auxiliando a expansão dos meus conhecimentos.

Ao meu orientador empresarial, Eng. Rui Manuel Andrade, ao Dr. Paulo Araújo, ao Dr. Alejandro Ribeiro e à Dra. Dulce Silva pela orientação, apoio, conhecimentos transmitidos e por manterem sempre um ambiente fantástico no *open space* em que nos encontrávamos.

À CUF-Químicos Industriais, S.A. pela disponibilização das instalações e documentação técnica assim como à equipa que me acompanhou na recolha de amostras e compostos para realizar este trabalho.

Ao Cláudio Rocha por ter sido como um coorientador, estando sempre disponível para esclarecer qualquer dúvida relacionada com a instalação laboratorial e os procedimentos adotados e, acima de tudo, pela grande amizade ao longo destes anos.

Aos meus amigos da CUF, pelo acolhimento como membro desta grande família, companheirismo, apoio, auxílio na utilização dos equipamentos e pela descontração que ajudava a quebrar o *stress* do trabalho.

Aos meus amigos, pela amizade, preocupação, aconselhamento, por todos os momentos em que proporcionaram risos e por terem tornado os últimos anos tão especiais.

Aos meus pais por me terem proporcionado as condições para conseguir ter um percurso académico exemplar ao longo de toda a minha vida, pela disciplina, carinho, preocupação e paciência.

Ao meu “irmão”, Scooby, por ser a parte mais importante da minha vida e o melhor irmão que poderia ter tido.

Resumo

A CUF-Químicos Industriais, S.A. é uma empresa do setor químico onde é produzida anilina através da hidrogenação catalítica do mononitrobenzeno em fase líquida. Uma das principais preocupações que advém da utilização de catalisadores industriais é a desativação catalítica que ainda não é totalmente compreendida, sendo o seu estudo o principal objetivo desta dissertação.

Neste trabalho recolheram-se duas amostras de catalisador do mesmo reator industrial em dias consecutivos, realizando-se ensaios laboratoriais com quinze dias de diferença (no período de armazenamento a amostra foi mantida em anilina), e outras duas amostras de dois reatores industriais diferentes em diferentes datas. De seguida, foram realizados ensaios catalíticos consecutivos à escala laboratorial para se avaliar a atividade catalítica de cada amostra, observando-se um aumento de atividade de ensaio para ensaio até estabilizar. Para compreender melhor este comportamento catalítico caracterizaram-se os catalisadores, antes e depois das séries de reações, através de técnicas de caracterização química (Redução a Temperatura Programada - *Temperature Programmed Reduction*, TPR), e física (medição de área BET e difração de raios-X). As amostras foram armazenadas em anilina, lavadas com etanol, secas ao ar, e secas numa estufa antes de serem enviadas para laboratórios externos para a respetiva caracterização. Estudou-se ainda a evolução dos compostos químicos (incluindo subprodutos) ao longo dos ensaios catalíticos, recolhendo-se para o efeito amostras da mistura reacional ao longo do tempo, as quais foram analisadas por cromatografia gasosa.

Observou-se que o catalisador que esteve armazenado quinze dias em anilina era mais ativo do que o que foi imediatamente testado, podendo portanto as condições de armazenamento afetar o estado de ativação do catalisador (p.e., compostos que estariam a bloquear os centros ativos poderão ter-se difundido para a solução de ANL). Constatou-se que a área BET variava muito pouco ao longo dos ensaios catalíticos, podendo ser considerada aproximadamente constante, não sendo o fator responsável pelo aumento da atividade catalítica. A análise por difração de raios-X permitiu verificar que os cristais de Ni nas amostras finais (após a série de ensaios catalíticos) possuem menor tamanho e que ocorre uma diminuição da quantidade de óxidos cristalinos na amostra assim como um aumento da intensidade dos picos de Ni, o que pode explicar o aumento da atividade catalítica. A caracterização por TPR demonstrou um aumento na concentração de óxidos nos catalisadores depois dos ensaios laboratoriais podendo estar relacionado com a exposição do catalisador ao ar, favorecendo a oxidação do Ni.

Palavras-Chave: Anilina, Hidrogenação, Atividade Catalítica, Catalisador, Desativação.

Abstract

CUF-Químicos Industriais, S.A. is a chemical company in which aniline is produced through the catalytic hydrogenation of mononitrobenzene in liquid phase. One of the main concerns that comes from the use of industrial catalysts is the catalytic deactivation that is not yet fully understood, and its study is the main objective of this thesis.

In this work, two samples of catalyst were collected from the same industrial reactor in consecutive days; tests were carried out in the lab unit with fifteen days of difference (in the storage period the sample was maintained in aniline), and two other samples from two different industrial reactors on different dates. Subsequently, consecutive catalytic tests were performed at the laboratory scale to evaluate the catalytic activity of each sample, being noticed an increase in the activity until stabilization. To better understand this catalytic behavior, the catalysts were characterized before and after the series of reaction tests, by chemical (Temperature Programmed Reduction, TPR), and physical (BET area measurement and X-ray diffraction) characterization techniques. These samples were stored in aniline, washed with ethanol, air-dried, and dried in an oven before being sent to external laboratories for characterization. The evolution of the chemical compounds (including by-products) was studied along the catalytic tests; for that samples of the reaction mixture were collected over time and analyzed by gas chromatography.

It was observed that the catalyst that was stored fifteen days in aniline was more active than the one that was immediately tested, and so the storage conditions could have affected the activation state of the catalyst (e.g., compounds that would block the active sites may have been diffused into the ANL solution). It was found that the BET area varied very little during the catalytic tests, and can be considered nearly constant, not being the factor responsible for the increase of the catalytic activity. The X-ray diffraction analysis allowed to verify that the Ni crystals in the final samples (after the series of catalytic tests) had a smaller size and a decrease in the amount of crystalline oxides occurred as well as an increase in the intensity of Ni peaks, which can explain the increase of catalytic activity. The characterization by TPR showed an increase in the concentration of oxides in the catalysts after the laboratory tests, which can be related with the exposure of the catalyst to the air, favoring the Ni oxidation.

Keywords: Aniline, Hydrogenation, Catalytic Activity, Catalyst, Deactivation.

Declaração

Declaro, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

Rafael Gomes Moraes, julho de 2017

Índice

1	Introdução.....	1
1.1	Propriedades Químicas	2
1.2	Aplicações e Mercado envolvente	3
1.2.1	Principais Aplicações	3
1.2.2	Mercado envolvente	4
1.3	Apresentação da Empresa.....	5
1.4	Contributos do Trabalho.....	7
1.5	Organização da Tese	7
2	Contexto e Estado da Arte	9
2.1	Mecanismos Reacionais da Reação principal.....	9
2.2	Mecanismos Reacionais de Formação de Produtos Secundários	12
2.3	Processos de Produção da Anilina	17
2.3.1	Hidrogenação catalítica em fase vapor	18
2.3.2	Hidrogenação catalítica em fase líquida.....	18
2.4	Catalisadores.....	19
2.5	Influência das Características dos Catalisadores de Níquel	22
3	Materiais e Métodos	24
3.1	Catalisador industrial	24
3.2	Reator laboratorial	24
3.3	Análises por GC-FID.....	27
3.4	Caracterização dos Catalisadores Industriais	28
3.4.1	Área BET	28
3.4.2	XRD	29
3.4.3	TPR	29
4	Resultados e Discussão.....	30
4.1	Consumos de Hidrogénio	30
4.2	Análise por GC-FID	36

4.2.1	Conversão do MNB no interior do reator e evolução da sua concentração	36
4.2.2	Formação de Produtos Secundários	38
4.3	Caracterização por XRD	42
4.4	Área BET	43
4.5	TPR	44
5	Conclusões	46
5.1	Objetivos Realizados	47
5.2	Limitações e Trabalhos Futuros	47
5.3	Apreciação final	47
	Referências Bibliográficas	48
	Anexos	51
A	- Consumos de H ₂ , MNB, Temperaturas de ensaio e Conversões de MNB	51
	Série A	51
	Série B	52
	Série C	53
	Série D	54
B	- Perfis de concentração	56
	Série A - Perfis de concentração de secundários em função da [MNB]	56
	Série B - Perfis de concentração ao longo do tempo	58
	Série B - Perfis de concentração de secundários em função da [MNB]	59
	Série C - Perfis de concentração ao longo do tempo	61
	Série C - Perfis de concentração de secundários em função da [MNB].	62
	Série C - Concentração de MNB analítica vs experimental	64
	Série D - Perfis de concentração ao longo do tempo	64
	Série D - Perfis de concentração de secundários em função da [MNB].	66
	Série D - Concentração de MNB analítica vs experimental	67
C	- Difractogramas de XRD	68

Índice de Figuras

<i>Figura 1.1- Estrutura molecular da anilina [2, 4].</i>	1
<i>Figura 1.2- Estruturas de ressonância da ANL [5].</i>	2
<i>Figura 1.3- Reações da ANL envolvendo o grupo Amino (esquerda) e o anel aromático (direita) [1].</i>	3
<i>Figura 1.4- Aplicações da ANL a nível mundial em 2010 [7].</i>	4
<i>Figura 1.5- Ranking das regiões com maior produção de ANL em 2011 [9].</i>	5
<i>Figura 1.6- Consumo mundial de ANL em 2014 [10].</i>	5
<i>Figura 1.7- Esquema do Complexo Químico de Estarreja [13].</i>	6
<i>Figura 2.1- Mecanismo reacional proposto por Haber [14].</i>	10
<i>Figura 2.2- Mecanismo reacional proposto por Wisniak et al. [17].</i>	10
<i>Figura 2.3- Mecanismo reacional proposto por Gelder et al [18].</i>	11
<i>Figura 2.4- Mecanismo reacional proposto por Turáková et al [19].</i>	12
<i>Figura 2.5- Mecanismo reacional de formação de produtos secundários proposto por Nagata et al. [20, 21].</i>	13
<i>Figura 2.6- Mecanismo reacional de formação de produtos secundários proposto por Narayana et al [23].</i>	13
<i>Figura 2.7- Mecanismo reacional de formação de produtos secundários proposto por Relvas [24].</i>	14
<i>Figura 2.8- Mecanismo reacional de formação de produtos secundários proposto por Rubio-Marqués et al. [26].</i>	15
<i>Figura 2.9- Mecanismo reacional de formação de produtos secundários proposto por Sousa [16].</i>	16
<i>Figura 2.10- Mecanismo reacional de formação de produtos secundários proposto por Sá Couto et al. [27].</i>	16
<i>Figura 2.11- Hidrogenação catalítica do MNB [1].</i>	17
<i>Figura 2.12- Esquema processual da hidrogenação catalítica do MNB [1].</i>	17
<i>Figura 2.13- Perfil de concentração no meio reacional e dentro do catalisador [41].</i>	22
<i>Figura 3.1- Esquema de montagem da instalação laboratorial.</i>	25
<i>Figura 3.2- Perfil de temperaturas do método utilizado no GC-FID.</i>	28
<i>Figura 4.1- Consumos de H₂ durante os ensaios catalíticos. Ensaio contínuo da série A (a), Batch 1 série A (b), Batch 2 da série B (c).</i>	31
<i>Figura 4.2- Consumos de H₂ durante os ensaios em batch na série A.</i>	32
<i>Figura 4.3- Consumos de MNB durante as séries A (a), B(b), C(c) e D(d).</i>	33

Figura 4.4- Relação entre tempo de reação, atividade catalítica e número do batch das séries A (a), B(b), C(c) e D(d).	35
Figura 4.5- Comparação entre as concentrações de MNB na mistura reacional calculada (com base no consumo de H_2) e experimental (obtida por GC) para a série A.	36
Figura 4.6- Conversão calculada de MNB ao longo dos ensaios da série A.	37
Figura 4.7- Perfis de concentração dos produtos secundários nas séries A(a), B(b), C(c), D(d).	39
Figura 4.8- Perfis de concentração dos compostos da série A ao longo do tempo.	41
Figura 4.9- Perfil de concentrações dos produtos secundários em relação à concentração de MNB na mistura reacional na Série A.	42
Figura 4.10- Difratoograma da amostra AM1717.	43
Figura A.1- Consumo de H_2 e MNB ao longo do ensaio contínuo da série A.	51
Figura A.2- Variação da Temperatura ao longos dos ensaios catalíticos em batch da série A.	51
Figura A.3- Consumo de H_2 e MNB ao longo do ensaio contínuo da série B.	52
Figura A.4- Consumo de H_2 ao longo dos ensaios catalíticos em batch da série B.	52
Figura A.5- Variação da Temperatura ao longos dos ensaios catalíticos em batch da série B.	52
Figura A.6- Consumo de H_2 e MNB ao longo do ensaio contínuo da série C.	53
Figura A.7- Consumo de H_2 ao longo dos ensaios catalíticos em batch da série C.	53
Figura A.8- Variação da Temperatura ao longos dos ensaios catalíticos em batch da série C.	53
Figura A.9- Conversão analítica de MNB durante a série C.	54
Figura A.10- Consumo de H_2 e MNB ao longo do ensaio contínuo da série D.	54
Figura A.11- Consumo de H_2 ao longo dos ensaios catalíticos em batch da série D.	54
Figura A.12- Variação da Temperatura ao longos dos ensaios catalíticos em batch da série D.	55
Figura A.13- Conversão analítica de MNB durante a série D.	55
Figura B.1- Perfis de concentração de secundários em função da [MNB] na série A.	57
Figura B.2- Perfis de concentração dos compostos ao longo dos ensaios em batch da série B.	59
Figura B.3- Perfis de concentração de secundários em função da [MNB] na série B.	60
Figura B.4- Perfis de concentração dos compostos ao longo dos ensaios em batch da série C.	62
Figura B.5- Perfis de concentração de secundários em função da [MNB] na série C.	63
Figura B.6- Comparação entre as concentrações de MNB na mistura reacional calculada (com base no consumo de H_2) e experimental (obtida por GC) para a série C.	64
Figura B.7- Perfis de concentração dos compostos ao longo dos ensaios em batch da série D.	65
Figura B.8- Perfis de concentração de secundários em função da [MNB] na série D.	67

Figura B.9- Comparação entre as concentrações de MNB na mistura reacional calculada (com base no consumo de H_2) e experimental (obtida por GC) para a série D.	67
Figura C.1- Difractogramas de XRD das amostras de catalisador.	70

Índice de Tabelas

<i>Tabela 1.1- Propriedades físicas da ANL. Adaptado de [1, 2, 4].</i>	<i>1</i>
<i>Tabela 1.2- Especificações gerais para a comercialização da ANL [2].</i>	<i>2</i>
<i>Tabela 1.3- Ranking das empresas com maior capacidade de produção de ANL em 2013 [8].</i>	<i>4</i>
<i>Tabela 2.1- Empresas que utilizam hidrogenação catalítica em fase vapor e principais características do processo.</i>	<i>18</i>
<i>Tabela 2.2- Empresas que utilizam hidrogenação catalítica em fase líquida e principais características do processo.</i>	<i>19</i>
<i>Tabela 3.1- Massa de catalisador carregado no reator em cada série.</i>	<i>24</i>
<i>Tabela 4.1- Relação Série/Amostra de catalisador</i>	<i>31</i>
<i>Tabela 4.2- Tempo de reação e atividades catalíticas do último ensaio de cada série.</i>	<i>34</i>
<i>Tabela 4.3- Área BET das amostras de catalisador.</i>	<i>44</i>
<i>Tabela 4.4- Resultados da caracterização TPR.</i>	<i>45</i>

Notação e Glossário

Variáveis

[X]	Concentração do composto X	ppm/ %(m/m)
f (C ₁ , C ₂ ,...,C _n ,T)	Lei cinética	mol/(g _{cat} .s)
N _s	Número de centros ativos por unidade de área	m ⁻²
r	Velocidade da reação catalítica	mol/(g _{cat} . s)
r ₀	Velocidade da reação catalítica com catalisador fresco	mol/(g _{cat} .s)
S	Área específica	(m ² /g _{cat})

Letras gregas

η	Fator de eficiência	(adimensional)
---	---------------------	----------------

Lista de Siglas

ANL	Anilina
AZB	Azobenzeno
AZXB	Azoxibenzeno
BZ	Benzeno
CH	Ciclo-hexano
CHA	Ciclo-hexilamina
CHANIL	Ciclo-hexilanilina
CHENO	Ciclo-hexildenoanilina
CHOL	Ciclo-hexanol
CHONA	Ciclo-hexanona
CSTR	<i>Continuous Stirred Tank Reactor</i>
CUF-QI	CUF - Químicos Industriais, S.A.
DCS	<i>Distributed Control System</i>
DICHA	Diciclo-hexilamina
GC-FID	Cromatografia Gasosa com Detetor FID
HABZ	Hidroazobenzeno
MDI	Diisocianato de Difenilmetano
MNB	Mononitrobenzeno
NSB	Nitrosobenzeno
O-TOL	O-Toluidina
PHA	Fenil-hidroxilamina
TPR	<i>Temperatura Programmed Reduction</i>
XRD	X-ray Difraction

1 Introdução

A anilina (ANL), também conhecida como aminobenzeno ou fenilamina, é a mais simples das aminas aromáticas tendo sido produzida pela primeira vez em 1826 pela destilação seca da planta de índigo, com fórmula química $C_6H_5NH_2$ em que o grupo amino se encontra ligado ao anel aromático (Fig. 1.1). A sua estrutura molecular foi estabelecida em 1843 quando se demonstrou que poderia ser obtida através da redução do mononitrobenzeno (MNB). O principal meio de produção da ANL é através da redução do MNB e, numa extensão menor, é produzida através da aminação do fenol [1, 2]. Mais recentemente, as fábricas que utilizavam a aminação encerraram uma vez que, em 2002, a *Sunoco Chemical* teve problemas mecânicos no seu processo e, em 2009, a *Mitsui* fechou a sua planta devido à fraca economia proveniente do processo [3].

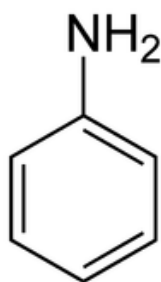


Figura 1.1- Estrutura molecular da anilina [2, 4].

A ANL no seu estado puro é um líquido oleoso, incolor, adquirindo uma cor amarelada/acastanhada com a exposição à luz e ao ar, possuindo um cheiro doce característico das aminas aromáticas. A ANL é miscível com acetona, etanol, éter dietílico, benzeno e na maioria dos solventes orgânicos, sendo a água mais solúvel em ANL que o inverso [2, 4]. Na Tabela 1.1 encontram-se algumas das principais propriedades físicas da ANL.

Tabela 1.1- Propriedades físicas da ANL. Adaptado de [1, 2, 4].

Massa Molar	93,13 g/mol	Densidade a 20 °C	1,022 g/cm ³
Ponto de ebulição a 1 bar	184,4 °C	Densidade do vapor	3,22
Ponto de fusão	-6,2 °C	Pressão Crítica	53,0 bar
Flash Point	76 °C	Temperatura Crítica	425,6 °C
Calor específico a 25 °C	2,1 J/(g.K)	Calor de Combustão	36,4 kJ/g
Solubilidade da ANL em água a 25 °C	3,5 %(m/m)	Solubilidade da água em ANL a 25 °C	5,0 %(m/m)

Para a ANL ser comercializada tem de respeitar algumas especificações em relação à sua pureza, teor de produtos secundários e cor (podendo estas especificações variar de cliente para cliente), que de forma geral são as que se encontram na Tabela 1.2.

Tabela 1.2- Especificações gerais para a comercialização da ANL [2].

Propriedade	Valor		
	Mínimo	Máximo	Típico
[ANL] (%(m/m))	99,90		99,95
[MNB] (ppm)		2,0	0,1
[H ₂ O] (%(m/m))		0,05	0,03
Cor (APHA)		100	30

1.1 Propriedades Químicas

As aminas aromáticas são, por norma, bases mais fracas que as aminas alifáticas devendo-se tal característica ao efeito de ressonância que estes possuem, uma vez que o par de eletrões no azoto do grupo amino é parcialmente deslocalizado para o anel aromático [1, 2] - ver Fig. 1.2.

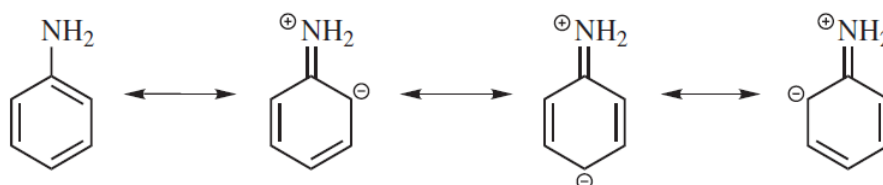


Figura 1.2- Estruturas de ressonância da ANL [5].

As reações químicas que ocorrem na ANL podem-se dividir em dois grandes grupos, as reações que ocorrem no grupo amino e as que ocorrem no anel aromático, representados na Fig. 1.3.

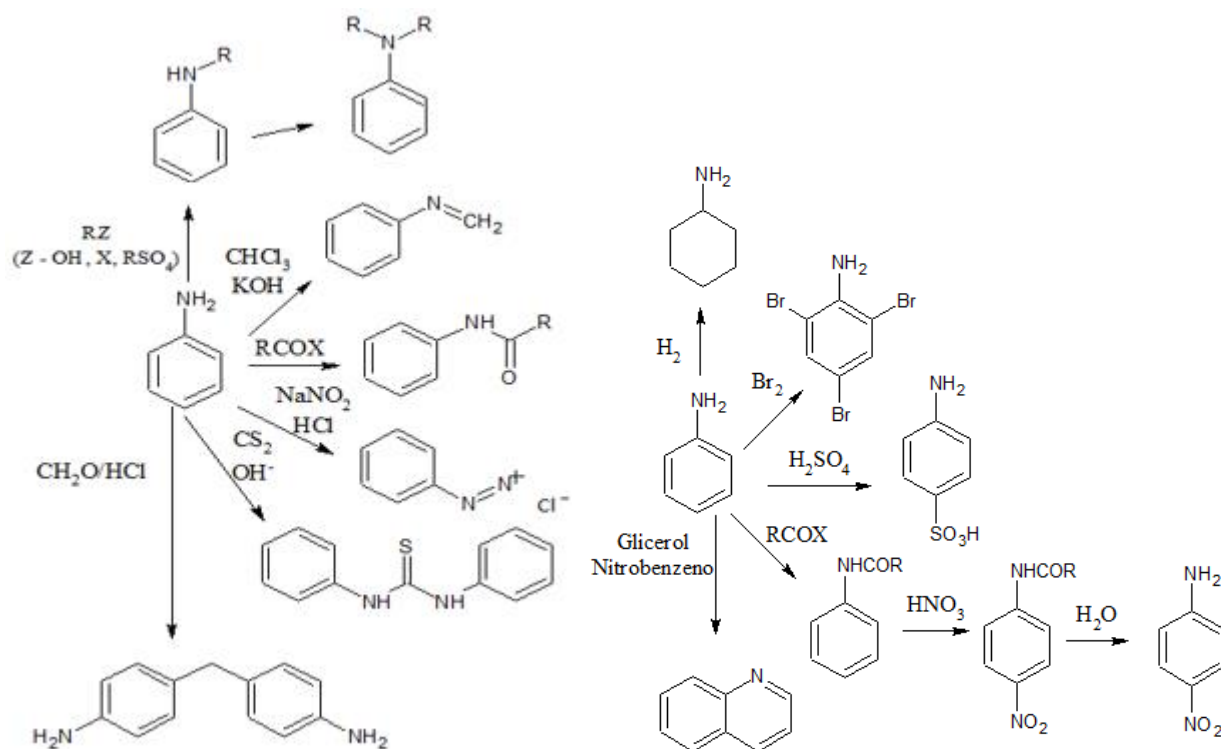


Figura 1.3- Reações da ANL envolvendo o grupo Amino (esquerda) e o anel aromático (direita) [1].

1.2 Aplicações e Mercado envolvente

1.2.1 Principais Aplicações

A ANL é um componente essencial numa vasta área de mercado, abrangendo os processos químicos de produção de borrachas, tintas e pigmentos e os produtos químicos utilizados na área agrícola e farmacêutica, podendo ainda ser interveniente no fabrico de explosivos [1, 6].

A sua principal aplicação é na produção de diisocianato de difenilmetano (MDI), requerendo cerca de três quartos da produção mundial de ANL, seguindo-se a sua utilização no fabrico de borrachas, sendo também empregue, de forma aproximadamente igual, na produção de químicos e tintas e pigmentos. A Fig. 1.4 ilustra as diferentes quotas de mercado no que se refere ao uso da ANL em 2010 [7].

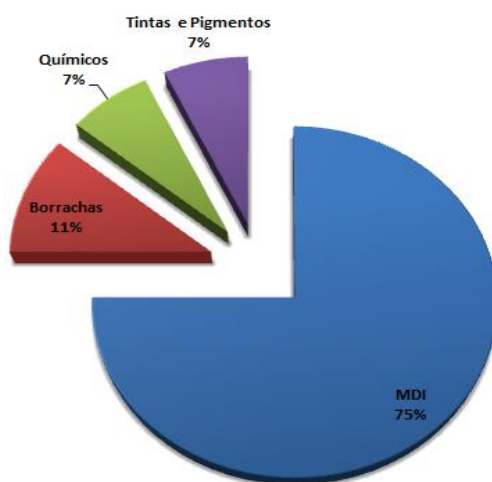


Figura 1.4- Aplicações da ANL a nível mundial em 2010 [7].

1.2.2 Mercado envolvente

Para se ter uma melhor noção de todo o mercado associado à ANL será analisada a capacidade industrial existente para a sua produção e os consumos deste produto a uma escala mundial.

1.2.2.1 Capacidades Industriais

Em 2013, a *BASF* assumia-se como líder mundial na produção de ANL sendo proximamente seguida pela *Yantai Wanhua* e pela *Bayer* [8]. Na Tabela 1.3 encontra-se o *ranking* das empresas com maior capacidade de produção de ANL em 2013 considerando expansões que se encontrariam em curso nesse momento e na Fig. 1.5 o *ranking* das regiões com maior produção de ANL.

Tabela 1.3- Ranking das empresas com maior capacidade de produção de ANL em 2013 [8].

Posição	Empresa	Capacidade (t/ano)
1º	<i>BASF</i>	1 450 000
2º	<i>Yantai Wanhua</i>	1 380 000
3º	<i>Bayer</i>	1 321 000
4º	<i>Huntsman</i>	910 000
5º	<i>DuPont</i>	390 000

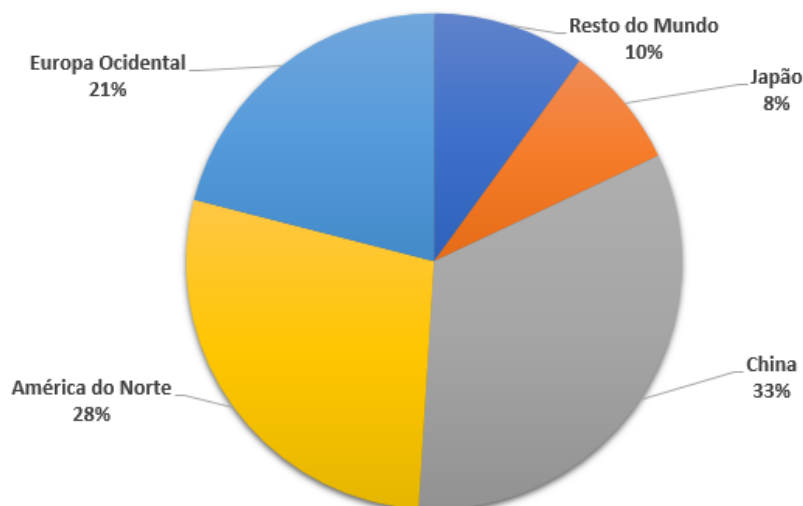


Figura 1.5- Ranking das regiões com maior produção de ANL em 2011 [9].

1.2.2.2 Consumo de ANL

De acordo com o livro *Chemical Economics* [10], entre 2006 e 2010 o consumo mundial de ANL cresceu cerca de 3% anualmente, tendo este aumento mais do que duplicado (7%) entre 2009 e 2014. Graças à crescente procura por MDI as previsões de crescimento do mercado de ANL revêem-se em alta, encontrando-se num aumento anual do consumo de ANL de cerca de 6.5% entre 2014-19 [10]. Este aumento da procura nos últimos anos levou ao projeto de expansão da capacidade de produção da CUF, como referido na secção 1.3.

A Figura 1.6 representa o consumo mundial de ANL:

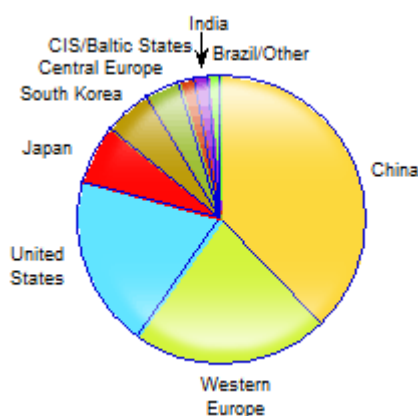


Figura 1.6- Consumo mundial de ANL em 2014 [10].

1.3 Apresentação da Empresa

A CUF-Químicos Industriais, S.A. é a maior indústria química portuguesa fabricando produtos necessários numa sociedade moderna [11]. A empresa pertence ao Grupo José de Mello e situa-se no Complexo Químico de Estarreja. A produção da *CUF-QI* pode ser dividida em dois grupos, o dos orgânicos que engloba a ANL, ácido nítrico, ácido sulfanílico e MNB, e o dos

1.4 Contributos do Trabalho

O principal objetivo desta dissertação é a avaliação da atividade dos catalisadores industriais utilizados nos processos de hidrogenação da ANL na *CUF-QI* com o objetivo último de se perceber porque apresentam, industrialmente, diferentes graus de atividade catalítica. Com base em ensaios laboratoriais, pretende-se avaliar e compreender as razões da sua possível ativação em ciclos sucessivos.

Como tal, realizaram-se testes consecutivos com catalisador proveniente do reator que era considerado o “mais contaminado”, ou seja, aquele cuja concentração de MNB no meio reacional era maior, seguindo-se testes a 2 outros reatores cujos desempenhos eram bastante satisfatórios. Posteriormente realizaram-se várias análises às características texturais, morfológicas e químicas dos catalisadores, consoante o que já havia sido realizado em trabalhos anteriores - área BET e Redução a Temperatura Programada (*Temperature Programmed Reduction*, TPR) -, adicionando a metodologia de difração de raios-X (XRD) a estes testes; as amostras recolhidas de catalisador foram armazenadas em ANL, lavadas com etanol, secas ao ar e numa estufa sendo então enviadas para os laboratórios externos para as análises de caracterização.

Ao longo dos ensaios retiraram-se diversas amostras que foram analisadas através de cromatografia gasosa com detetor FID (GC-FID) de forma a estudar-se a evolução dos produtos secundários. Na cromatografia gasosa foi utilizado o método que é comum ao laboratório de análises da empresa.

1.5 Organização da Tese

Esta dissertação encontra-se dividida em 5 capítulos principais e diversos subcapítulos.

No capítulo 1 são apresentadas as principais características do produto principal da reação estudada, a ANL, assim como as suas principais aplicações e consequente mercado envolvente; é ainda feita uma descrição da empresa que forneceu as condições para que este trabalho fosse possível, a CUF-QI.

No capítulo 2 apresenta-se o respetivo Estado de Arte, onde é descrita a evolução, quer dos mecanismos reacionais para a formação de ANL a partir do MNB quer os mecanismos reacionais para a formação de produtos secundários, ao longo dos anos. De seguida são apresentados os diversos processos existentes/extintos para a produção de ANL, contextualizando-se a utilização de diferentes catalisadores industriais com base nas suas propriedades e limitações, em especial as suas formas de desativação e a influência das suas características no seu rendimento.

No capítulo 3 descrevem-se os protocolos experimentais seguidos tanto a nível do reator laboratorial como a nível da cromatografia gasosa, descrevendo-se o procedimento adotado desde a recolha de amostras dos reatores industriais até às suas análises finais. Neste capítulo são ainda referidas as metodologias realizadas por laboratórios externos para caracterização físico-química e textural dos catalisadores.

No capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados dos testes laboratoriais, sendo em particular enfatizados os consumos de H_2 e MNB em sucessivos testes catalíticos, e consequentemente, o tempo de reação/atividade catalítica, bem como a evolução temporal da concentração da ANL, do MNB e dos produtos secundários; estes resultados são relacionados com a caracterização dos catalisadores antes e depois dos ensaios.

No capítulo 5 são apresentadas e discutidas as conclusões deste estudo, englobando as limitações existentes atualmente e o trabalho futuro a ser desenvolvido.

2 Contexto e Estado da Arte

Acredita-se que o primeiro manuseamento da ANL ocorreu no ano 1740 pelos franceses Jean Hellot e Lepileur d'Apligny, sendo que, apenas em 1826, se conseguiu ter a certeza que era este o composto em causa através da destilação seca da planta de índigo quando Otto Unverdorben isolou a ANL. Nesta fase ainda muito embrionária, o nome então dado foi de Krystallin, alusivo à facilidade com que a sua mistura com ácidos formava cristais.

A ANL foi isolada mais duas vezes nos anos que se seguiram, primeiro, em 1840, através da destilação utilizando uma base de potássio por Fritzsche, e, 2 anos mais tarde, pelo russo Zinin, através da redução do MNB na presença de H_2S [14].

2.1 Mecanismos Reacionais da Reação principal

Apesar do elevado número de estudos relacionados com as cinéticas da reação da ANL, o primeiro mecanismo proposto para a hidrogenação do MNB em ANL surgiu apenas em 1889 por Haber [15]. Este descrevia o processo como sendo uma redução eletroquímica de 3 passos: um primeiro passo em que uma das ligações azoto-oxigénio era hidrogenolizada e, consequentemente, um átomo de oxigénio era perdido formando-se assim o primeiro produto intermédio, o nitrosobenzeno (NSB). Seguindo-se a este passo ocorreria a adição de dois átomos de hidrogénio na ligação dupla restante entre o azoto e o oxigénio, obtendo-se assim o segundo produto intermediário, a fenil-hidroxilamina (PHA). Na última etapa dar-se-ia a perda do segundo oxigénio completando a produção da ANL, terminando assim o que seria considerado como a reação principal (ver Fig. 2.1). Contudo, Haber previu também a formação de produtos secundários diméricos, conhecidos por azobenzeno (AZB), azoxibenzeno (AZXB) e hidroazobenzeno (HABZ), descrevendo a formação destes diméricos como resultado da reação que teria lugar entre os dois produtos intermediários formados. O HABZ poderia ainda estar sujeito a um rearranjo através do anel aromático [14].

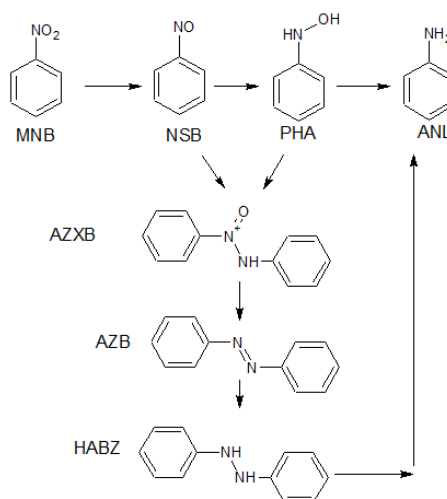


Figura 2.1- Mecanismo reacional proposto por Haber [14].

Em 1958, Debus e Jungers examinaram a hidrogenação do MNB e dos restantes compostos existentes na proposta de Haber utilizando níquel *Raney*, concluindo que as reações envolvidas na hidrogenação competiam entre si, tornando assim o mecanismo mais complexo. Foi também investigada a reatividade de cada uma das espécies envolvidas separando-as em 2 grupos, espécies monoazotadas e espécies diazotadas, dispondo-se por ordem decrescente de reatividade em $\text{NSB} \gg \text{MNB} > \text{PHA} \gg \text{ANL}$ e $\text{AZB} > \text{AZXB} > \text{HABZ}$, respetivamente [16].

Em 1984 Wisniak e Klein [17] investigaram a reação em fase líquida utilizando como catalisador níquel *Raney*. Com este estudo afirmaram que os seus resultados experimentais não eram compatíveis com o mecanismo proposto por Haber, propondo um mecanismo mais complexo (Fig. 2.2) que provavelmente envolveria fenómenos superficiais no catalisador que não teriam sido levados em conta nos estudos mecanísticos anteriormente realizados. Neste estudo apenas se observaram AZXB e AZB como produtos intermediários, sendo o envolvimento das outras espécies puramente especulativa [14].

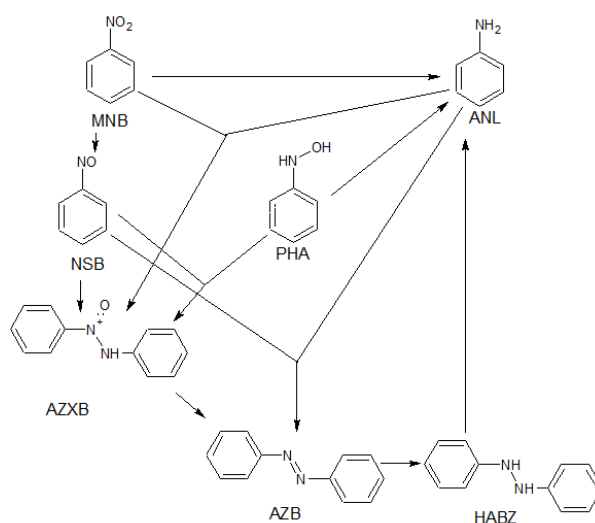


Figura 2.2- Mecanismo reacional proposto por Wisniak *et al.* [17].

Em 2004, Gelder *et al.* [18], realizaram um estudo sobre a hidrogenação do MNB, do NSB e de AZB utilizando um catalisador de Pd/C. Neste estudo concluíram que a menor velocidade de hidrogenação de NSB em relação à do MNB permitiu inferir que o NSB não seria um produto intermediário na hidrogenação do MNB; os efeitos obtidos dos isótopos de H_2 também suportam esta conclusão. Estas novas conclusões sobre o mecanismo reacional levaram a implicações na escolha do catalisador a ser utilizado e no *design* do reator. Desta forma, para se obter uma elevada atividade e seletividade seria necessário manter um fluxo de hidrogénio constante na superfície do catalisador com bom acesso aos centros ativos e sem limitações difusionais [18]. Com os resultados deste estudo foi proposto o mecanismo da Fig. 2.3.

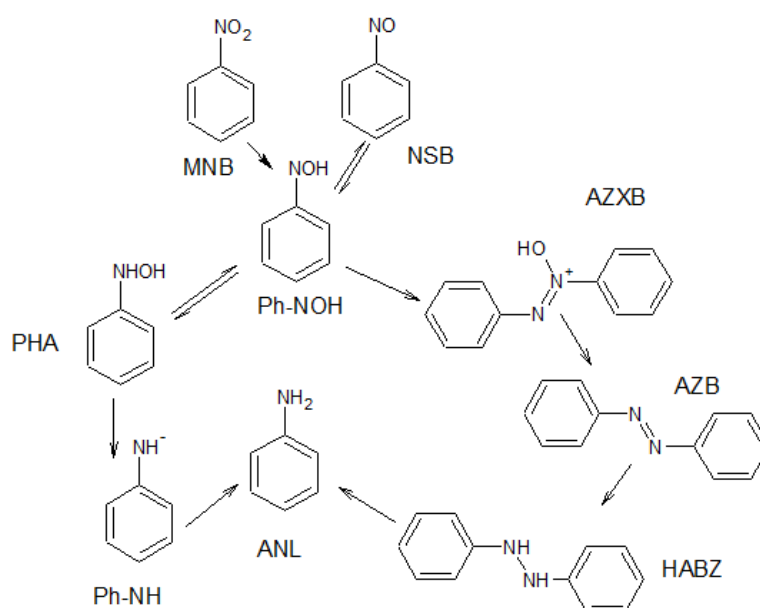


Figura 2.3- Mecanismo reacional proposto por Gelder *et al* [18].

Mais recentemente, foi apresentado por Turáková *et al.* [19] um mecanismo que tinha em maior consideração os equilíbrios termodinâmicos das espécies presentes no processo de hidrogenação. Analisando os resultados experimentais obtidos concluíram que o intermediário Ph-NOH condensaria criando AZXB que por sua vez reagiria com o H_2 adsorvido formando mais AZB e Ph-NH. Esta nova espécie seria reduzida pelo hidrogénio formando assim o produto final desejado, a ANL. Nos ensaios realizados observaram grandes concentrações de AZXB, não sendo possível verificar a acumulação de HABZ, dando-se assim a génese de um novo mecanismo reacional que consideraria a formação de ANL através da via direta do AZXB - Fig. 2.4. De notar que para este estudo o meio reacional foi o metanol e o catalisador Pd/C [19].

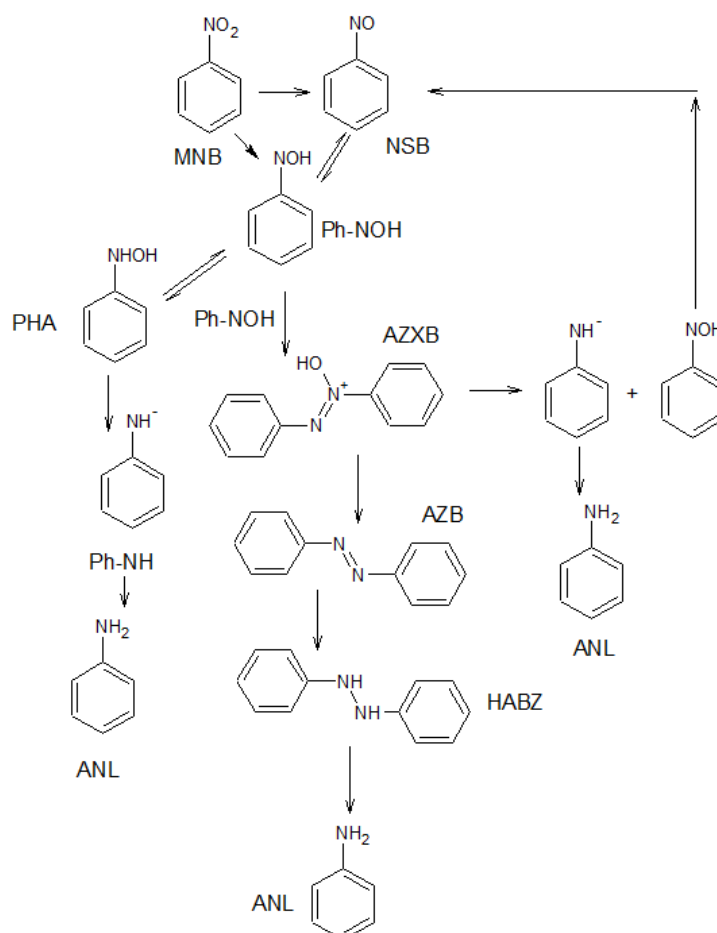


Figura 2.4- Mecanismo reacional proposto por Turáková *et al* [19].

2.2 Mecanismos Reacionais de Formação de Produtos Secundários

Dada a elevada importância relacionada com os produtos secundários existentes na ANL, uma vez que existem limites máximos de vários desses compostos que têm de ser respeitados industrialmente, a compreensão dos fenômenos ocorrentes ao longo da reação tem sido alvo de elevado foco. Assim sendo, desde o início da década de 90 começaram a ser propostos diversos mecanismos resultantes de diversos estudos realizados, permitindo modificar o processo de produção de ANL de forma a obter-se um produto cada vez mais puro e valioso.

A primeira patente relativa a este tipo de mecanismo pertence a Nagata *et al.* [20] que em 1994 propuseram um mecanismo que explicaria a formação de quatro dos seis produtos secundários atualmente conhecidos. Neste mecanismo, os autores explicavam a formação de ciclo-hexilamina (CHA), ciclo-hexanona (CHONA), ciclo-hexilanilina (CHANIL) e ciclo-hexildenoanilina (CHENO) derivados da reação de hidrogenação em fase gasosa do MNB com o auxílio de catalisador de Pd ou Pd/Pt. Este mecanismo coloca a hipótese de a ANL ser hidrogenada com o excesso de H₂ existente no sistema até uma espécie hipotética que reagiria formando CHA, CHONA e CHANIL, formando através da sua reação com a CHONA o CHENO e água [20] - ver Fig. 2.5.

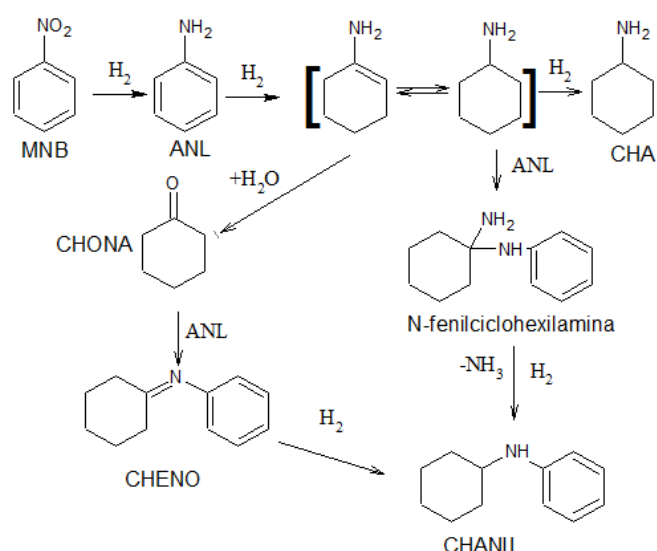


Figura 2.5- Mecanismo reacional de formação de produtos secundários proposto por Nagata *et al.* [20, 21].

Em 1995, Narayanan *et al.* [22] testaram a hidrogenação da ANL em fase vapor num reator tubular utilizando catalisadores de níquel-alumina em pequenas *pellets* com tamanho na ordem dos 1000 μm . Neste teste foram identificados ciclo-hexano (CH), CHA, diciclo-hexilamina (DICHA) e N-fenilciclohexilamina. Temperaturas elevadas e altas conversões favoreciam a formação de CHA, DICHA e CH [22].

Os mesmos autores, 2 anos mais tarde, publicaram um artigo onde o principal foco eram as propriedades catalíticas dos catalisadores Co/Al_2O_3 e Ni/Al_2O_3 preparados através de um método de co-precipitação. Neste artigo concluíram que os principais produtos formados eram CHA e N-fenilciclohexilamina sendo a formação de CHA favorecida por curtos tempos de contacto. Para elevados tempos de contacto verificava-se também a formação de DICHA e CH. Com os resultados obtidos foi proposto um novo mecanismo para a formação de produtos secundários [23] - ver Fig. 2.6.

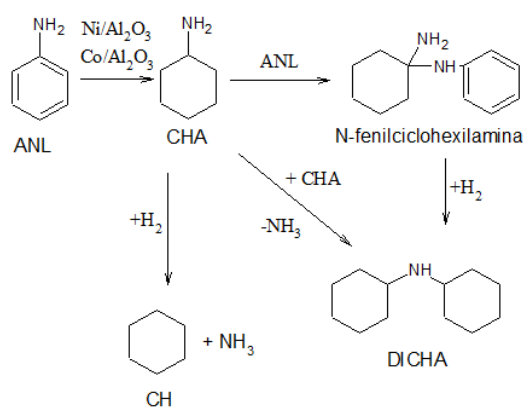


Figura 2.6- Mecanismo reacional de formação de produtos secundários proposto por Narayana *et al* [23].

Em 2008, Relvas [24] propôs um mecanismo baseando-se em diversos ensaios em que testou o efeito da temperatura, pressão, e concentrações de catalisador e MNB. Nestes ensaios verificou a existência de DICHA e ciclo-hexanol (CHOL) incluindo-os no seu novo esquema (Fig. 2.7). Contudo este mecanismo era incapaz de explicar totalmente a formação de todos os produtos secundários.

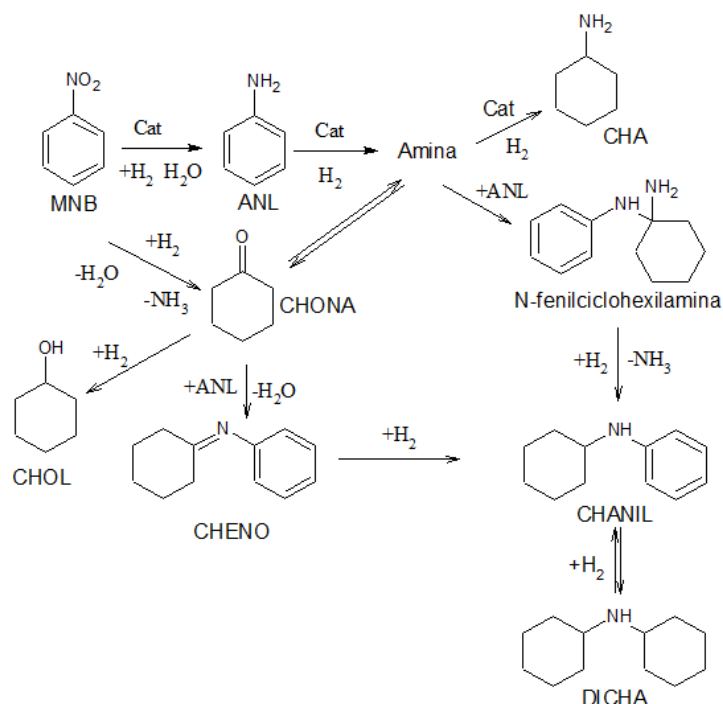


Figura 2.7- Mecanismo reacional de formação de produtos secundários proposto por Relvas [24].

Mais recentemente, Králik *et al.* [25] investigaram o efeito do uso de catalisadores de Pt, Ru e Pd na hidrogenação do MNB e da ANL em fase líquida, verificando a formação preferencial de certos produtos secundários na reação em fase líquida e de outros subprodutos na hidrogenação em fase gasosa.

Rubio-Marqués *et al.* [26], utilizando catalisador comercial de Pd/C, estudaram a cinética da hidrogenação do MNB. Neste estudo verificaram que a ANL era um produto formado rapidamente, contudo era instável e, através da hidrogenação parcial, formaria CHANIL; continuando a hidrogenação, acabaria por formar DICHA em menores quantidades. Nas análises de cromatografia gasosa realizadas, os autores não detetaram produtos diazo. A análise dos resultados confirmou também a sequência reacional através da reação do CHANIL na presença de Pd/C formando DICHA com elevada seletividade. CHA não foi observado nos produtos obtidos podendo isto indicar que, uma vez que a hidrogenação da ANL é bastante plausível, o CHANIL seria obtido através da reação entre ANL e CHA. Mais testes catalíticos foram realizados e os dados cinéticos experimentais corroboravam esta teoria, nascendo assim uma nova proposta de mecanismo reacional, ilustrado na Fig. 2.8 [26].

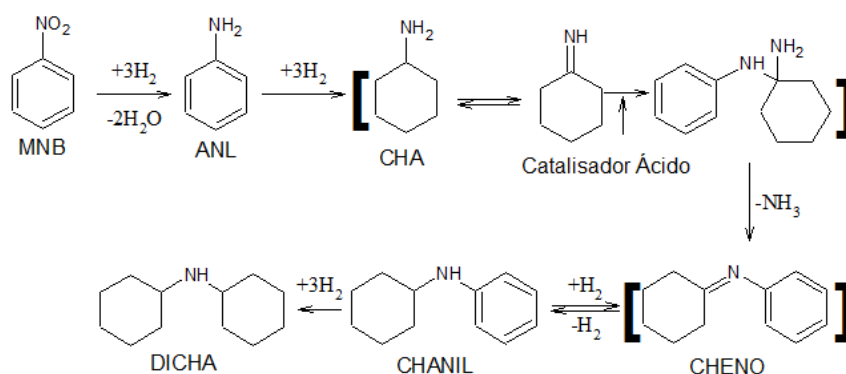


Figura 2.8- Mecanismo reacional de formação de produtos secundários proposto por Rubio-Marqués et al. [26].

Por último, as duas contribuições mais recentes ao mecanismo reacional de formação de produtos secundários surgiram por autores portugueses em 2015, pelas mãos de Sousa [16] e de Sá Couto *et al.* [27].

Primeiro, Sousa utilizou um catalisador de Ni/SiO₂ para realizar a hidrogenação do MNB a ANL para posteriormente analisar a formação de produtos secundários, adicionando, em diferentes ensaios, CHA, água e MNB à corrente de alimentação de modo a observar todas as interações entre as espécies existentes nos ensaios. Nestes ensaios verificou-se a existência de CHA, CHANIL, CHENO, CHOL, CHONA, DICH e algum benzeno. Foi ainda detetada alguma orto-toluidina (O-TOL), enquanto CH e fenol não o foram. Numa fase inicial, verificou-se que a CHONA reage reversivelmente com a ANL formando CHENO e água. De seguida, adicionou-se CHONA a uma amostra de ANL pura detetando-se após a reação a presença de CHENO. Quanto à água, ela pode criar dois cenários distintos, um quando não está presente sendo favorecida a formação de CHA, CHANIL, CHENO e DICH sem quantidades significativas de CHONA e CHOL, e outro em que está presente e observa-se o inverso, ou seja, a formação de CHONA e CHOL aumenta consideravelmente ao passo que os restantes quatro subprodutos têm uma formação mais reduzida. Esta última conclusão ofereceu uma explicação para o fato de Narayana não conseguir observar CHONA e CHOL nos seus ensaios. Foi assim apresentado um novo mecanismo, ilustrado na Fig. 2.9 [16].

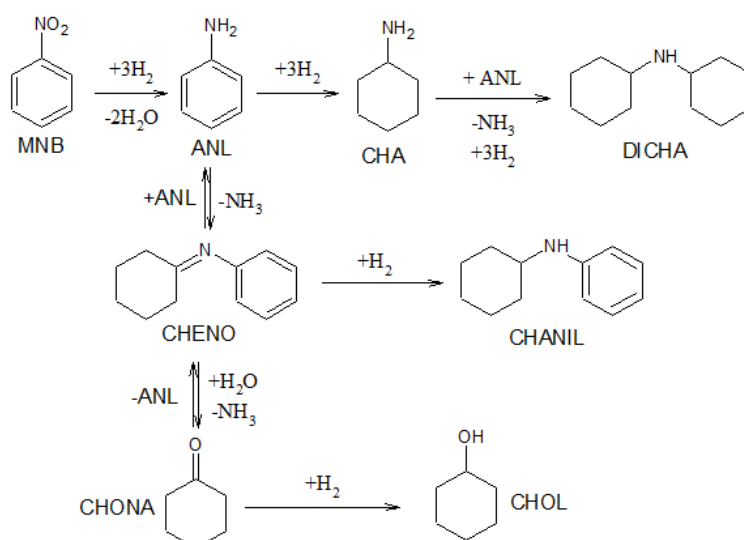


Figura 2.9- Mecanismo reacional de formação de produtos secundários proposto por Sousa [16].

Tendo todos os mecanismos referidos até aqui em conta, Sá Couto *et al.* [27] estudaram o efeito das variáveis reacionais temperatura, pressão e concentração inicial de MNB, na hidrogenação deste último. Assim sendo, verificaram que havia uma maior formação de produtos secundários do que aquela inicialmente esperada. De notar que para evitar a formação de duas fases que poderiam inviabilizar a reação, a ANL é utilizada como solvente na reação, promovendo assim reações secundárias. Com este estudo propuseram o mecanismo reacional de formação de produtos secundários mais recente existente na literatura, contemplando a adição de BZ ao mecanismo - cf. Fig 2.10 [27].

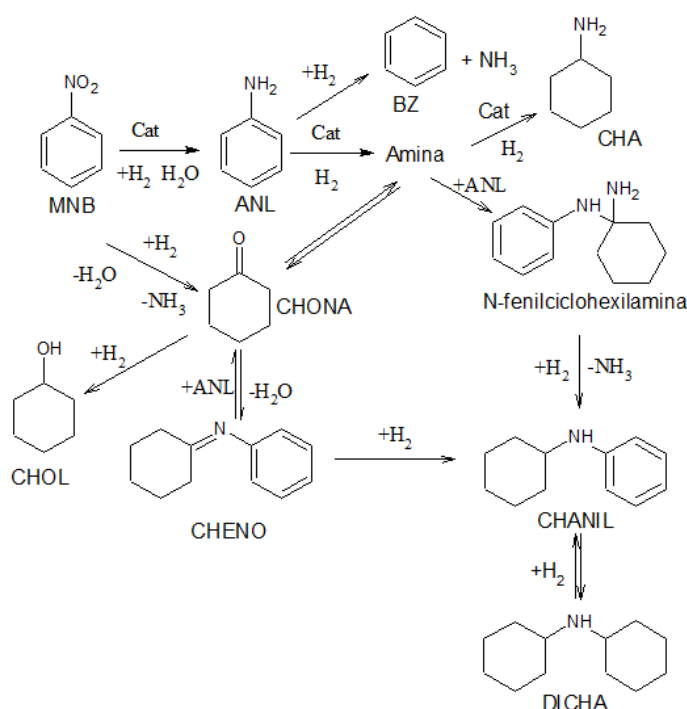


Figura 2.10- Mecanismo reacional de formação de produtos secundários proposto por Sá Couto *et al.* [27].

2.3 Processos de Produção da Anilina

A maioria dos processos comerciais para a síntese da ANL iniciam-se pelo benzeno. A literatura disponível para uma aminação direta deste último composto expõe como problemas as elevadas temperaturas e pressões necessárias para ocorrer a reação, bem como um uso excessivo de amônia que tornariam o processo economicamente inviável. Assim sendo, todas as sínteses de anilina tecnicamente aplicáveis utilizam uma via indireta de produção, sendo esta via dividida em duas em que varia a matéria-prima utilizada, o fenol ou o MNB. As últimas empresas a utilizarem o fenol como matéria-prima foram a *Aristech Chemical Corp.* e a *Mitsui Petrochemicals Ind.* uma vez que a via do fenol não tinha retorno do investimento realizado [1].

A produção de ANL partindo do MNB como matéria-prima tem duas principais vias de hidrogenação catalítica, a hidrogenação catalítica em fase vapor e a hidrogenação catalítica em fase líquida [1].

A tecnologia de fase vapor é utilizada pela *BASF*, *Bayer*, *BorsodChem/Yantai Wanhua* e *Sinopec* ao passo que a tecnologia de fase líquida é utilizada pela *DuPont*, *Huntsman*, *Chematur* e *Bechamp*, para além da *CUF-QI* [3].

A hidrogenação catalítica do MNB pode dar-se quer em fase líquida quer em fase de vapor sendo uma reação muito exotérmica ($\Delta H = -544 \text{ kJ/mol}$ a 200°C [1, 3]). O MNB pode ser proveniente do Benzeno (BZ), sofrendo este inicialmente uma nitração com uma mistura de ácido nítrico e ácido sulfúrico (catalisador), e sendo o MNB posteriormente hidrogenado na presença de um catalisador. Nas figuras seguintes encontram-se representadas a reação global da hidrogenação catalítica do MNB (Fig. 2.11) e um esquema processual simplificado dessa mesma hidrogenação (Fig. 2.12).

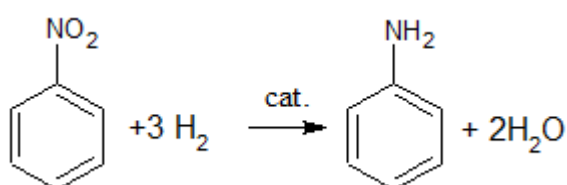


Figura 2.11- Hidrogenação catalítica do MNB [1].

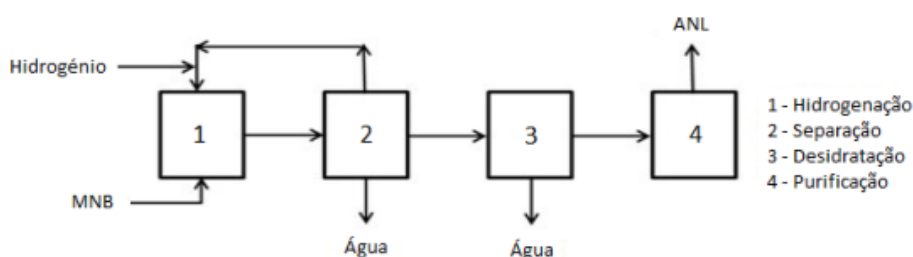


Figura 2.12- Esquema processual da hidrogenação catalítica do MNB [1].

2.3.1 Hidrogenação catalítica em fase vapor

Nesta via de hidrogenação o MNB é hidrogenado normalmente com uma conversão superior a 99 % recorrendo-se a processos em fase de vapor com reatores de leito fixo (ex: Bayer) ou de leito fluidizado (ex: BASF). Os catalisadores mais eficientes para este processo são o Cu ou Pd em carbono ativado ou num suporte de óxido(s), em combinação com outros metais (Pb, V, P, Cr) de forma a atingirem-se elevadas atividades e seletividades [1, 3].

Adicionalmente, os catalisadores utilizados em leito fixo necessitam de possuir resistência ao atrito, destacando-se os materiais à base de Cu neste aspeto, que proporcionam também boa atividade e seletividade. Os catalisadores de Ni normalmente encontram-se combinados com outros metais/modificadores para se atingirem altas atividades e proteger-se o anel aromático de ser hidrogenado [9]. Na Tabela 2.1 encontra-se um resumo com algumas empresas que utilizam esta hidrogenação bem como as principais características dos seus processos.

Tabela 2.1- Empresas que utilizam hidrogenação catalítica em fase vapor e principais características do processo.

Empresa			
	First Chemical Corp [1, 28]	Bayer [1, 9]	BASF [1, 9]
Reator	Leito Fixo	Leito Fixo	Leito Fluidizado
T _r (°C)	200	250-350	300-400
P _r (bar)	2-15	1-7	4-10
Catalisador	Cu/Pedra-pomes	Pd/Al ₂ O ₃	Cu/SiO ₂

2.3.2 Hidrogenação catalítica em fase líquida

Os processos de hidrogenação em fase líquida podem ser realizados a temperaturas entre 90-200 °C e pressões na gama de 1-6 bar, recorrendo-se a um reator tipo *slurry* ou de leito fixo, obtendo-se uma conversão entre 98-99 % com uma única passagem [1].

A velocidade da hidrogenação do MNB é maior a temperaturas mais elevadas, considerando-se a temperatura de 100 °C ideal para o processo visto que é baixa o suficiente para produzir pequenas quantidades de impurezas e para que a água formada seja evaporada e removida pelo gás que atravessa a zona de reação [29]. Na Tabela 2.2 encontra-se um resumo de alguns dos processos utilizados para a fase líquida, incluindo o processo da CUF-QI.

Tabela 2.2- Empresas que utilizam hidrogenação catalítica em fase líquida e principais características do processo.

Empresa			
	DuPont [9, 30]	Huntsman [9]	CUF-QI [31]
Reator	Tubular	Slurry	Slurry
T _r (°C)	120-230	165-170	90-200
P _r (bar)	17	<5	10-60
Catalisador	Pd+Pt/C	Ni/kieselguhr	Ni/SiO ₂

2.4 Catalisadores

O mercado relacionado com a indústria química encontra-se num desenvolvimento constante; como tal, é necessária uma procura incessante por novos métodos que permitam uma melhoria no desempenho dos processos químicos em causa sem nunca esquecer a crescente preocupação ambiental que tem vindo a aumentar ao longo dos anos.

É neste contexto que os catalisadores ganham a sua importância. Todos os processos químicos pretendem transformar algo (matérias-primas) num material de maior valor (produto) utilizando para tal um reator cuja eficiência condicionará todo o processo. Os catalisadores permitem que as reações sejam mais rápidas e que o produto final seja o desejado, diminuindo os consumos energéticos e de matérias-primas, protegendo também o ambiente, produzindo menos resíduos [32].

Segundo a definição da IUPAC [33], catalisador é uma substância que aumenta a velocidade de reação sem modificar a energia de Gibbs global na reação, sendo este processo chamado catálise [33].

O catalisador participa numa sequência de etapas elementares que se repetem ao longo do tempo sendo regenerado no fim de cada ciclo reacional podendo, no entanto, sofrer desativação por diversos mecanismos como será explicado ainda neste capítulo; esta desativação implica uma nova adição de catalisador para manter a reação com o mesmo rendimento. Assim sendo, o catalisador cria um novo percurso reacional num processo, tornando-o energeticamente mais apelativo através da diminuição da energia de ativação e consequente aumento de velocidade, tanto da reação direta como da inversa [32].

Considerando que o catalisador utilizado pela CUF-QI é Ni suportado em SiO₂ [32] e, como tal, é um catalisador sólido, sabe-se que este tipo de catalisadores são maioritariamente constituídos por 3 fases; i) a fase ativa, ii) o promotor e iii) o suporte; estas 3 fases têm funções

distintas, sendo elas respetivamente as seguintes: i) uma fase em que é dada a adsorção dos reagentes e a respetiva reação química, ii) uma fase que ativa o catalisador, não intervindo na reação e iii) um material que sustenta a fase ativa de forma a garantir a sua estabilidade e a aumentar a sua área superficial, conferindo-lhe porosidade e resistência mecânica.

Como se verifica, a estabilidade e atividade do catalisador são 2 fatores importantes, juntando-se a eles a seletividade que permitirá a produção preferencial do produto desejado em detrimento da produção de produtos secundários [32, 34]. A seletividade é a afinidade que um catalisador tem em relação à formação de um determinado produto, isto é, a fração de reagente limitante que é convertido num certo produto, sendo que uma maior conversão em, por exemplo ANL, demonstra uma maior seletividade por parte do catalisador para a formação desta substância.

Assim sendo, a atividade de um catalisador é medida pelo efeito que este tem na velocidade de reação uma vez que modifica a constante de velocidade da lei de cinética da reação. Esta, por sua vez, é difícil de ser expressa uma vez que é dependente do número de centros ativos que, de forma indireta, podem ser determinados por experiências de quimissorção, sendo expressos em número de centros ativos por unidade de massa ou volume de catalisador. A sua diminuição ao longo dos processos pode dever-se a diversos fatores [32, 35], nomeadamente a estabilidade das diversas fases sólidas e respetiva resistência aos diversos mecanismos de desativação.

A prevenção da desativação de um catalisador é um dos grandes desafios que os processos catalíticos à grande escala enfrentam, quer em termos de *design* quer em termos de operação, devido à vasta diversidade de contaminantes que podem estar presentes nas correntes de alimentação e às condições a que estão sujeitos para que um processo químico possa ser realizado com sucesso [34].

Segundo Figueiredo e Ribeiro a velocidade de uma reação catalítica, em geral, pode ser expressa como [32]:

$$r = N_s S f(C_1, C_2, \dots, C_n, T) \eta \quad (2.1)$$

em que N_s é o número de centros ativos por unidade de área, S a área específica do catalisador, $f(C_1, C_2, \dots, C_n, T)$ a lei cinética e η o fator de eficiência do catalisador [32].

Por sua vez, a atividade pode ser definida como r/r_0 , em que r_0 é a velocidade obtida com o catalisador fresco. Qualquer diminuição de um dos parâmetros do 2º membro conduz a uma diminuição da atividade, que é inevitável nos catalisadores, projetando-se assim os processos catalíticos tomando em consideração a desativação que é expectável no catalisador [32].

Desta forma, os mecanismos de desativação a que estão sujeitos podem ser dos mais variados tipos, agrupando-se em 3 grandes grupos: as desativações do tipo químico, do tipo

mecânico e do tipo térmico, dividindo, Figueiredo e Ribeiro [32], as desativações em 3 principais causas:

Envenenamento: Adsorção química de impurezas da alimentação sobre os centros ativos do catalisador e consequente diminuição de N_s .

Fouling ou Coqueificação: Deposição de material não reativo à superfície do catalisador, obstruindo o acesso ao interior da estrutura porosa levando a uma diminuição de S e η .

Transformações no estado sólido: Engloba as reações químicas entre as diversas fases sólidas ou fases sólidas com componentes da fase gasosa, as transformações estruturais e a sinterização, normalmente resultantes de sobreaquecimentos excessivos, reduzindo assim o valor de S .

Os catalisadores utilizados na hidrogenação podem ser heterogêneos ou homogêneos. Um aspecto importante a considerar na escolha de um catalisador é a elevada exotermicidade da reação e a remoção do calor gerado. Outro fator importante é que os compostos nitro poderão envenenar o catalisador sendo assim importante usar reagente em quantidades mínimas [36]. Sabe-se que os compostos aromáticos são extremamente reativos na formação de coque [37] e que o Ni, Co e Fe são propícios a gerar coque [14], que por sua vez poderá penetrar nos poros do catalisador, bloqueando-os e diminuindo a atividade catalítica. Deste modo, para reagentes líquidos dever-se-á optar por reatores agitados e catalisador microparticulado (pó com tamanho entre 75-200 μm de diâmetro) mantendo-se em suspensão com a agitação. Para reagentes que incluem pelo menos um gás e um líquido, o reator possui 3 fases, podendo recorrer-se a um *CSTR*, de forma idêntica ao suprarreferido, ou a um leito fixo onde o catalisador é macroparticulado e atravessado pela corrente [32].

Após a realização de vários estudos, foi concluído por diversos autores que o catalisador de Ni/SiO₂ se torna mais ativo quando sujeito a elevadas pressões de H₂ e temperaturas superiores a 150 °C, levando assim a supor-se que o H₂ tem um efeito ativador neste material; por outro lado, julga-se que pode ocorrer formação de óxidos de níquel cataliticamente inativos quando o catalisador é sujeito à presença de água e exposição ao ar [38-40]. Sendo expectável a formação de resistências internas e externas à transferência de massa dentro e em redor dos catalisadores utilizados nesta reação, apresenta-se na Fig. 2.13 um perfil de concentrações típico da hidrogenação do MNB [41].

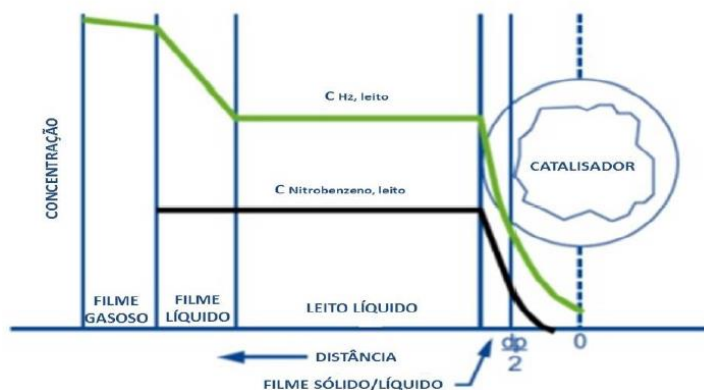


Figura 2.13- Perfil de concentração no meio reacional e dentro do catalisador [41].

2.5 Influência das Características dos Catalisadores de Níquel

Em 1998, Wang *et al.* [42] realizaram um estudo acerca das características estruturais de argila e de seus derivados, assim como do seu efeito quando utilizados como suporte para o Ni na reformação de metano. Neste estudo concluíram que quanto maior for a área de superfície dos mesoporos, maior será a atividade catalítica [42].

Em 2007, Du e Chen [43] investigaram a hidrogenação catalítica de p-nitrofenol em p-aminofenol em catalisador de Ni/Al₂O₃ e concluíram que o diâmetro das partículas de Ni têm grande influência na atividade catalítica, posto que um menor diâmetro da partícula aumenta a atividade catalítica. Tal relação pode estar associada a uma melhor dispersão da fase metálica.

Em 2010, Wang *et al.* [39] estudaram a hidrogenação catalítica do MNB em ANL com catalisadores de Ni/SiO₂. Compararam um catalisador de Ni, 156,0 m²/g, com um catalisador Ni Raney, 32,0 m²/g, verificando que o primeiro era mais ativo, podendo tal fato dever-se à maior área de superfície exposta e à maior acessibilidade às partículas de Ni.

Em 2008, Figueiredo *et al.* [44], decompondo metano em catalisador de Ni do tipo Raney, conseguiram obter carbono filamentosos e nanopartículas de Ni que permitiram hidrogenar o MNB até ANL como uma seletividade superior a 99% em todas as suas experiências sem detectar qualquer produto intermediário ou secundário (o único produto obtido para além da ANL foi um vestígio de CHA, <1%). A conversão linear do MNB desde o início de cada uma das experiências, independentemente do catalisador escolhido (uma vez que foram preparados catalisadores com diferentes características), indica claramente que estas nanopartículas de níquel são bem estabilizadas pelos depósitos de carbono filamentosos [44].

Em 2010, Devred *et al.* [45] recorreram a micromotografia de raios-x por radiação de sincrotrão para examinar a microestrutura de vários catalisadores de Ni-ligas de alumínio preparados por atomização de gás. Neste estudo, observaram que para processos em que o

catalisador foi produzido por *cast-and-crush* não se verificava uma alteração significativa da atividade com a variação da composição das fases nem com o tamanho das partículas enquanto que pelo processo de atomização, não só a atividade para partículas semelhantes às produzidas pelo outro método era superior, como a composição das diferentes partículas produzidas por este método geravam atividades com alterações significativas na hidrogenação do MNB. Este estudo dá ênfase à importância da formação de uma estrutura dendrítica, apenas observado no processo de atomização [45].

Mais recentemente, em 2016, Hashemi *et al.* [46] desenvolveram nanopartículas de NiO suportadas por multicamadas de nanotubos de carbono e outras suportadas por carvão ativado. Ao realizarem ensaios de hidrogenação do MNB com estes novos catalisadores, a 140 °C e 12 bar de pressão de H₂, obtiveram conversões de 99,5 % com uma seletividade de 100% para a ANL, isto é, não ocorreu a habitual formação de produtos secundários indesejados no processo, demonstrando o catalisador suportado pelos nanotubos uma melhor atividade que o suportado por carvão ativado [46]. Como se pode observar, o método de preparação pode garantir a utilização de catalisador estável e com uma alta seletividade, fatores que são cruciais para se otimizar os processos industriais.

3 Materiais e Métodos

Neste capítulo é inicialmente descrito o método de recolha dos catalisadores industriais utilizados nos ensaios laboratoriais, seguindo-se uma descrição da unidade laboratorial assim como do procedimento seguido. Por último é mencionado o método adotado para as análises cromatográficas e descritas as análises externas realizadas às amostras de catalisador recolhidas antes e após a reação (técnicas de caracterização dos materiais).

3.1 Catalisador industrial

Foram realizadas 4 séries de testes laboratoriais (designadas de A, B, C e D) com catalisador proveniente de 3 reatores diferentes da CUF-QI. As séries A e B foram realizadas com catalisador retirado em dias consecutivos do reator I, espaçando o início das séries em 15 dias, ao passo que as séries C e D foram realizadas com catalisador proveniente dos reatores II e III, respetivamente.

Para a obtenção das amostras de catalisador necessárias foram recolhidas misturas em suspensão dos reatores industriais (contendo ANL, MNB, produtos secundários e catalisador), as quais foram centrifugadas até se alcançar a massa de catalisador desejada; isto é, dado que, em alguns casos, as misturas recolhidas não possuíam catalisador suficiente para a realização dos ensaios desejados, centrifugavam-se as misturas e desprezava-se o líquido sobrenadante, recolhendo-se mais meio reacional e centrifugando-se nos mesmos copos de centrífuga até se obter a massa de catalisador necessária.

Para a pesagem do catalisador húmido utilizou-se a técnica desenvolvida por Rocha [47]. Na Tabela 3.1 estão representadas as massas de catalisador carregadas no reator laboratorial em cada série.

Tabela 3.1- Massa de catalisador carregado no reator em cada série.

<i>Série</i>	A	B	C	D
<i>Massa catalisador (g)</i>	29,01	27,92	29,50	30,72

3.2 Reator laboratorial

Em todas as séries realizadas, a hidrogenação do MNB em ANL foi conduzida num reator com agitador da marca *Parr* com 1 dm³ de volume. Antes e durante a reação é colocada uma manta de aquecimento envolvendo o reator para que este atinja a temperatura desejada para a realização da reação e a mantenha dentro dos níveis estabelecidos recorrendo, para tal, a

um sistema de controlo *on/off* e a uma serpentina percorrida por água que permitirá retirar o calor libertado durante a hidrogenação. O caudal de refrigeração é controlado de forma manual através de uma válvula de corte e um *bypass*. A alimentação gasosa (H_2 e N_2 comprimidos) é realizada através de garrafas pressurizadas provenientes da *Air Liquide*, sendo a pureza destes componentes superior a 99,999 %. Por sua vez, as correntes líquidas (MNB, ANL ou mistura de ambos) são alimentadas através de uma bomba *HPLC Jasco PU-2087 Plus*. A função do N_2 é a limpeza do reator, inertizando-o e substituindo a totalidade do céu gasoso presente no reator para que se possa proceder às reações seguintes.

O caudal de H_2 é medido, nos ensaios contínuos e nos descontínuos, por um caudalímetro da *Brooks* que opera na gama de 0 a 2 g/h¹, procedendo-se à sua substituição por um caudalímetro da mesma marca na gama 0 a 5 g/h¹ quando se julgou ser necessário. Todas as variáveis de interesse para este trabalho (temperatura em °C, pressão em bar e consumo de H_2) são recolhidas, de 10 em 10 segundos, por um sistema de aquisição de dados em linha da CUF-QI, baseado no Distributed Control System (DCS).

Na Fig. 3.1 encontra-se o esquema da montagem da instalação laboratorial utilizado para a realização deste trabalho.

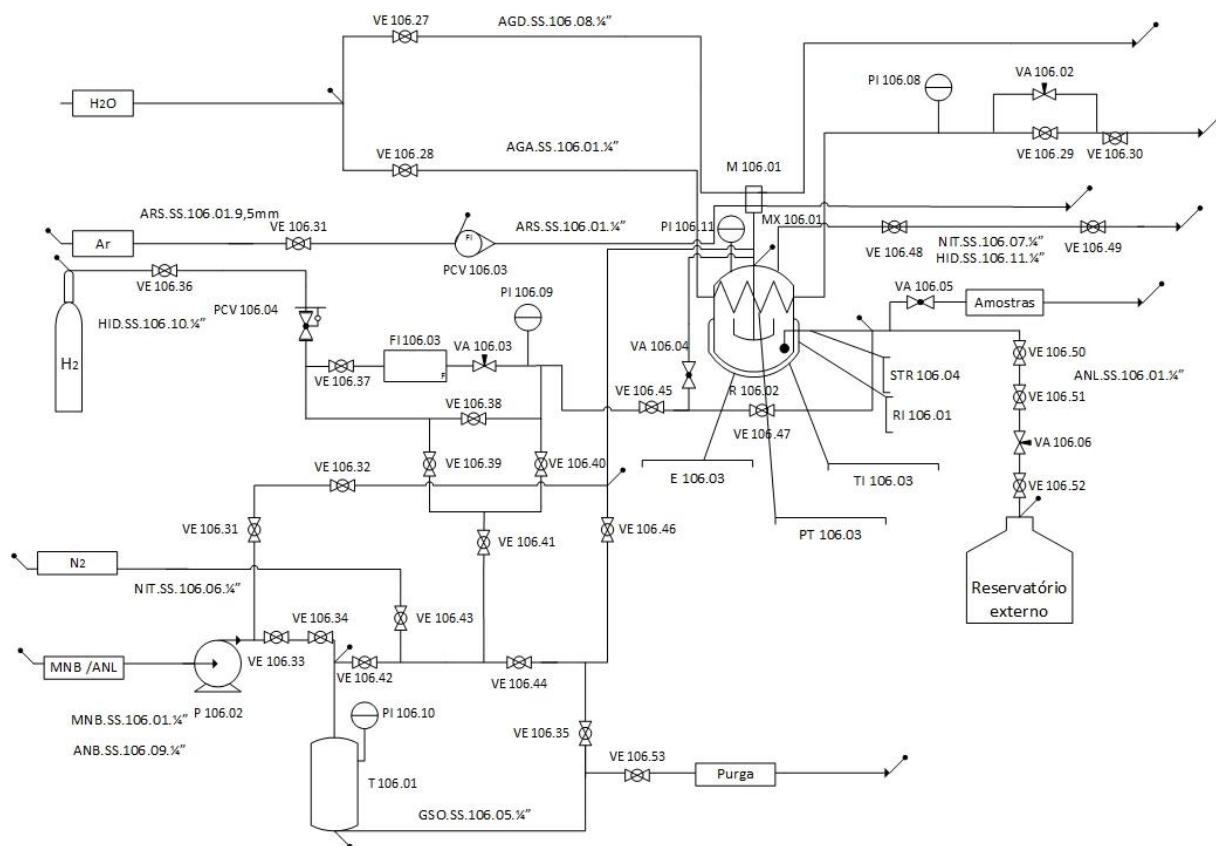


Figura 3.1- Esquema de montagem da instalação laboratorial.

¹ Valores multiplicados por uma constante por motivos de confidencialidade

Para iniciar as séries de ensaios catalíticos introduziu-se o catalisador previamente pesado e uma massa de ANL, igual para todas as séries, que funcionaria como solvente da mistura reacional. Esta ANL permite que não ocorra a formação de uma fase orgânica e uma aquosa, o que colocaria em causa a hidrogenação do MNB, uma vez que a concentração de água se encontrará inferior ao limite de solubilidade da água em ANL. A ANL evitará também a forte e quase irreversível adsorção do MNB quando este se encontra em concentrações elevadas e permitirá uma boa dissipação do calor.

Nos ensaios contínuos (mesmo reator mas a funcionar como CSTR), para além do controlo manual da temperatura ao longo do tempo, era alimentado H_2 e uma mistura de ANL/MNB (igual para todas as séries), sendo recolhidas amostras da mistura reacional ao longo do tempo.

Quanto aos ensaios em *batch*, estes requeriam um maior cuidado para o arranque do reator e da hidrogenação alimentando-se, inicialmente, a massa de MNB desejada a um balão de pressurização (pressurizado com H_2 à pressão de funcionamento do reator). Com o reator inicialmente à pressão atmosférica, a diferença de pressão permitia transportar de forma quase instantânea o MNB para dentro do reator, sendo este o instante inicial dos ensaios ($t=0$). Nestes ensaios o H_2 era alimentado de forma contínua sempre que a pressão no céu gasoso baixava abaixo de um valor pré-definido, sendo, portanto, um reator semi-contínuo; contudo, no resto do trabalho, estes ensaios serão tratados como *batch* - visto da perspectiva da fase líquida.

Em ambos os tipos de ensaios catalíticos foram realizados procedimentos semelhantes para dar início à reação [48]:

- Enchimento do reator com massas de catalisador semelhantes nas diferentes séries, visto que é um fator que influencia a velocidade da reação.
- Aquecimento do reator sem H_2 no céu gasoso, já que a sua presença no céu gasoso durante o aquecimento não traria qualquer vantagem, aumentando somente a pressão dentro do reator devido à sua expansão.
- Estabilização da temperatura da mistura reacional perto da temperatura estabelecida para a hidrogenação (semelhante à temperatura de operação de um reator industrial), à qual existe apenas uma fase líquida.
- Estabelecimento de uma pressão de funcionamento semelhante à preferida industrialmente.
- Fixação das rotações em cerca de 1030 rpm de forma a evitar problemas de transferência de massa e por forma a que a etapa controlante do processo seja a adsorção química à superfície do catalisador, sendo utilizadas chicanas para evitar remoinhos e vórtices.

- Controlo do nível de líquido dentro do reator com o auxílio de um reservatório externo que permitirá garantir que o que entrou foi igual ao que saiu, e evitando, em ensaios contínuos, alterações significativas à pressão dentro do reator.

No caso dos ensaios *batch* era alimentado H_2 e mantidas as condições de operação até aos 50 minutos, independentemente do tempo da reação principal, de forma a analisar a formação de produtos secundários, sobretudo após a hidrogenação do MNB.

Durante os ensaios catalíticos são recolhidas diversas amostras da mistura reacional ao longo do tempo que serão posteriormente analisadas, permitindo avaliar a evolução temporal das espécies de interesse no reator. O sistema de recolha é composto por um filtro cilíndrico de aço inoxidável com 4,6 cm de comprimentos, 1,7 cm de diâmetro e 2 μm de tamanho de poro. A sua limpeza é realizada ao longo da reação com a passagem de H_2 que retirará o MNB que lá se encontre; as amostras são retiradas após uma ligeira purga que permitirá remover líquido que se encontrasse na linha de amostragem.

3.3 Análises por GC-FID

A análise das amostras recolhidas ao longo dos ensaios catalíticos permite uma melhor compreensão do mecanismo reacional através do estudo da evolução da concentração dos constituintes relevantes ao longo destes testes. Os compostos detetados e, posteriormente, analisados, foram a ANL, MNB, e os subprodutos da reação BZ, CHA, CHOL, CHENO, DICHA, CHANIL e O-TOL. Para compreender a origem deste último composto, é necessário analisar todo o processo envolvido até ao ponto em que ocorre hidrogenação do MNB. O MNB alimentado ao reator é produzido pela CUF-QI que recorre a uma alimentação de BZ onde o tolueno pode estar presente sofrendo assim nitração e formando nitrotolueno que, posteriormente, será hidrogenada a O-TOL.

Para tal, a amostra recolhida é injetada, e aquecida a uma temperatura acima do ponto de ebulição promovendo uma vaporização rápida, sendo eluída pelo gás de arraste ao longo da coluna (fase estacionária). O gás de arraste deve ser inerte, evitando-se reação entre este quer com a amostra quer com a fase estacionária, recorrendo-se assim ao hélio (caudal de 1,5 ml/min).

O equipamento utilizado foi um *Agilent 6890 Series GC System Plus*, equipado com um detetor FID com uma coluna capilar HP-5 19091-J 215 constituída por (5% difenil)-dimetilpolisiloxano (50 m x 320 μm x 1,05 μm), permitindo o método programado obter o perfil de temperaturas ao longo da coluna cromatográfica representado na Fig. 3.2.

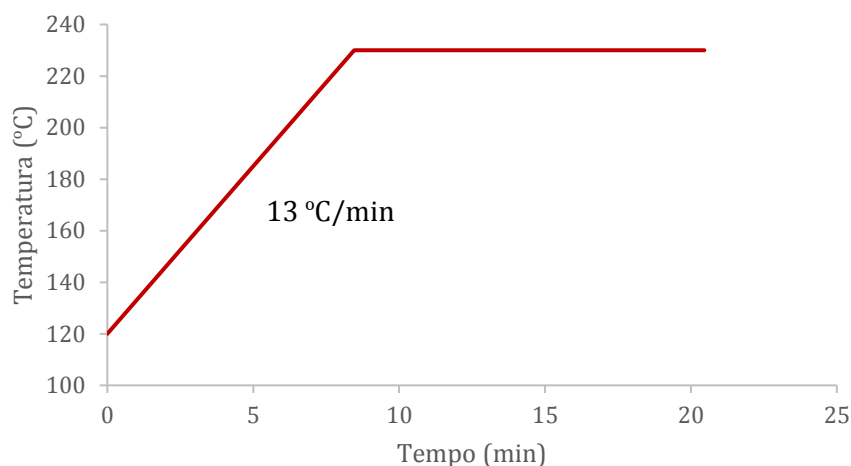


Figura 3.2- Perfil de temperaturas do método utilizado no GC-FID.

Associado a este método existem erros analíticos que poderão afetar os resultados obtidos. O volume injetado de amostra encontra-se sujeito ao erro do operador que poderá nem sempre injetar o volume correto que, por si, é bastante reduzido e cujos picos resultantes poderão ser também condicionados devido a resíduos ainda existentes na coluna de amostras anteriores.

3.4 Caracterização dos Catalisadores Industriais

Procedeu-se a dois tipos de caracterização dos catalisadores industriais, uma caracterização física, através da medição da área BET e da difração de raios-X (XRD), e uma caracterização química por redução a temperatura programa (TPR) com hidrogénio. As amostras de catalisador recolhidas, antes e após a reação, eram armazenadas em ANL, posteriormente lavadas com etanol, secas ao ar e, por último, secas numa estufa antes de serem enviadas para laboratórios externos.

3.4.1 Área BET

Neste tipo de caracterização, devido às fracas interações entre fases gasosas e fases sólidas, a amostra a analisar é normalmente arrefecida com N₂, de modo a obter quantidades de adsorção detetáveis. Após a formação das camadas de adsorção a amostra é retirada da atmosfera de N₂ e aquecida de forma a que o N₂ adsorvido seja libertado e quantificado. Com estes resultados, obtém-se uma isotérmica BET que relacionará a quantidade de gás adsorvido em função da pressão relativa [49].

Estas análises foram realizadas pelo *Instituto Pedro Nunes* através de um analisador de superfície ASAP 2000 V2.04. Antes da introdução da amostra no aparelho foi necessário colocar a amostra durante 1 hora em ultrassons e com um vácuo inferior a 15 µm de Hg (normalmente atinge-se valores entre 5 e 6 µm de Hg) a 175 °C. As pressões de N₂ utilizadas para a adsorção variaram entre 0 e 763 mmHg.

3.4.2 XRD

O método de difração de raios-X (*X-ray diffraction*, XRD) permite obter espaçamentos de rede existentes em amostras em pó, recorrendo a raios-X. A amostra é irradiada com radiação policromática proveniente de um tubo de raios-X e o espectro de energia dos raios dispersos a um determinado ângulo é observado através de um detetor de radiação semiconductor acoplado a um analisador de altura de pulso [50].

As análises foram realizadas pela Universidade de Aveiro, e o equipamento utilizado foi um *Geigerflex* de marca *Rigaku* e os difratogramas obtidos com uma resolução de 10 ° a 115 ° a uma velocidade de 3 °/min.

3.4.3 TPR

A redução a temperatura programada (*temperature-programmed reduction*, TPR) permite determinar os números de espécies redutíveis presentes na superfície de um catalisador assim como a temperatura a que tal redução ocorre. Nesta análise alimenta-se um gás redutor (normalmente H₂ diluído em gás inerte) e aumenta-se a temperatura linearmente ao longo do tempo registando-se o consumo de H₂ que permitirá inferir quanto material foi reduzido a que temperatura [51].

As análises TPR foram realizadas no Laboratório de Catálise e Materiais localizado na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto através de um equipamento AMI-200 onde as amostras foram aquecidas 10 °C/min até se atingir uma temperatura de 1000 °C sob um caudal de 30 cm³STP (Standard Temperature and Pressure)/min de 5 %(v/v) de H₂ diluído em Ar. O aparelho forneceu os consumos de H₂ ao longo do ensaio recorrendo-se a um detetor de condutividade térmica.

4 Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos no âmbito dos testes laboratoriais realizados. Assim sendo, serão analisados os consumos (de H_2 e MNB) em cada teste catalítico consecutivo e as atividades catalíticas e tempos de reação correspondentes a cada um desses ciclos (modo *batch*). De seguida observar-se-á a evolução das concentrações dos produtos secundários ao longo dos ensaios através dos resultados obtidos por GC-FID. Por último, serão apresentadas as características físicas e químicas dos catalisadores utilizados, antes e depois da reação, analisando-se a influência que poderão ter nos ensaios catalíticos na perspetiva de se tentar compreender a evolução da atividade na série de ensaios catalíticos com cada amostra.

4.1 Consumos de Hidrogénio

As séries de ensaios catalíticos realizadas consistiram num ensaio contínuo inicial seguido, em geral, por 5 ensaios *batch*, ou seja, até se observar uma atividade catalítica aproximadamente constante (na série D realizou-se um 6º *batch*). Foi realizado um ensaio contínuo no início de cada uma das séries com o intuito de adaptar o catalisador industrial às condições laboratoriais uma vez que as concentrações de MNB praticadas no laboratório (em *batch*) são muito superiores às operadas nos reatores industriais. Neste caso, era alimentada continuamente uma mistura de 95 % (m/m) de ANL e 5 % (m/m) de MNB durante 330 minutos à temperatura ambiente ao reator cujo meio reacional seria apenas ANL, enquanto nos ensaios *batch* era alimentada uma quantidade definida, para todos os ensaios, de MNB ao reator sendo que para $t=0$ a concentração de MNB seria $1,2 \text{ \% (m/m)}^2$. Através dos dados fornecidos pelo DCS, foi possível obter os consumos de H_2 ao longo da reação nos ciclos consecutivos. Nas séries A e B utilizaram-se amostras de catalisador proveniente do reator industrial I (catalisador retirado em dias consecutivos, o qual foi armazenado em ANL durante 15 dias antes de se dar início aos ensaios da 2ª série), ao passo que as séries C e D utilizaram catalisador proveniente dos reatores industriais II e III, respetivamente. Antes de carregar o catalisador ao reator foram recolhidas as amostras que se designarão de AM1711, AM1714, AM1719 e AM1722 (Série A, B, C e D, respetivamente) sendo as amostras recolhidas após a reação nos vários ciclos consecutivos de cada série designadas de AM1712, AM1717, AM1721 e AM1733 (Série A, B, C, D, respetivamente), esquematizando a Tabela 4.1 a relação série/amostra.

² Valor multiplicado por uma constante por motivos de confidencialidade

Tabela 4.1- Relação Série/Amostra de catalisador

Série	Amostra Antes da Série	Amostra Após a Série
A	AM1711	AM1712
B	AM1714	AM1717
C	AM1719	AM1721
D	AM1722	AM1733

Na Fig. 4.1 é possível observar-se o consumo de hidrogénio no ensaio contínuo da série A e o seu primeiro *batch*, tal como um dos *batches* da série B.

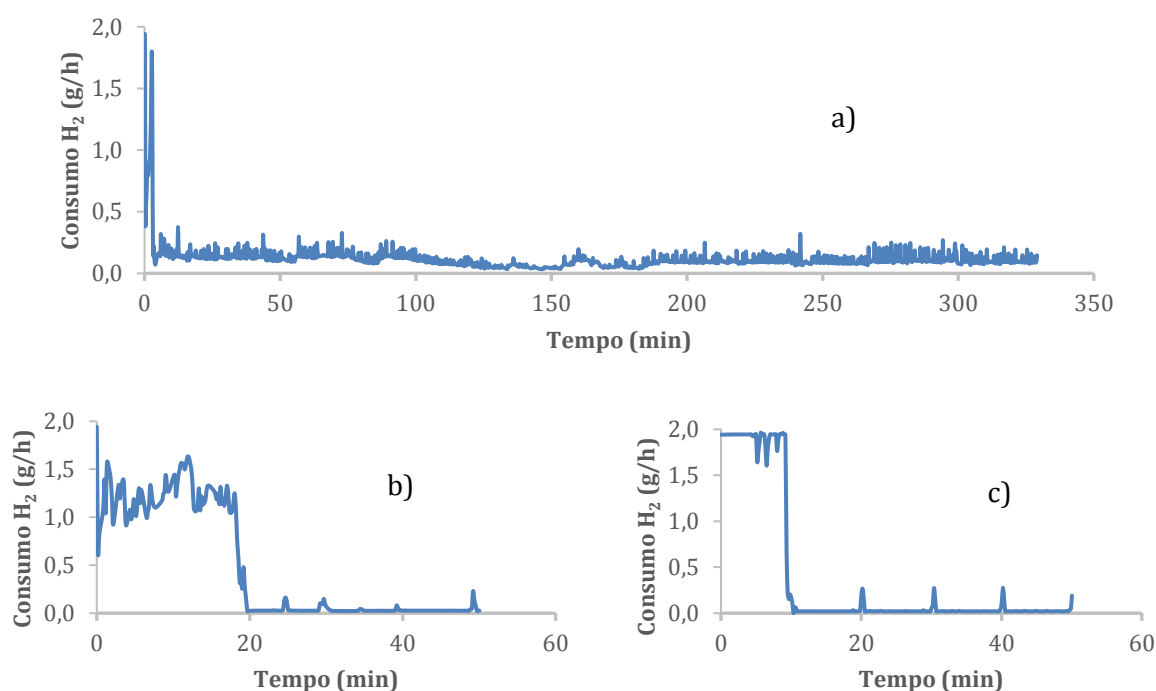


Figura 4.1- Consumos de H₂ durante os ensaios catalíticos. Ensaio contínuo da série A (a), *Batch* 1 série A (b), *Batch* 2 da série B (c)³.

No ensaio catalítico apresentado da série B é notório um caudal estável num valor elevado, diferente do observado nos ensaios da série A onde existia alguma oscilação no caudal de H₂ alimentado. Isto deve-se a uma maior velocidade de reação, como se pode observar pelo menor tempo que demora a reação, o que levou a um maior consumo de H₂, ultrapassando a gama do caudalímetro utilizado. Tendo em conta este acontecimento, nas séries seguintes procedeu-se à substituição do caudalímetro por um de maior gama por forma a que os consumos se aproximassem do máximo da capacidade de medição. Note-se que não foi realizada esta substituição para todos os ensaios tendo em conta os erros associados à medição; por exemplo,

³ Valores multiplicados por uma constante por motivos de confidencialidade

no caso dos ensaios contínuos, o sinal medido era cerca de 4-5 % da gama do caudalímetro inicial pelo que, substituindo-se por um medidor com uma gama 2,5 vezes superior, os valores medidos seriam quase nulos e o ruído associado à medição teria um impacto elevado.

Na Fig. 4.2 é possível observar-se um resumo dos consumos de H_2 para os *batches* da série A, estando os resultados das restantes séries no Anexo A.

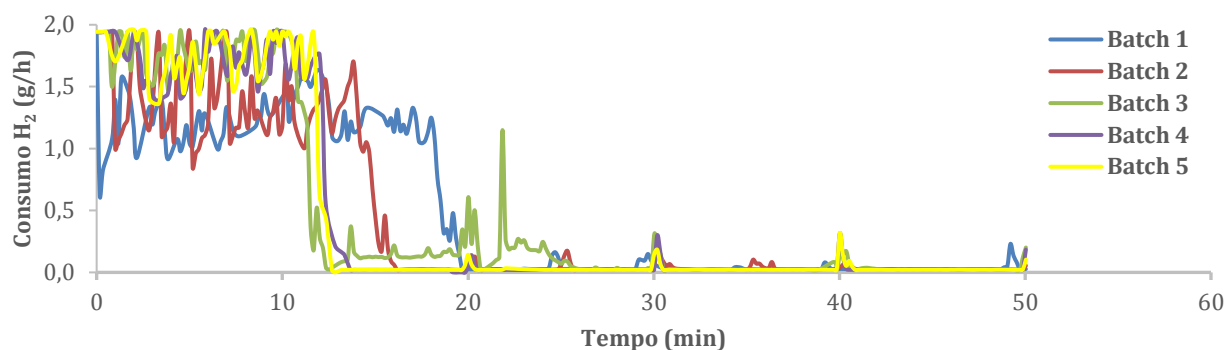
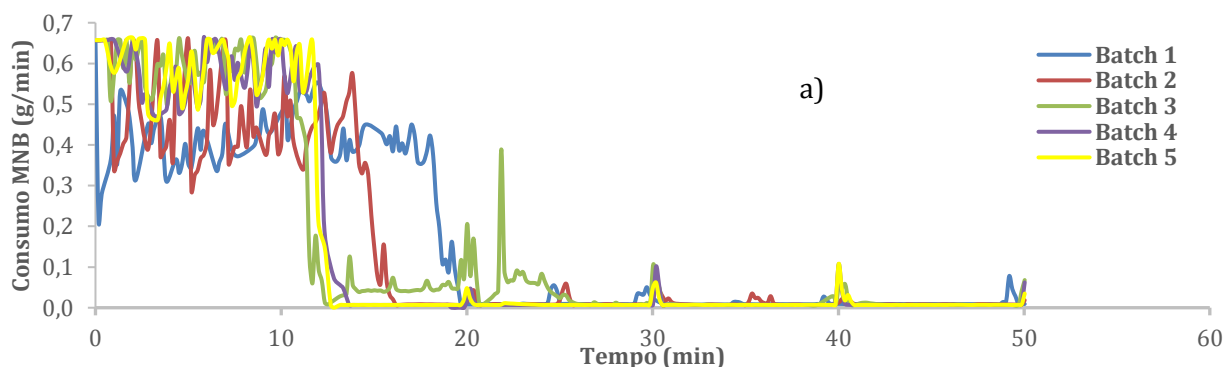


Figura 4.2- Consumos de H_2 durante os ensaios em *batch* na série A⁴.

Considerando os consumos de H_2 - m_{H_2} (g/h), e admitindo que este é unicamente consumido na hidrogenação do MNB, é possível convertê-los em consumos de MNB - m_{MNB} (g/min) - através da estequiometria da reação recorrendo-se à equação 4.1.

$$m_{MNB}(g/min) = \frac{m_{H_2}(g/h)}{60 \text{ min}} \times \frac{123,06 \text{ g}_{MNB}/mol}{3 \times 2,02 \text{ g}_{H_2}/mol} \quad (4.1)$$

Nas Fig. 4.3. são representados os consumos de MNB dos ensaios *batch* para cada uma das séries de ensaios realizados, onde se pode observar, através da descida do consumo de reagente para cerca de 0, o término da hidrogenação do MNB em ANL. Os resultados evidenciam uma diminuição do tempo de consumo de MNB do 1º até ao 3º ensaio, denotando um aumento da atividade catalítica; nos ciclos subsequentes o tempo de reação parece manter-se inalterado, correspondendo a uma atividade catalítica aproximadamente constante⁵.



⁴ Valores multiplicados por uma constante por motivos de confidencialidade

⁵ Foi utilizado o caudalímetro de maior gama no 5º batch da série B, no 4º e 5º batches da série C e a partir do 2º batch na série D, ocorrendo uma falha elétrica que forçou a paragem do 5º batch da série B antes dos 50 minutos, como se pode observar pela falta de pontos a partir dos 26 minutos.

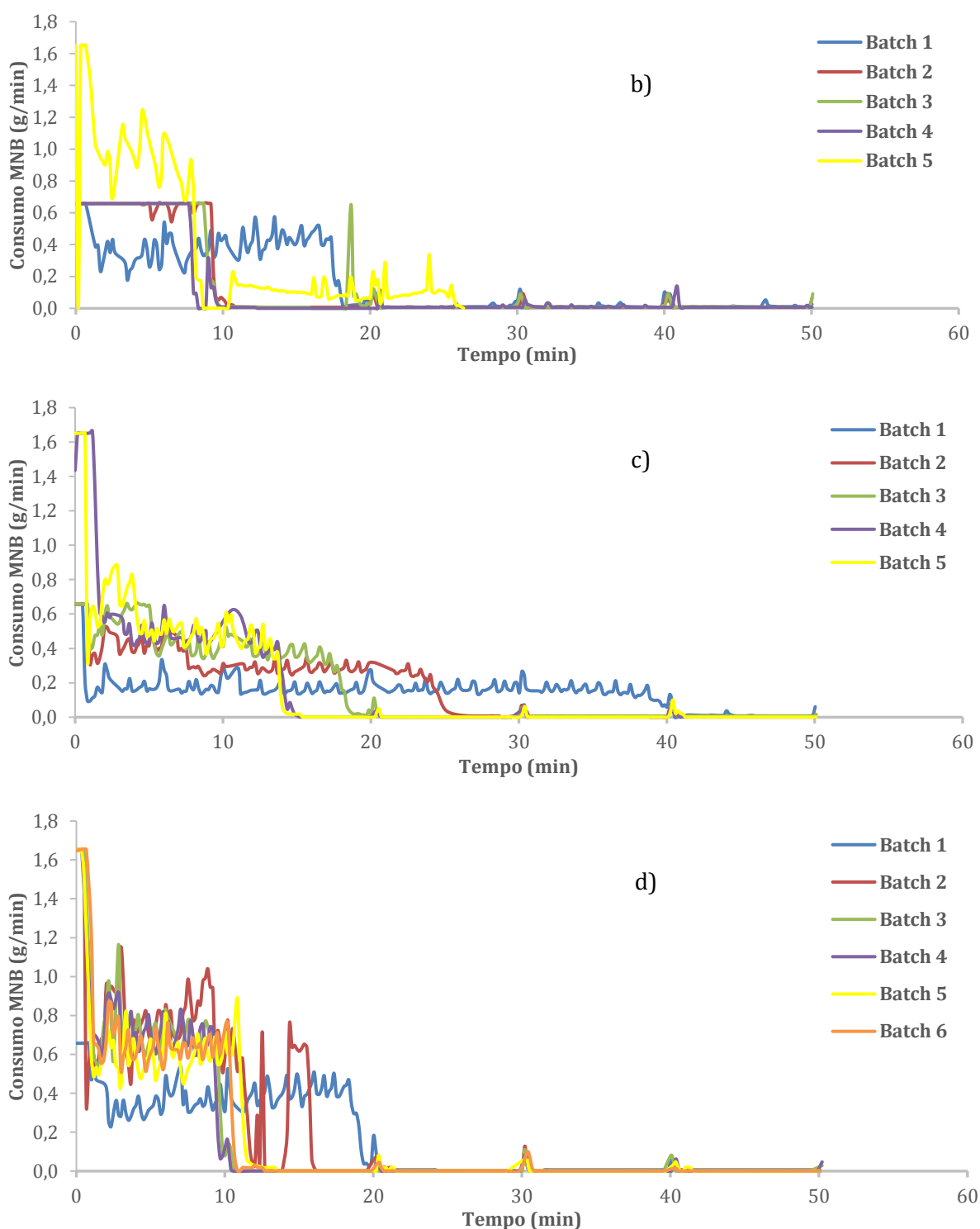


Figura 4.3- Consumos de MNB durante as séries A (a), B(b), C(c) e D(d)⁶.

Na série D, *batch 2*, verificou-se que a válvula de alimentação de MNB ao reator teria retorno, passando H₂ do reator para o balão de pressurização, influenciando os resultados registados, observando-se valores superiores aos reais. O aumento verificado perto dos 14

⁶ Valores multiplicados por uma constante por motivos de confidencialidade

minutos foi devido a uma despressurização do balão de pressurização e abertura/fecho de válvulas do sistema de forma a descobrir-se qual válvula estaria a ceder passagem.

Ao observar-se os consumos de MNB (Fig. 4.3) da série A e B, verifica-se que o catalisador deste último apresenta um tempo de reação menor, mesmo estando em menor quantidade na mistura reacional (29,01 g vs. 27,92 g), indicando que possui uma maior atividade catalítica. Tal fato poderá dever-se ao armazenamento durante 15 dias em ANL - caso o catalisador estivesse com os centros ativos ocupados por produtos secundários da reação industrial, estes poderiam ter-se difundido para a solução de ANL libertando assim os centros ativos e permitindo o seu uso efetivo nos ensaios laboratoriais. Esta hipótese deveria implicar uma maior área BET da amostra inicial da série B versus série A, conforme se observou experimentalmente e se apresentará posteriormente.

A atividade catalítica foi calculada através do consumo médio de H_2 ($g H_2/h$) por massa de catalisador carregado no reator (g). Com estes dados foi possível relacionar os tempos de reação (definidos como o valor em que o consumo de hidrogénio foi $< 0,1 g/h^1$) com as respetivas atividades catalíticas para cada ensaio, comparando-se o último ensaio de cada série na Tabela 4.2. Com os consumos de MNB foi ainda possível calcular qual a sua conversão através do quociente entre a massa reagida e a massa total alimentada.

Tabela 4.2- Tempo de reação e atividades catalíticas do último ensaio de cada série⁷.

Série	Massa de catalisador (g)	Tempo de reação (min)	Atividade catalítica ($gH_2/(h.g_{cat})$)
A	29,01	11,67	0,061
B	27,92	7,83	
C	29,50	13,70	0,049
D	30,72	10,17	0,070

Analisando a tabela verifica-se que, apesar de não ser possível calcular a atividade catalítica através dos consumos do H_2 , a série B é a mais ativa tendo em conta que é a série que dispõe de menor massa de catalisador durante a reação e consegue ser a que se conclui em menor tempo, logo é sabido que a sua atividade catalítica será superior a $0,070 gH_2/(h.g_{cat})$.

É esquematizada a evolução do tempo de reação/atividade catalítica de cada série na Figura 4.4.

⁷ Valores multiplicados por uma constante por motivos de confidencialidade

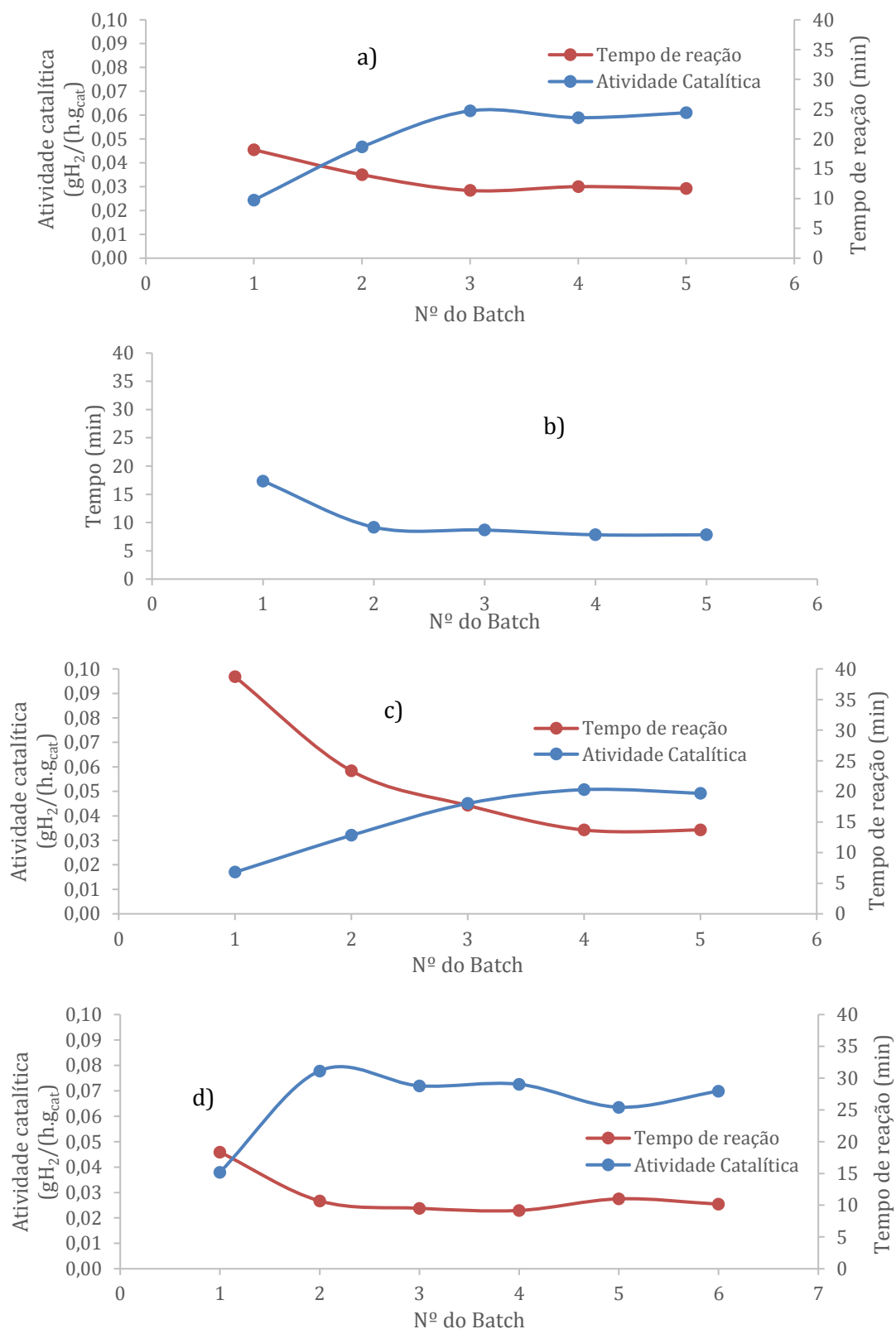


Figura 4.4- Relação entre tempo de reação, atividade catalítica⁸ e número do *batch* das séries A (a), B(b), C(c) e D(d).

⁸ Valores multiplicados por uma constante por motivos de confidencialidade

Analisando estes valores, verifica-se um aumento da atividade catalítica em todas as séries até se atingir uma estabilização perto do 3º *batch*. Estes resultados encontram-se de acordo com os resultados obtidos por Rocha [47]. Analisando os tempos de reação e atividades catalíticas verifica-se que a série B foi a que demonstrou maior atividade enquanto que a série C apresentou os piores resultados; contudo, apesar de ter um *batch* inicial de cerca de 40 minutos, conseguiu ir melhorando quase até ao nível das restantes séries. As diferentes atividades das diversas amostras estão relacionadas com o estado do catalisador nos reatores industriais.

4.2 Análise por GC-FID

Ao longo dos ensaios catalíticos procedeu-se à recolha de amostras da mistura reacional de forma a observar-se a evolução da formação da ANL assim como dos produtos secundários e conversão do MNB alimentado.

4.2.1 Conversão do MNB no interior do reator e evolução da sua concentração

Como foi referido na secção 4.1, o cálculo do consumo do MNB assume que todo o H_2 alimentado reage com o MNB formando ANL, o que induzirá em consumos de MNB superiores aos reais. Estes consumos estimados permitiram calcular concentração de MNB no meio orgânico, sendo esta comparada com os valores medidos através da cromatografia gasosa das amostras recolhidas.

Na Fig. 4.5 estão representadas as concentrações medidas e calculadas de MNB na Série A. As restantes comparações encontram-se no Anexo B.

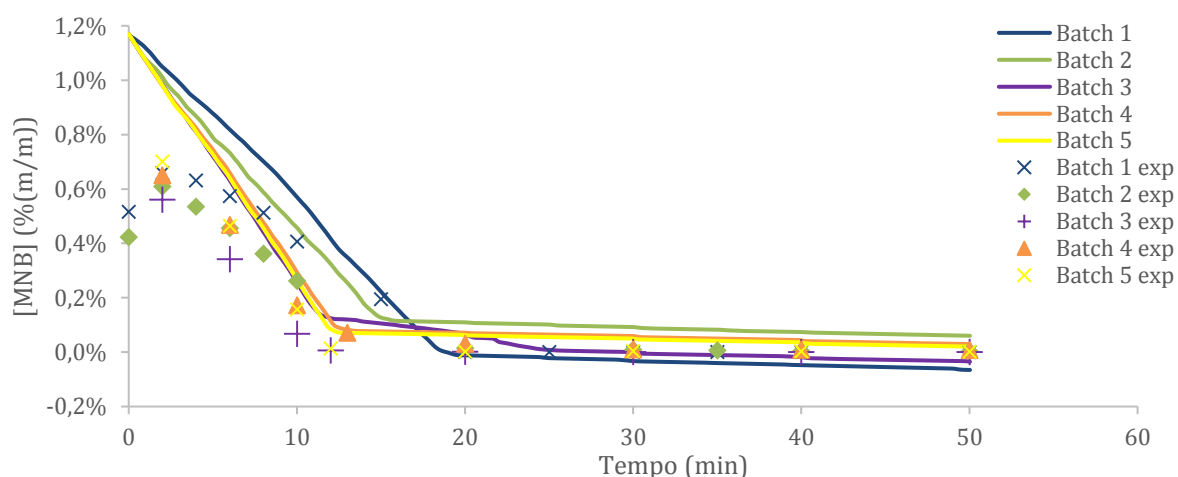


Figura 4.5- Comparação entre as concentrações de MNB na mistura reacional calculada (com base no consumo de H_2) e experimental (obtida por GC) para a série A⁹.

⁹ Valores multiplicados por uma constante por motivos de confidencialidade

Ao analisar-se este gráfico verifica-se um acompanhamento satisfatório das concentrações calculadas em relação às medidas por GC-FID. As diferenças observadas podem ser explicadas por diversos fatores relacionados com as concentrações calculadas; no início da reação *batch* (cerca do primeiro minuto) ocorre a alimentação do MNB ao reator em que o caudal de H_2 alimentado medido pelo caudalímetro é de quase 100 %, não correspondendo este valor ao consumo real de H_2 uma vez que, após a adição inicial de MNB, o reator é purgado mais 2 vezes sendo impossível quantificar quanto do H_2 alimentado neste espaço de tempo reagiu e quanto foi purgado para o exterior do sistema, induzindo num consumo de MNB superior ao real. Algum do H_2 também será utilizado em reações secundárias, aumentando assim o erro já existente no consumo de MNB. Por outro lado, o DCS apenas recolhe dados de 10 em 10 segundos, sendo que, como é visível nos gráficos do consumo de H_2 e MNB, existem várias oscilações, não representando da melhor forma a alimentação real ao reator.

Quanto aos fatores que influenciam os resultados observados nas análises GC-FID podem ser considerados os erros na purga da amostra (que levariam a que a amostra recolhida tivesse parte da amostra anterior e, consequentemente, uma maior concentração de MNB do que a real) e na limpeza do filtro, as contaminações na agulha que injetará a amostra bem como resíduos que ainda possam existir na coluna cromatográfica de análises anteriores. De notar que, após o fim da reação, o H_2 é pouco utilizado na conversão de MNB (praticamente já inexistente), sendo que a sua contabilização como sendo unicamente utilizado para a hidrogenação do MNB induz num erro ainda maior das concentrações/conversões analíticas.

Na Fig. 4.6 pode ser observada a conversão de MNB calculada durante a série A, estando a série C e D no Anexo A. Na série B, uma vez que os consumos medidos não se aproximaram da realidade, obter-se-iam conversões muito inferiores a 100 % que não espelhariam a realidade.

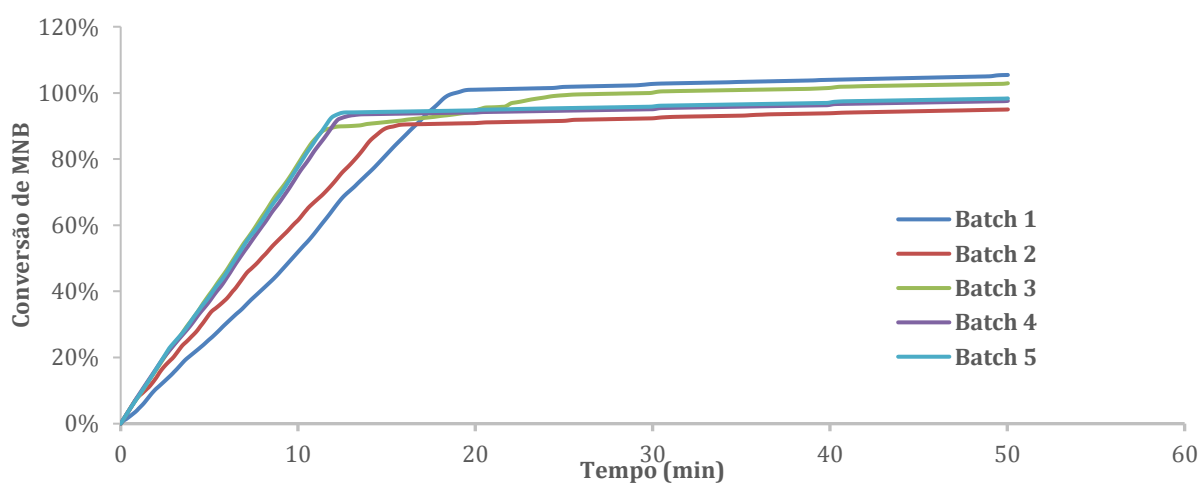


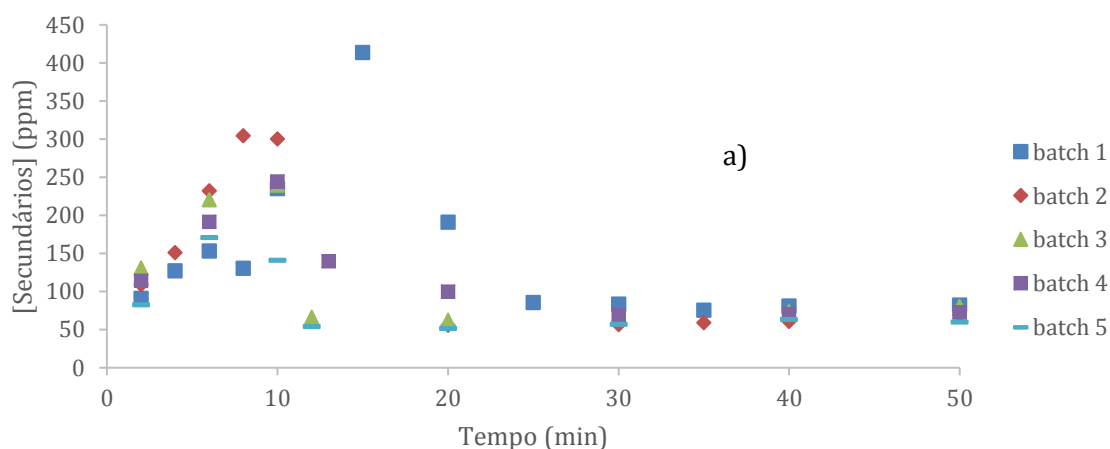
Figura 4.6- Conversão calculada de MNB ao longo dos ensaios da série A.

Como se pode observar, a conversão do MNB foi quase total em todos os *batches* (suportado pelas análises no GC-FID), variando apenas o tempo em que essa conversão foi atingida.

4.2.2 Formação de Produtos Secundários

Para se analisarem os resultados relativos à formação dos produtos secundários, este trabalho baseou-se no mecanismo reacional proposto por Sá Couto *et al.* [27] (Figura 2.10), analisando-se a concentração na mistura reacional dos secundários BZ, CHA, CHOL, CHONA, O-TOL, DICHA e CHOL, para além das concentrações da ANL e do MNB. Neste mecanismo a ANL é formada por hidrogenação do MNB e posteriormente hidrogenada em CHA e CHANIL, sendo que este último poderá ser ainda hidrogenado a DICHA. Quanto à CHONA e ao CHENO, são compostos que estabelecem um equilíbrio químico entre si, sendo estudada a CHONA total que representa a concentração destas duas espécies em função das suas massas molares ($[CHONA] + 0,56 \times [CHENO]$, uma vez que a massa molar do CHENO é 0,56 vezes a massa molar da CHONA). A CHONA pode ainda ser hidrogenada formando CHOL e o CHENO hidrogenado a CHANIL. O BZ e O-TOL presentes nas amostras podem ser provenientes do MNB utilizado que é fabricado internamente na CUF-QI, embora se possa também formar BZ a partir da ANL (Fig. 2.10).

Na Fig. 4.7 encontra-se representada a evolução, ao longo do tempo, da concentração de produtos secundários de todas as séries, enquanto na Fig. 4.8 é apresentada as concentrações de todos os compostos da série A. Os perfis de concentração dos restantes compostos encontram-se representados no Anexo B.



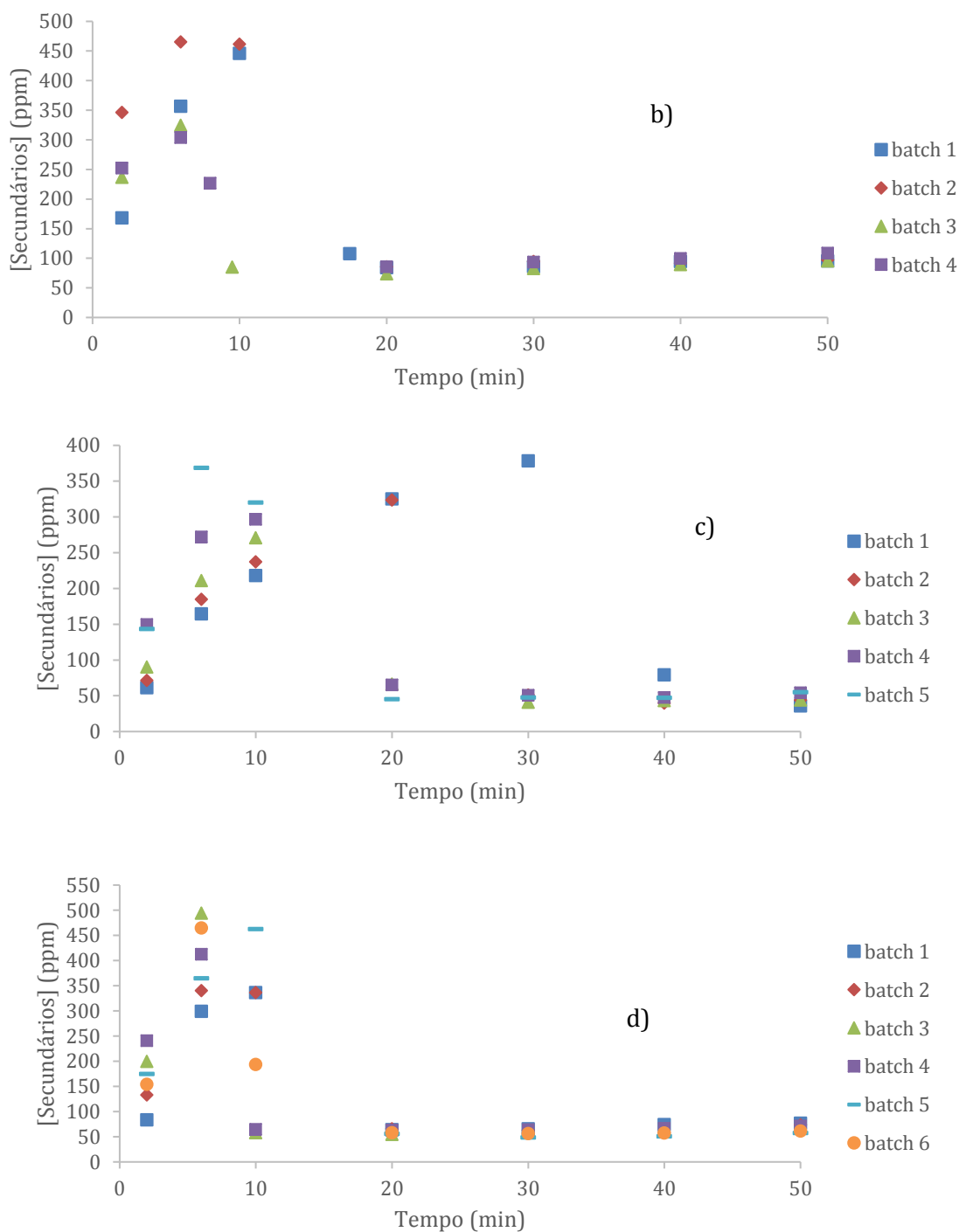
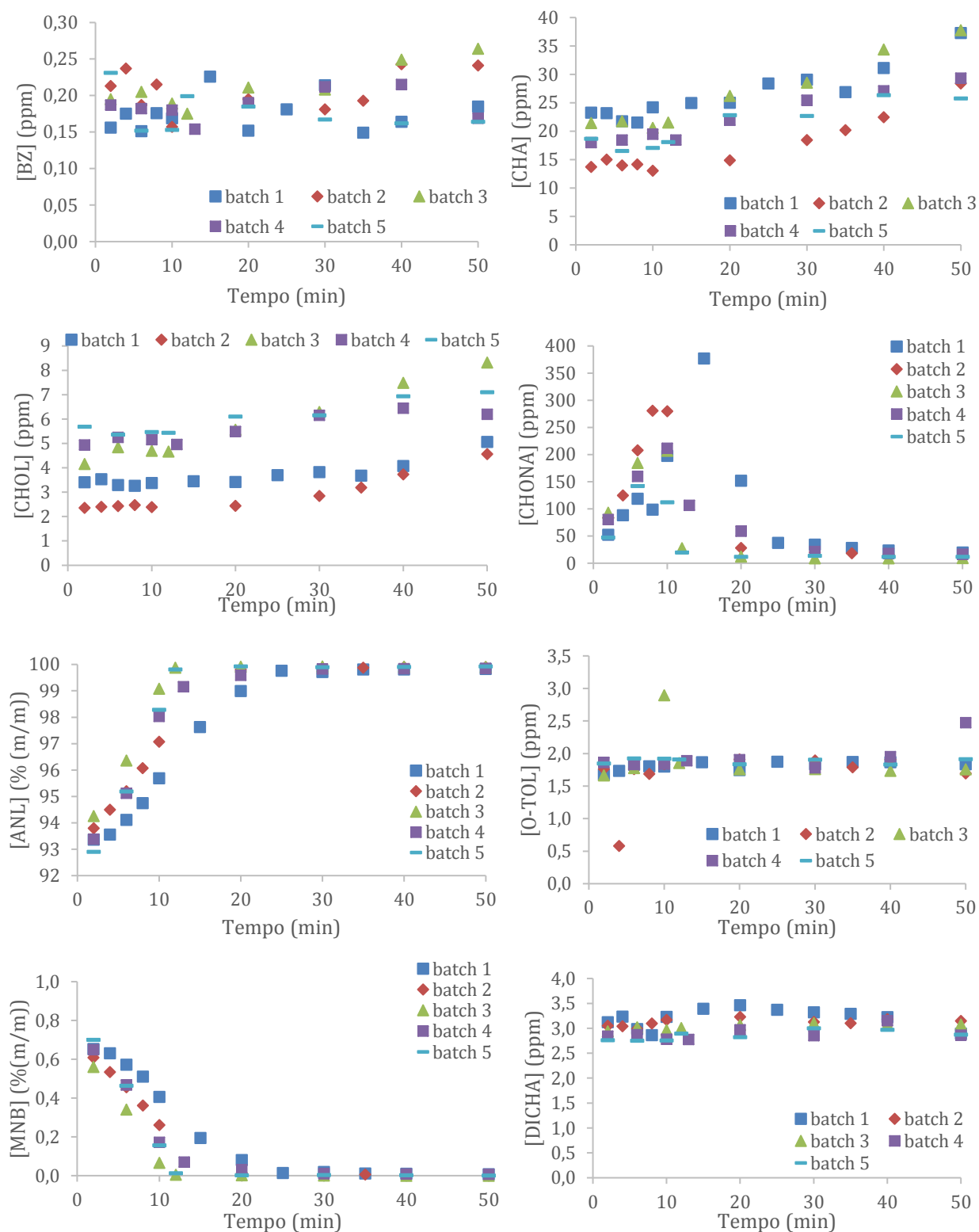


Figura 4.7- Perfis de concentração dos produtos secundários nas séries A(a), B(b), C(c), D(d)¹⁰.

Pelas concentrações de secundários ao longo do tempo, verifica-se que as séries mais ativas (B e D) formam mais produtos secundários durante a hidrogenação do MNB em ANL, observável pelo ponto máximo de concentração de secundários em cada série.

¹⁰ Valores multiplicados por uma constante por motivos de confidencialidade



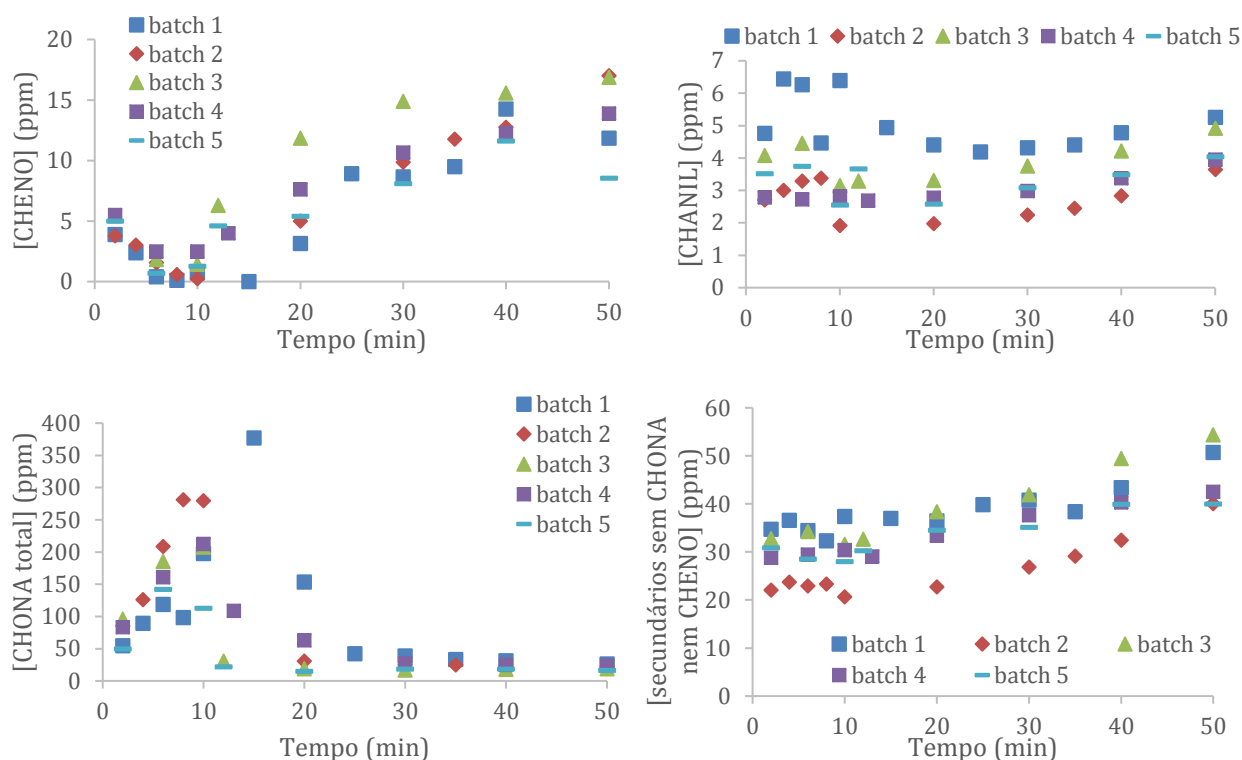


Figura 4.8- Perfis de concentração dos compostos da série A ao longo do tempo¹¹.

Ao analisar estes perfis de concentração é notório um aumento da concentração de secundários seguido de uma descida; isto deve-se à formação inicial de CHONA enquanto existe MNB em grandes quantidades na mistura reacional, como pode ser visto pelas concentrações individuais de todos os compostos. No momento em que a hidrogenação do MNB em ANL estagna verifica-se uma diminuição da concentração de CHONA a par de um aumento da concentração de CHENO, corroborando o equilíbrio proposto nos mecanismos reacionais existentes. Verifica-se também, através da análise dos gráficos de CHONA e CHENO, que enquanto o MNB se encontra em abundância na mistura reacional o CHENO diminui de concentração enquanto a CHONA aumenta, invertendo-se esta situação quando o MNB se torna escasso, inferindo que a presença de MNB desloca o equilíbrio químico CHONA/CHENO no sentido da CHONA. A análise da evolução da ANL confirma que de *batch* para *batch* a hidrogenação de MNB em ANL é mais rápida até estabilizar perto do 3º *batch* como referido na secção anterior, devido à ativação do catalisador.

Quanto às concentrações de BZ, O-TOL e DICHA, elas mantêm-se quase constantes ao longo da reação podendo as pequenas variações que ocorrem dever-se aos erros associados a todo o processo de recolha de amostras e análise. O fato de se formar CHANIL em quantidades muito reduzidas para além da concentração inicial na mistura reacional, condiciona a formação de DICHA. O CHOL forma-se durante todas as séries, verificando-se uma maior concentração na

¹¹ Valores multiplicados por uma constante por motivos de confidencialidade

série B (catalisador mais ativo) e uma menor concentração na série D (catalisador menos ativo); contudo as séries A e C apresentam gamas de concentração muito semelhantes apesar da diferença da atividade dos seus catalisadores, não sendo possível retirar uma conclusão relacionada com a atividade do catalisador e formação de CHOL. O CHA é formado em todos os ensaios, mantendo-se com ligeiras variações no início da reação e aumentando quando a concentração de MNB é baixa. Na Fig. 4.9 é apresentada, para a série D, a evolução das concentrações do total dos compostos secundários, substituindo-se o fator tempo pela concentração de MNB presente na amostra analisada, encontrando-se os gráficos para as restantes séries no Anexo B.

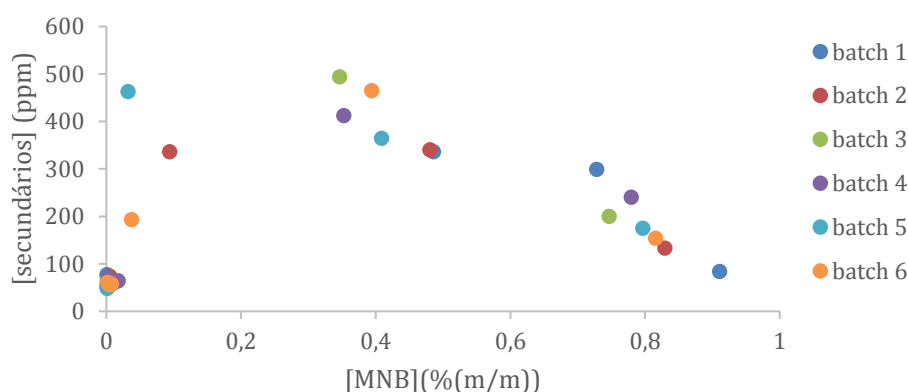


Figura 4.9- Perfil de concentrações dos produtos secundários em relação à concentração de MNB na mistura reacional na Série A¹².

A análise destes perfis de concentração corrobora o que foi suprarreferido, sendo favorecida a formação de produtos secundários, exceto CHONA, quando o meio reacional é maioritariamente constituído por ANL, H₂ e água, sendo a CHONA consumida como se pode observar na Fig. 4.8.

4.3 Caracterização por XRD

A caracterização por esta técnica permitiu identificar as fases sólidas presentes nas amostras, nomeadamente de sólidos cristalinos. Na Fig. 4.10 está representado o espectro de difração da amostra AM1717 (final da série B), estando as restantes amostras (AM1712/AM1719/AM1721/AM1722/AM1733) representadas no Anexo C.

¹² Valores multiplicados por uma constante por motivos de confidencialidade

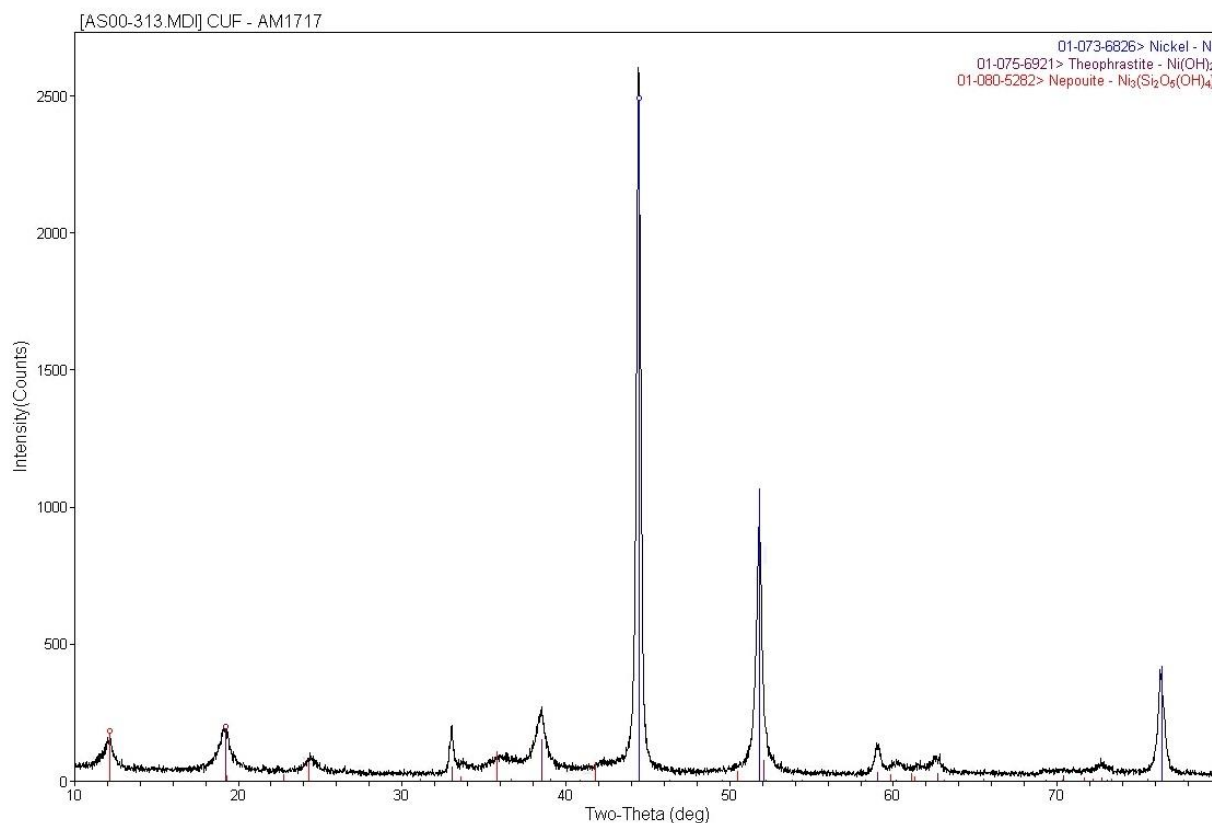


Figura 4.10- Difratoograma amostra AM1717.

Ao analisar-se o difratograma verifica-se que tem 3 picos principais, perto dos 45 °, 52 ° e 78 °, correspondendo a sua largura ao tamanho dos cristais de Ni de forma inversa, de acordo com a equação de Scherrer. Analisando-se as larguras dos picos, antes e depois da série de ensaios catalíticos, verifica-se um ligeiro aumento da largura dos picos indicando que existiu uma diminuição do tamanho dos cristais de Ni. Nestes difratogramas é detetada a presença de Ni e SiO₂ que são os constituintes principais do catalisador utilizado, verificando-se também alguns picos que representam Ni(OH)₂ e Ni(Si₂O₅(OH)₄) que poderão ser formados por água na presença de óxidos de Ni e pela passagem de sílica amorfa para um níquel silicato cristalino, respetivamente, sendo ambos cataliticamente inativos [52]. Observa-se que depois dos ensaios catalíticos ocorre uma diminuição do teor de óxidos cristalinos de Ni nas amostras e um ligeiro aumento das intensidades dos picos de Ni indicando uma maior cristalinidade na amostra, o que poderá explicar o aumento da atividade catalítica. Verifica-se ainda que as séries A e B possuem uma maior quantidade de óxidos cristalinos que as restantes.

4.4 Área BET

Tendo em conta que a adsorção é um fenómeno que ocorre à superfície do catalisador, o estudo da sua área específica é um fator importante para a compreensão da sua atividade catalítica.

Na Tabela 4.3 é possível observar os resultados obtidos para a área BET dos catalisadores, antes e depois das séries de ensaios catalíticos na unidade laboratorial.

Tabela 4.3- Área BET das amostras de catalisador¹³.

Série	Amostra	Área BET (m ² /g)
A	AM1711	1,54
	AM1712	4,27
B	AM1714	2,83
	AM1717	2,53
C	AM1719	1,95
	AM1721	1,48
D	AM1722	1,34
	AM1733	0,99

Verifica-se que apenas o catalisador da série A sofreu um aumento na sua área BET, o que seria de esperar dado que a atividade catalítica aumenta, o que levaria a supor que a área disponível para que ocorra reação aumentasse. O catalisador B tem uma área elevada, o que deve ser relacionado com o armazenamento em ANL e a explicação dada na secção 4.1. Os restantes catalisadores demonstraram variações pequenas depois de serem usados nos ciclos laboratoriais, podendo a sua área ser considerada aproximadamente constante. Comparativamente às especificações do fornecedor para catalisador fresco ($>16,3 \text{ m}^2/\text{g}^{-1}$) [4], observa-se que todas as áreas superficiais encontram-se bastante abaixo. Analisando as áreas entre séries e sabendo a ordem de atividade catalítica ($B > D > A > C$), não aparenta existir uma relação entre área BET e atividade catalítica.

4.5 TPR

A análise TPR permite quantificar o hidrogénio consumido durante a redução a temperatura programada de um material, e neste caso determinar a quantidade de óxidos de Ni existentes nas amostras de catalisador; assim sendo, quanto maior for o consumo de H₂, maior será a quantidade de óxidos na amostra. Na Tabela 4.4 estão representados os resultados obtidos.

¹³ Valores multiplicados por uma constante por motivos de confidencialidade

Tabela 4.4- Resultados da caracterização TPR¹⁴.

Série	Amostra	H ₂ (mmol/g _{cat})
A	AM1711	0,024
	AM1712	0,028
B	AM1714	0,024
	AM1717	0,026
C	AM1719	0,017
	AM1721	0,014
D	AM1722	0,005
	AM1733	0,010

Analisando estes resultados verifica-se que os catalisadores das séries A e B, antes dos ensaios laboratoriais, possuem um nível de óxidos igual, podendo inferir-se que o armazenamento da amostra em ANL não afeta o estado de oxidação do catalisador. Os catalisadores das séries A, B e D apresentam um aumento no consumo de H₂ quando se compara a amostra retirada do reator industrial face à utilizada nos vários ciclos no reator laboratorial, indicando uma maior concentração de óxidos de Ni após os ensaios laboratoriais, enquanto a amostra C é a única cujo consumo de hidrogénio no TPR diminui. Dado que a atividade catalítica aumenta após os ensaios catalíticos seria de esperar que parte dos óxidos fosse reduzida a Ni promovendo o aumento de atividade. O fato de isso não se verificar pode estar relacionado com o contacto prolongado das amostras de catalisador com o ar após os ensaios durante a sua secagem criando condições para que o Ni oxidasse, explicando o aumento do consumo de H₂ nesta caracterização.

¹⁴ Valores multiplicados por uma constante por motivos de confidencialidade

5 Conclusões

Para estudar a desativação dos catalisadores industriais utilizados na hidrogenação catalítica do MNB a ANL, realizaram-se séries de ensaios catalíticos laboratoriais consecutivos com amostras de três reatores diferentes e, duas dessas amostras, retiradas do mesmo reator em dias consecutivos testando-se de imediato uma delas e armazenando a outra durante 15 dias em ANL antes de ser utilizada à escala laboratorial. Estas séries de ensaios laboratoriais eram compostas por um ensaio em contínuo que permitiria que o catalisador se adaptasse às maiores concentrações de MNB e por ensaios consecutivos em *batch* até que a atividade catalítica fosse aproximadamente constante. Todas as amostras apresentaram um aumento de atividade catalítica ao longo dos *batch* até esta estabilizar, sendo a ordem das séries em termos de atividade catalítica $C < A < D < B$. Apesar do catalisador da série B ser proveniente de um reator industrial com grandes concentrações de MNB (o que indicaria que não estaria a converter o MNB como seria desejado), foi o que menores tempos de reação demonstrou. O armazenamento desta amostra em ANL poderá ter permitido a desobstrução dos centros ativos por difusão dos compostos orgânicos presentes nos poros para o seio da fase orgânica, com o consequente aumento da atividade catalítica.

A análise por GC-FID permitiu observar que todos os catalisadores convertiam quase totalmente o MNB, observando-se um deslocamento do equilíbrio químico CHONA/CHENO no sentido da CHONA quando o MNB era abundante no meio reacional e o inverso quando este era escasso. Verificou-se que todos os catalisadores foram bastante seletivos para a formação de ANL e que os mais ativos (séries B e D) formavam mais produtos secundários.

Analisando os resultados das diferentes técnicas de caracterização verificou-se que 3 dos 4 catalisadores apresentaram uma variação da área BET quase insignificante com os ensaios catalíticos consecutivos, que pode portanto ser considerada como constante, o que não era de esperar; contudo isto não se traduziu numa diminuição da atividade catalítica. Observou-se ainda na TPR que 3 dos 4 catalisadores apresentaram um aumento na concentração de óxidos de Ni o que permitiria inferir que o Ni oxidou, e, como tal, a atividade catalítica diminuiria (contrariamente ao que se observou experimentalmente). Nestas duas análises há fatores que podem ter sido preponderantes nos resultados obtidos, nomeadamente a forma como foi feito o armazenamento e tratamento das amostras recolhidas. Por exemplo, no caso da TPR a exposição do catalisador ao ar pode ter criado as condições para que a formação de óxidos de Ni ocorresse, induzindo em erro as conclusões a serem retiradas deste trabalho. A análise por difração de raios-X permitiu verificar que os cristais de Ni nas amostras finais (após a série de ensaios catalíticos) possuem menor tamanho que as retiradas dos reatores industriais e que ocorre uma diminuição da quantidade de óxidos cristalinos na amostra assim como um aumento

da intensidade dos picos de Ni, o que pode explicar o aumento da atividade catalítica. Verificou-se ainda que as séries A e B possuíam maior concentração de óxidos cristalinos.

5.1 Objetivos Realizados

O objetivo principal deste trabalho foi a avaliação da desativação dos catalisadores industriais e sua ativação após ensaios de hidrogenação consecutivos a nível laboratorial. Este objetivo foi parcialmente cumprido através dos testes realizados, sendo esta avaliação complementada pela caracterização das amostras de catalisador e estudo dos perfis de concentração dos vários compostos ao longo dos ensaios catalíticos.

5.2 Limitações e Trabalhos Futuros

A maior dificuldade ao longo deste trabalho foi o controlo de temperatura, em especial quando era necessário recolher amostras, pois tal controlo é feito de forma manual. A elevada atividade catalítica observada conduzia a uma libertação de calor elevada provocando aumentos de temperatura rápidos, que eram difíceis de contrariar durante a recolha de amostras (pois é difícil abrir e fechar válvulas de alimentação de H_2 , purgar, recolher amostra e controlar a abertura da válvula de refrigeração no curto espaço de tempo em que ocorre este aumento de temperatura).

Dada a diferença de atividade catalítica nas séries A e B, sugere-se um estudo mais aprofundado do efeito do armazenamento do catalisador antes de ser utilizado nos ensaios laboratoriais de forma a verificar se, efetivamente, o armazenamento em ANL é benéfico, assim como noutros compostos que possam estar presentes na mistura reacional. Devido aos valores inesperados da área BET propõe-se também um estudo do efeito do armazenamento das amostras, bem como da secagem ao ar.

5.3 Apreciação final

A realização deste trabalho constituiu um desafio bastante interessante a nível pessoal e académico pois permitiu desenvolver as capacidades adquiridas ao longo do curso, em especial a utilização de diferentes materiais para criar um sistema laboratorial que permita realizar trabalhos como este e o aumento da autonomia na realização de trabalhos mais complexos. Desta forma, o balanço global deste estágio é bastante positivo.

Referências Bibliográficas

1. Kahl, T., K.-W. Schröder, F.R. Lawrence, W.J. Marshall, H. Höke e R. Jäckh, *Aniline*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2000, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
2. Amini, B. e S. Lowenkron, *Aniline and Its Derivatives*, in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. 2000, John Wiley & Sons, Inc.
3. Lynch, M.K. e L.P. Ryan, *Nitrobenzene / Aniline / MDI PERP 2011-4*. 2012, Nexant: New York, USA.
4. CUF-QI, *Manual operativo*, CUF-QI, Editor. 2009.
5. Smith, M.B. e J. March, *March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure*. 2007: Wiley.
6. Forezi, L.d.S.M., *Método de Preparação Industrial de Solventes e reagente Químicos, Anilina*. Revista Virtual de Química., 2014. 3.
7. Sonnenschein, M.F., *Polyurethane Building Blocks*. Polyurethanes: Science, Technology, Markets, and Trends. 2014, Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc.
8. Afshar, A.A., *Chemical Profile: Aniline*. 2014, TranTech Consultants, Inc.
9. CUF-QI, *Relatório Interno não publicado*, CUF-QI, Editor. 2012.
10. Handbook, C.E. *Aniline*. 2015 20-05-2016]; <https://www.ihc.com/products/aniline-chemical-economics-handbook.html>].
11. CUF-QI. *Uma química que nos une*. 29-05-2017]; <http://www.cuf.pt/irj/cuf/pt/cuf/>].
12. CUF-QI. *Uma química que nos une*. 29-05-2017]; <http://www.cuf.pt/irj/cuf/pt/cuf/história>].
13. Pinto, V., *CUF-QI - Projeto de Expansão Tecnológica*. 2016: Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
14. Gelder, E.A., *The Hydrogenation of Nitrobenzene over Metal Catalysts*. 2005, The University of Glasgow.
15. Haber, F., *On the stepwise reduction of nitrobenzene with limited cathode potencial*, in *Z. Elektrochem*. 1898, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. p. 506-514.
16. Sousa, J.D.T., Tese de Doutoramento: *Intensificação da Produção da Anilina: Estudo cinético da hidrogenação do nitrobenzeno*. 2015, Universidade de Lisboa: IST.
17. Wisniak, J. e M. Klein, *Reduction of nitrobenzene to aniline*. Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development, 1984. 23(1): p. 44-50.
18. Gelder, E.A., S.D. Jackson e C.M. Lokb, *The hydrogenation of nitrobenzene to aniline: a new mechanism*. Chemical Communications, 2004: p. 522-524.
19. Turáková, M., T. Salmi, K. Eränen, J. Wärnå, D. Murzin e M. Králik, *Liquid phase hydrogenation of nitrobenzene*. Applied Catalysis A: General, 2015. 499: p. 66-76.
20. Nagata, T., K. Watanabe, Y. Kono, A. Tamaki e T. Kobayashi, *Process for preparing high-purity aniline*. 1994, US5283365 A.
21. Couto, C.S., Tese de Doutoramento: *Impure Hydrogen Valorization for Chemicals Production in a Tubular Reactor*. 2016, IST/FEUP.

22. Narayanan, S., R. Unnikrishnan e V. Vishwanathan, *Nickel-alumina prepared by constant and varying pH method: Evaluation by hydrogen-oxygen chemisorption and aniline hydrogenation*. Appl. Catal. A Gen., 1995. **129**: p. 9-19.
23. Narayanan, S. e R.P. Unnikrishnan, *Comparison of hydrogen adsorption and aniline hydrogenation over co-precipitated Co/Al₂O₃ and Ni/Al₂O₃ catalysts*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 1997. **93**(10): p. 2009-2013.
24. Relvas, J., *Tese de Doutoramento: Optimization of the hydrogenation reaction of Nitrobenzene to aniline in a 3-phase hydrogenation reactor*. 2008, IST.
25. Králik, M., M. Turáková, I. Macák e S. Wenchich, *Catalytic Hydrogenation of Aromatic Compounds in the liquid phase*. Journal of Chemistry and Chemical Engineering 2012: p. 1074-1082.
26. Rubio-Marques, P., A. Leyva-Perez e A. Corma, *A bifunctional palladium/acid solid catalyst performs the direct synthesis of cyclohexylanilines and dicyclohexylamines from nitrobenzenes*. Chemical Communications, 2013. **49**(74): p. 8160-8162.
27. Couto, C., L. Madeira, C. Nunes e P. Araújo, *Hydrogenation of Nitrobenzene over a Pd/Al₂O₃ Catalyst - Mechanism and Effect of the Main Operating Conditions*. Chemical Engineering & Technology, 2015. **38**(9): p. 1625-1636.
28. Szigeth, L., *Method for the catalytic hydrogenation of organic nitro derivatives in the gaseous state to corresponding amines*. 1972, US3636152 A.
29. Kise, M.A., *Production of aromatic amines*. 1942, US2292879 A.
30. Lawrence, F., *Process for preparing aniline*. 1983, US4415754 A.
31. Neves, F.J.M., *Modelling and Optimization of Large-Scale Processes – Application to the liquid-phase aniline production*, in *Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra*. 2007, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.
32. Figueiredo, J.L. e F.R. Ribeiro, *Catálise heterogénea*. 2007: Calouste Gulbenkian.
33. Terminology, I.C.o.C. *Catalyst*. 31-05-2017]; <http://goldbook.iupac.org/C00876.html>].
34. Bartholomew, C.H., *Mechanisms of catalyst deactivation*. Applied Catalysis A: General, 2001. **212**(1-2): p. 17-60.
35. Soares, J., *Tese Mestrado: Avaliação do envelhecimento de catalisadores industriais*, in *Departamento Engenharia Química*. 2015, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
36. Downing, R.S., P.J. Kunkeler e H. Nekkum, *Catalytic syntheses of aromatic amines*. Catalysis Today, 1997.
37. Meyers, R.A., *Handbook of petroleum refining processes*. 2004: McGraw-Hill.
38. Relvas, J., R. Andrade, F. Freire, F. Lemos, P. Araújo, M. Pinho, C. Nunes e F. Ribeiro, *Liquid Phase hydrogenation of nitrobenzene over an industrial Ni/SiO₂ supported catalyst*. Catalysis Today, 2008. **133-135**: p. 828-835.
39. Wang, J., Z. Yuan, R. Nie, Z. Hou e X. Zheng, *Hydrogenation of Nitrobenzene to Aniline over Silica Gel Supported Nickel Catalysts*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010. **49**(10): p. 4664-4669.
40. Ma, Z.-L., R.-L. Jia e C.-J. Liu, *Production of hydrogen peroxide from carbon monoxide, water and oxygen over alumina-supported Ni catalysts*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2004. **210**(1-2): p. 157-163.
41. Machado, R.M., *Fundamentals of Mass Transfer and Kinetics for the Hydrogenation of Nitrobenzene to Aniline*. 2007: p. 1-14.

42. Wang, S., G. Lu e H. Zhu, *Preparation, Characterization, and Catalytic Properties of Clay-Based Nickel Catalysts for Methane Reforming*. Journal of Colloid and Interface Science, 1998(204): p. 128-134.
43. Du, Y. e R. Chen, *Effect of Nickel Particle Size on Alumina Supported Nickel Catalysts for p-Nitrophenol Hydrogenation*. Chem. Biochem. Eng. Q., 2007: p. 251-255.
44. Figueiredo, J., N. Mahata, A. Cunha e J. Órfão, *Hydrogenation of nitrobenzene over nickel nanoparticles stabilized by filamentous carbon*. Applied Catalysis A: General, 2008. 351(2): p. 204-209.
45. Devred, F., G. Reinhart, G. Iles, B. Klugt, N. Adkins, J. Bakker e B. Nieuwenhuys, *Synchrotron X-ray microtomography of Raney-type nickel catalysts prepared by gas atomisation: Effect of microstructure on catalytic performance*. Catalysis Today, 2011(163): p. 13-19.
46. Hashemi, M., M. Khodaei, M. Teymouri, A. Rashidi e H. Mohammadi, *Preparation of NiO Nanocatalyst Supported on MWCNTs and Its Application in Reduction of Nitrobenzene to Aniline in Liquid Phase*. Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry, 2016. 46(7): p. 959-967.
47. Rocha, C., *Tese Mestrado: Desativação de Catalisadores Industriais num Processo de Hidrogenação*, in Departamento Engenharia Química. 2016, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
48. CUF-QI, *Manual operativo da unidade laboratorial de hidrogenação do mononitrobenzeno (Reator Agitado)*, CUF-QI, Editor. 2016.
49. Hwang, N. e A. Barron, *BET Surface Area Analysis of Nanoparticles*. OpenStax-CNX, 2011.
50. Giessen, B. e G. Gordon, *X-ray Diffraction: New High-Speed Technique Based on X-ray Spectrography*. Science, 1968. 159(3818): p. 973-975.
51. Micromeritics. *Technique Temperature Programmed Reduction (TPR)*. 23-06-2017]; www.micromeritics.com/Repository/Files/Autochem%20II%202920%20technique%20TPR.pdf].
52. Martins, J.F.A., *Tese Mestrado: Avaliação de catalisadores industriais*, in Departamento de Engenharia Química. 2013, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

Anexos

A - Consumos de H₂, MNB, Temperaturas de ensaio e Conversões de MNB

Série A

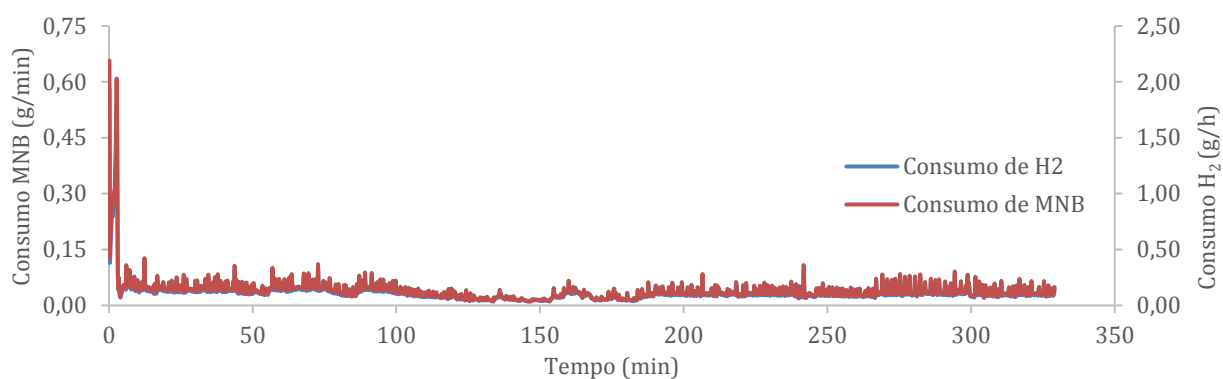


Figura A.1- Consumo de H₂ e MNB ao longo do ensaio contínuo da série A¹⁵.

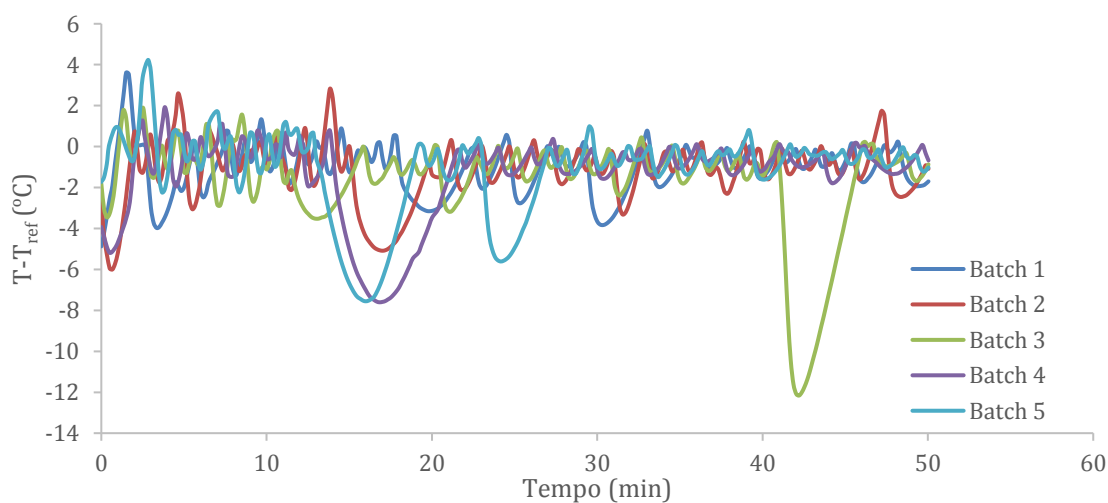


Figura A.2- Variação da Temperatura ao longos dos ensaios catalíticos em *batch* da série A.

¹⁵ Valores multiplicados por uma constante por motivos de confidencialidade

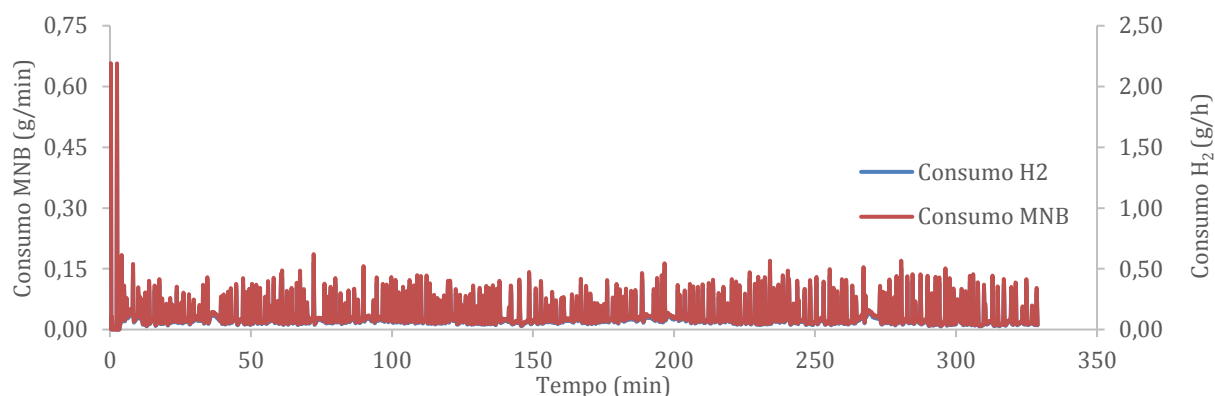
Série B

Figura A.3- Consumo de H_2 e MNB ao longo do ensaio contínuo da série B¹⁶.

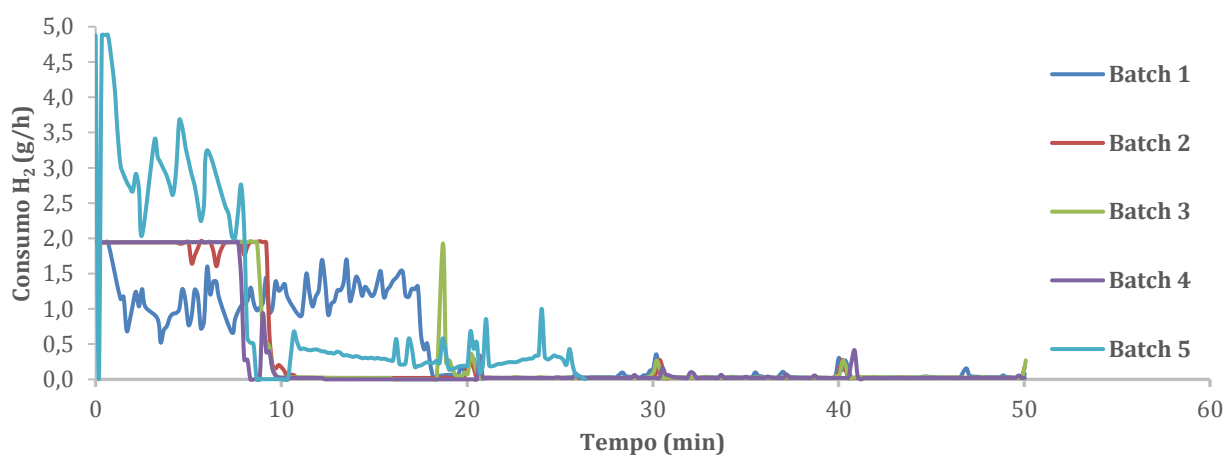


Figura A.4- Consumo de H_2 ao longo dos ensaios catalíticos em batch da série B¹⁶.

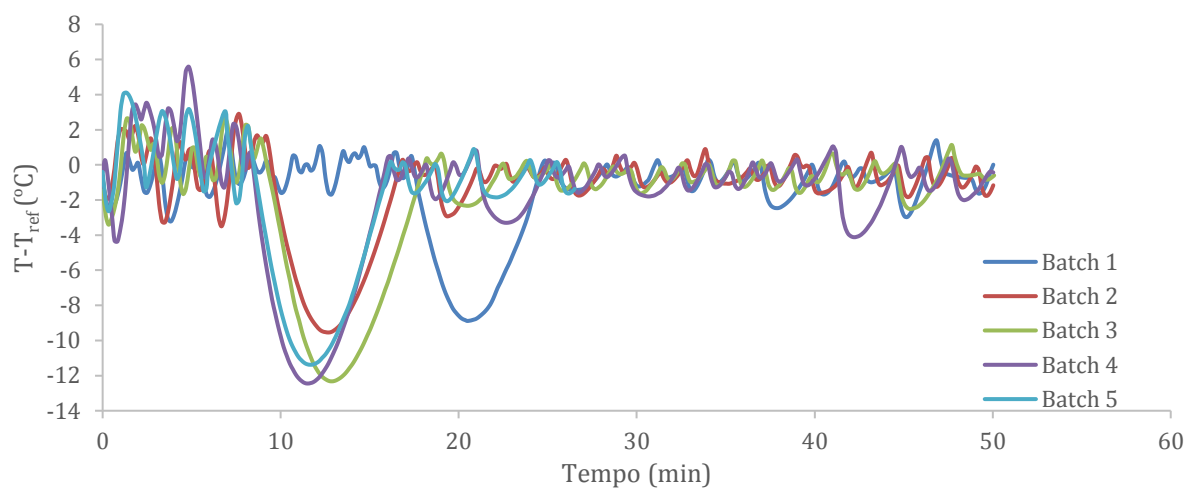


Figura A.5- Variação da Temperatura ao longos dos ensaios catalíticos em batch da série B.

¹⁶ Valores multiplicados por uma constante por motivos de confidencialidade

Série C

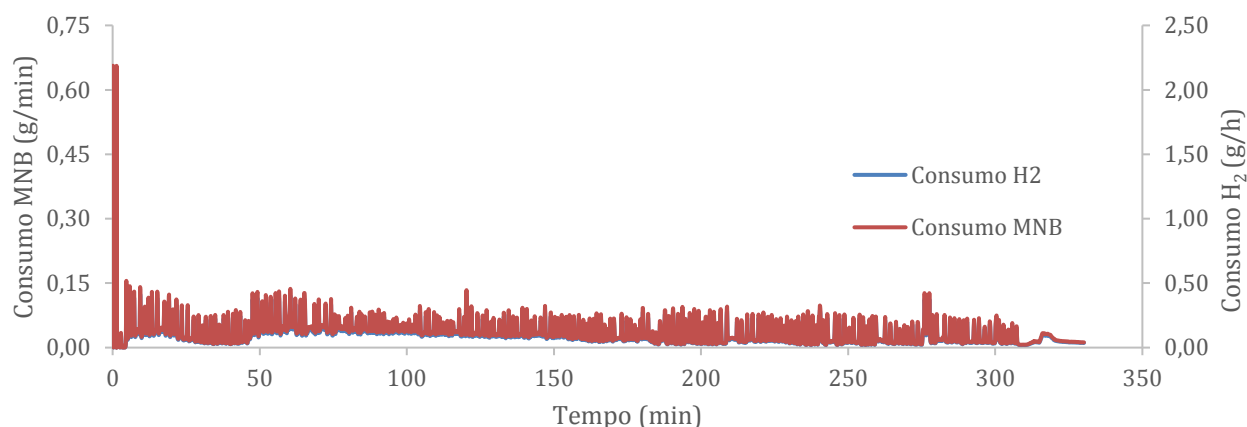


Figura A.6- Consumo de H_2 e MNB ao longo do ensaio contínuo da série C¹⁷.

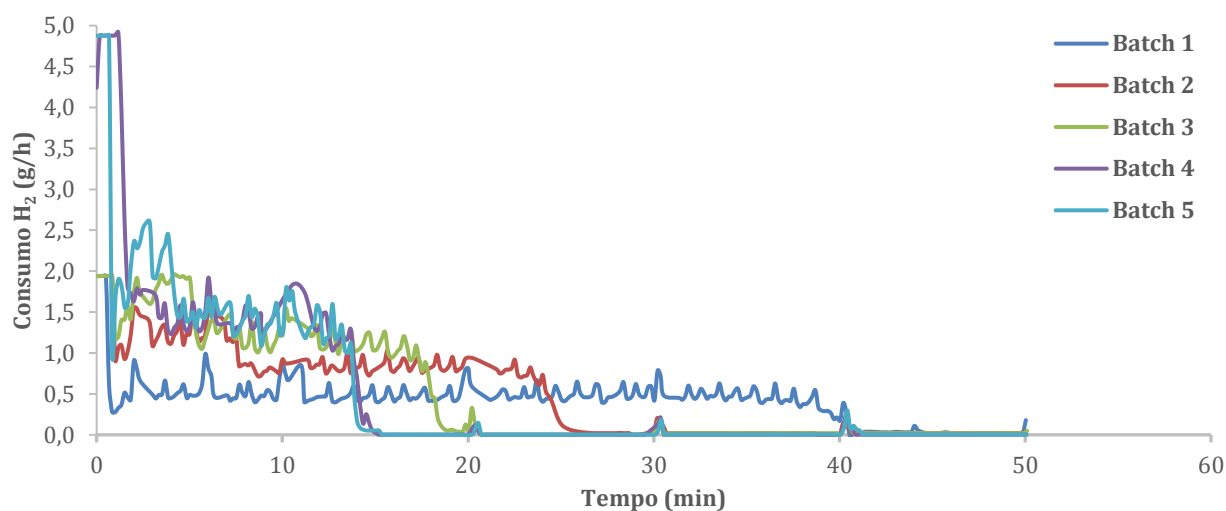


Figura A.7- Consumo de H_2 ao longo dos ensaios catalíticos em batch da série C¹⁷.

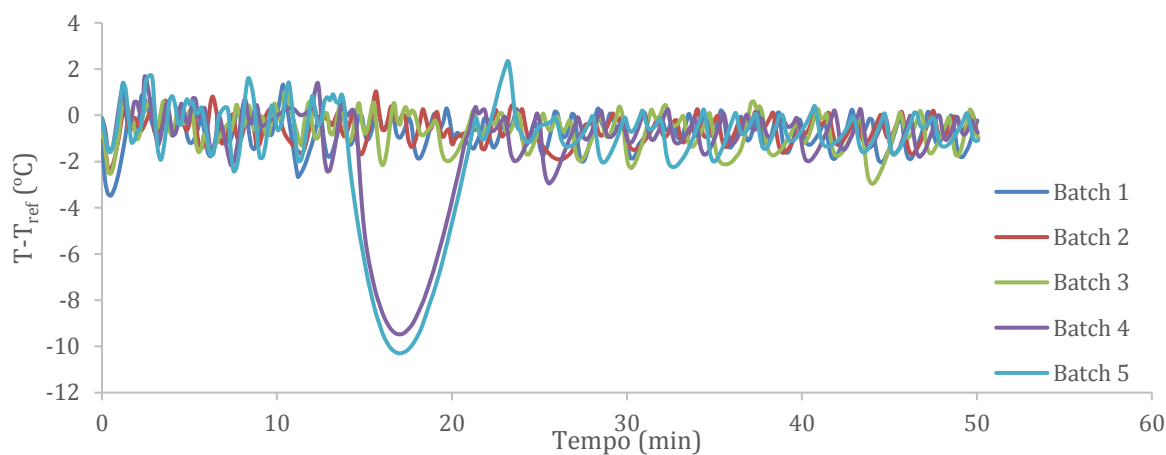


Figura A.8- Variação da Temperatura ao longos dos ensaios catalíticos em batch da série C.

¹⁷ Valores multiplicados por uma constante por motivos de confidencialidade

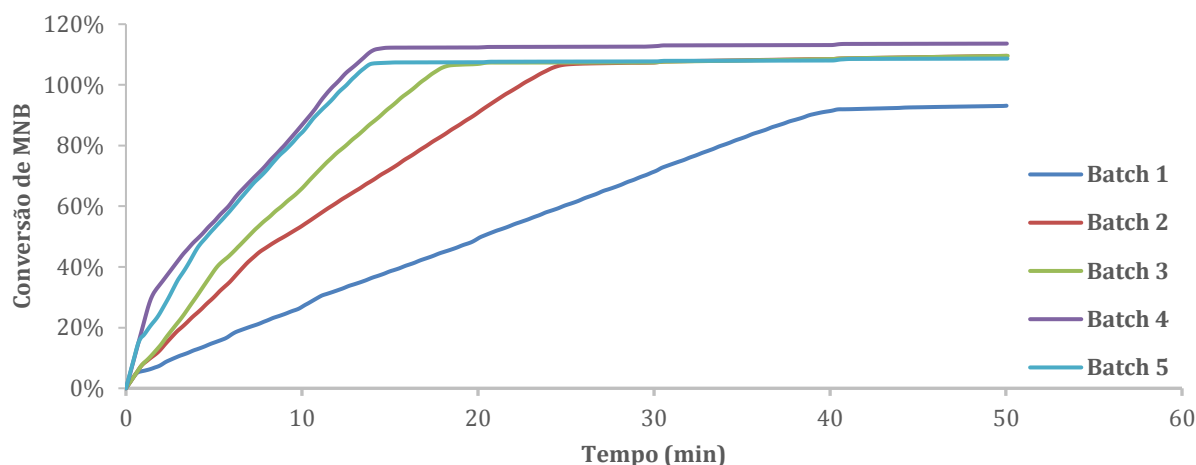


Figura A.9- Conversão analítica de MNB durante a série C.

Série D

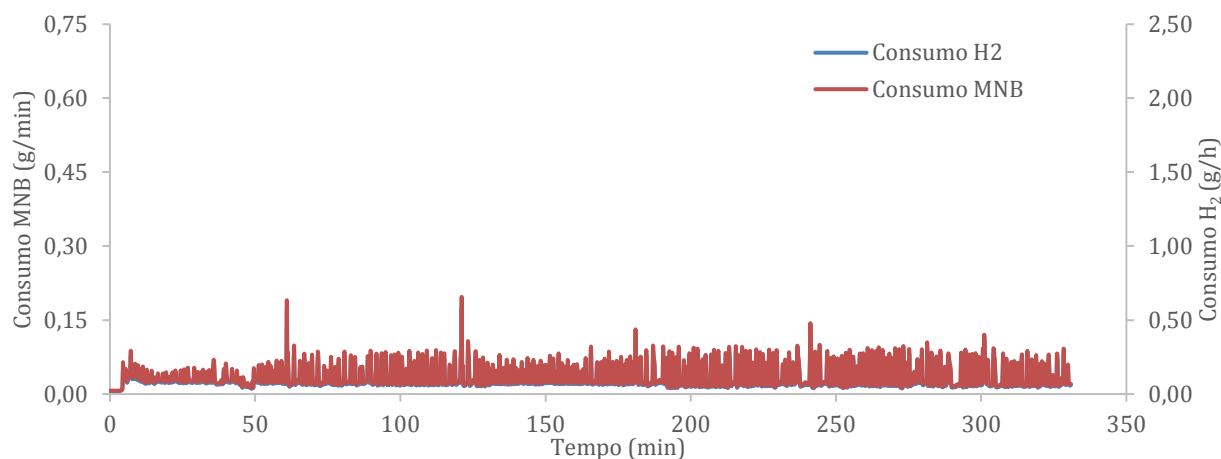


Figura A.10- Consumo de H₂ e MNB ao longo do ensaio contínuo da série D¹⁸.

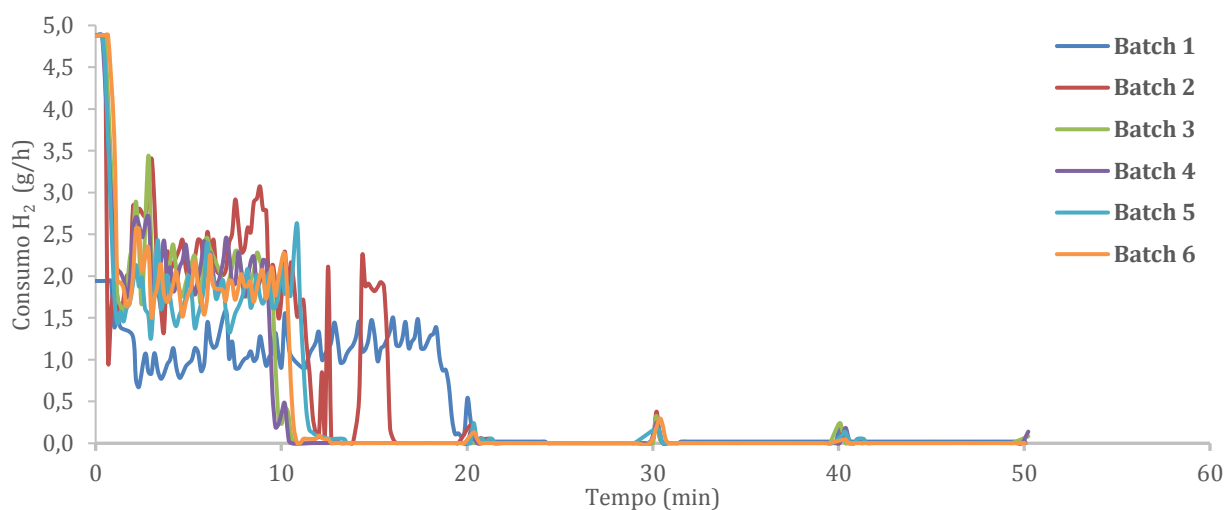


Figura A.11- Consumo de H₂ ao longo dos ensaios catalíticos em *batch* da série D¹⁸.

¹⁸ Valores multiplicados por uma constante por motivos de confidencialidade

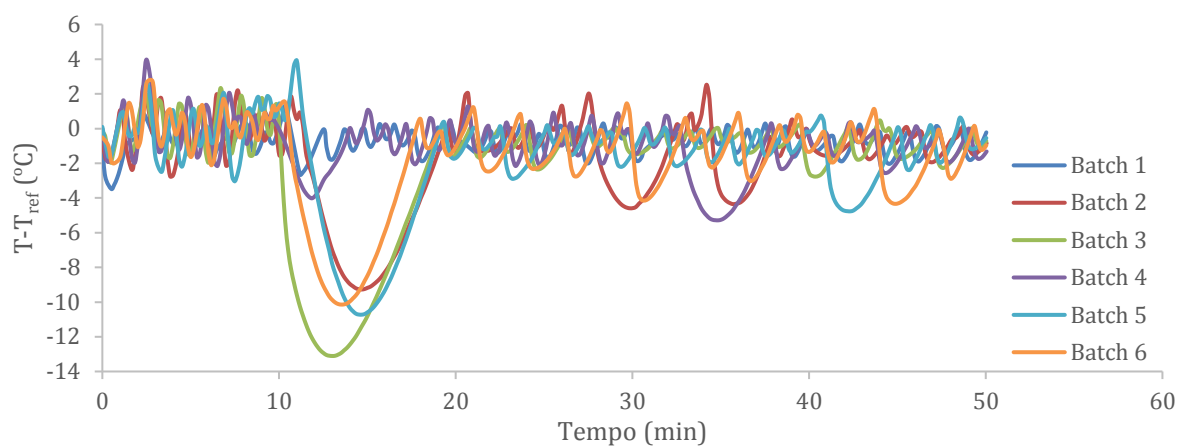


Figura A.12- Variação da Temperatura ao longos dos ensaios catalíticos em *batch* da série D.

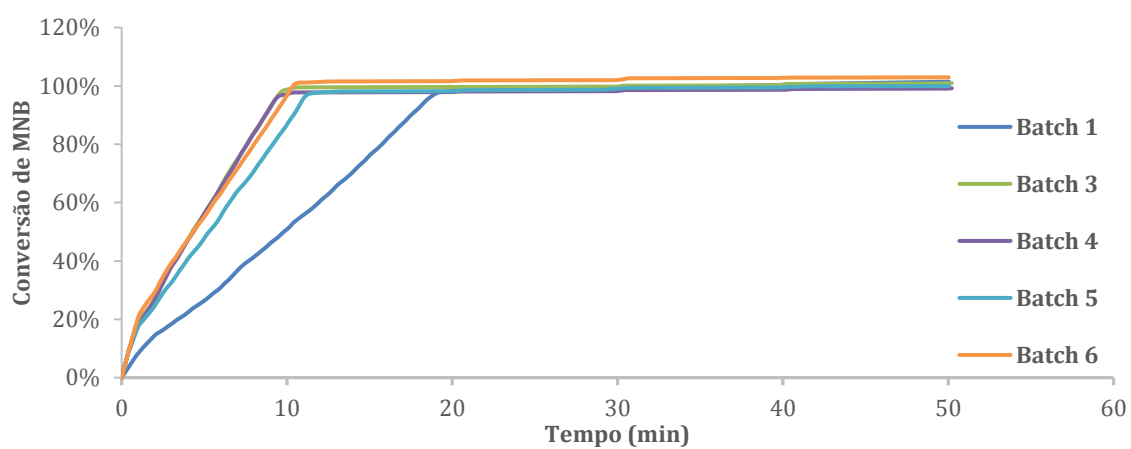
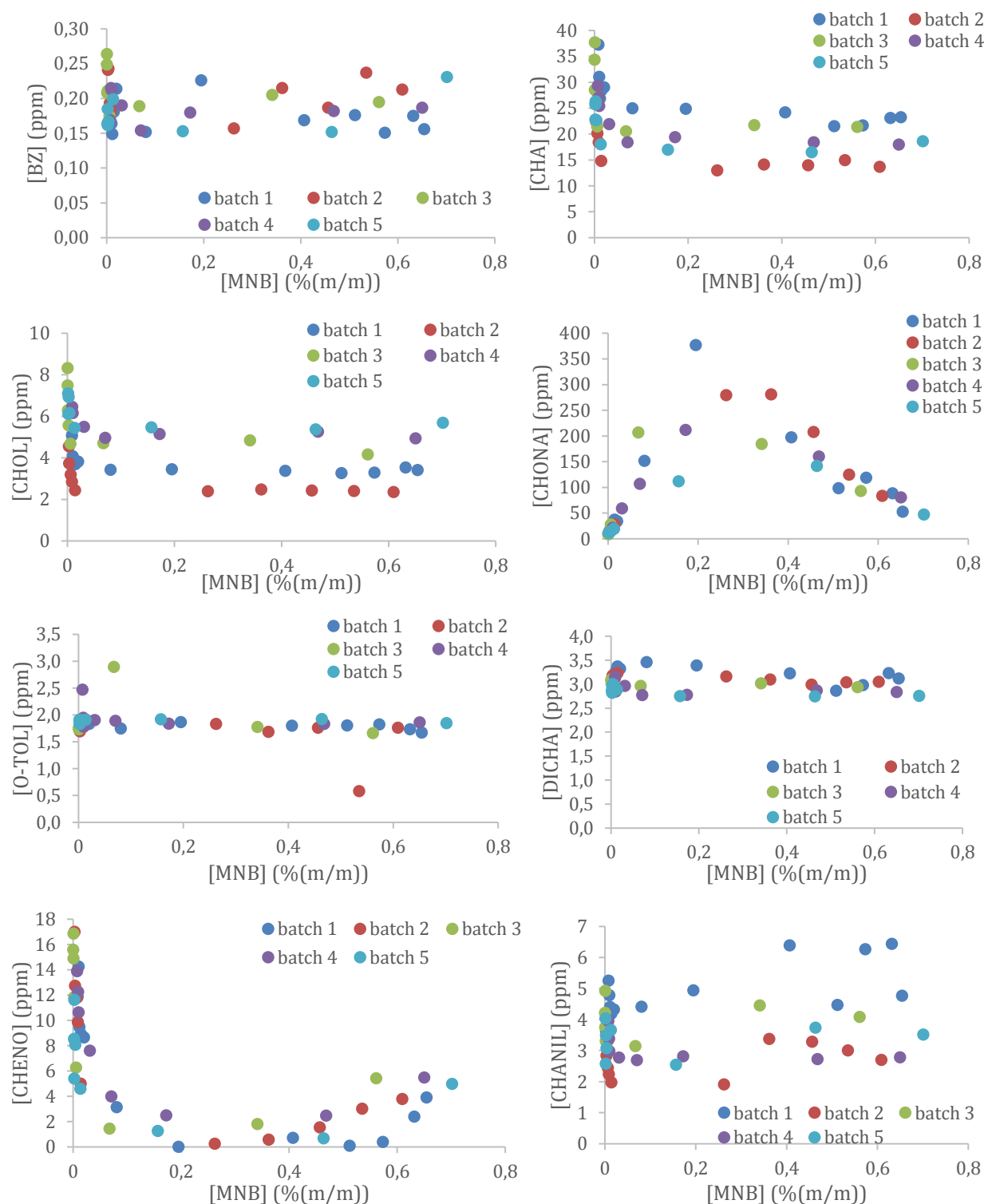


Figura A.13- Conversão analítica de MNB durante a série D.

B - Perfis de concentração

Série A – Perfis de concentração de secundários em função da [MNB]



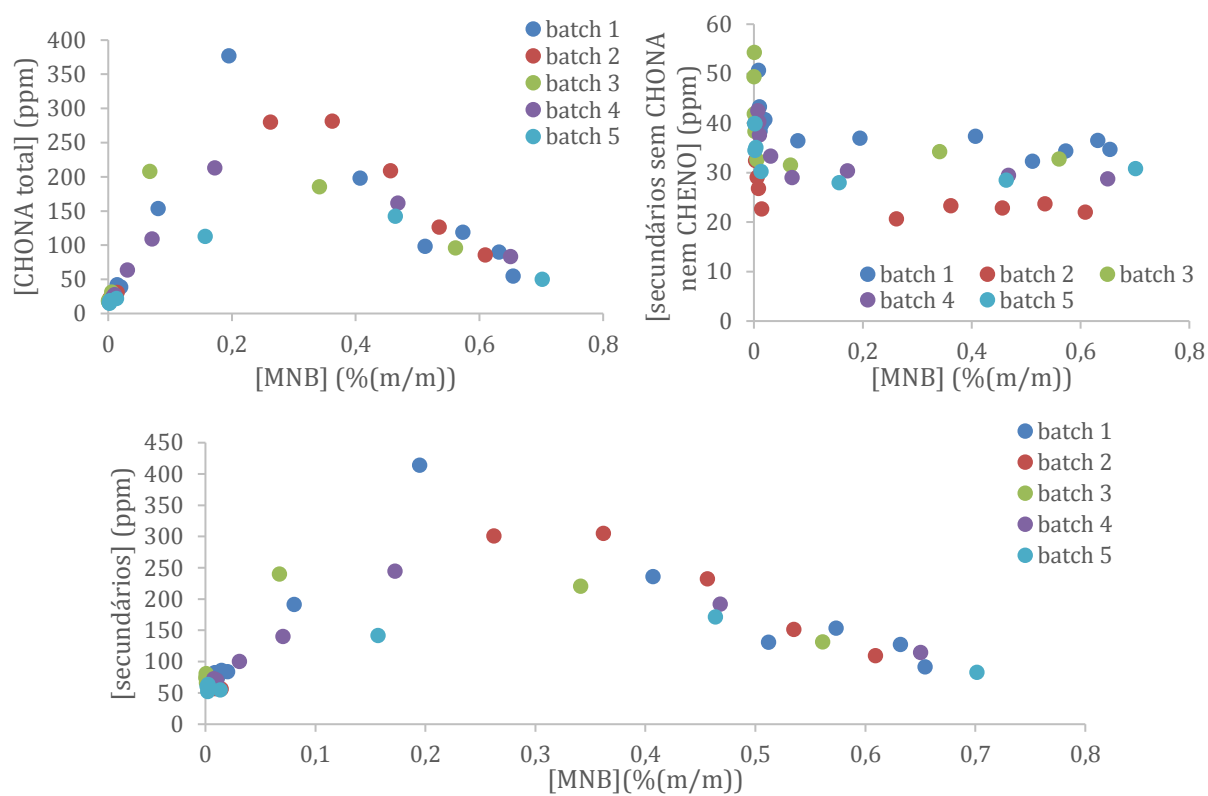
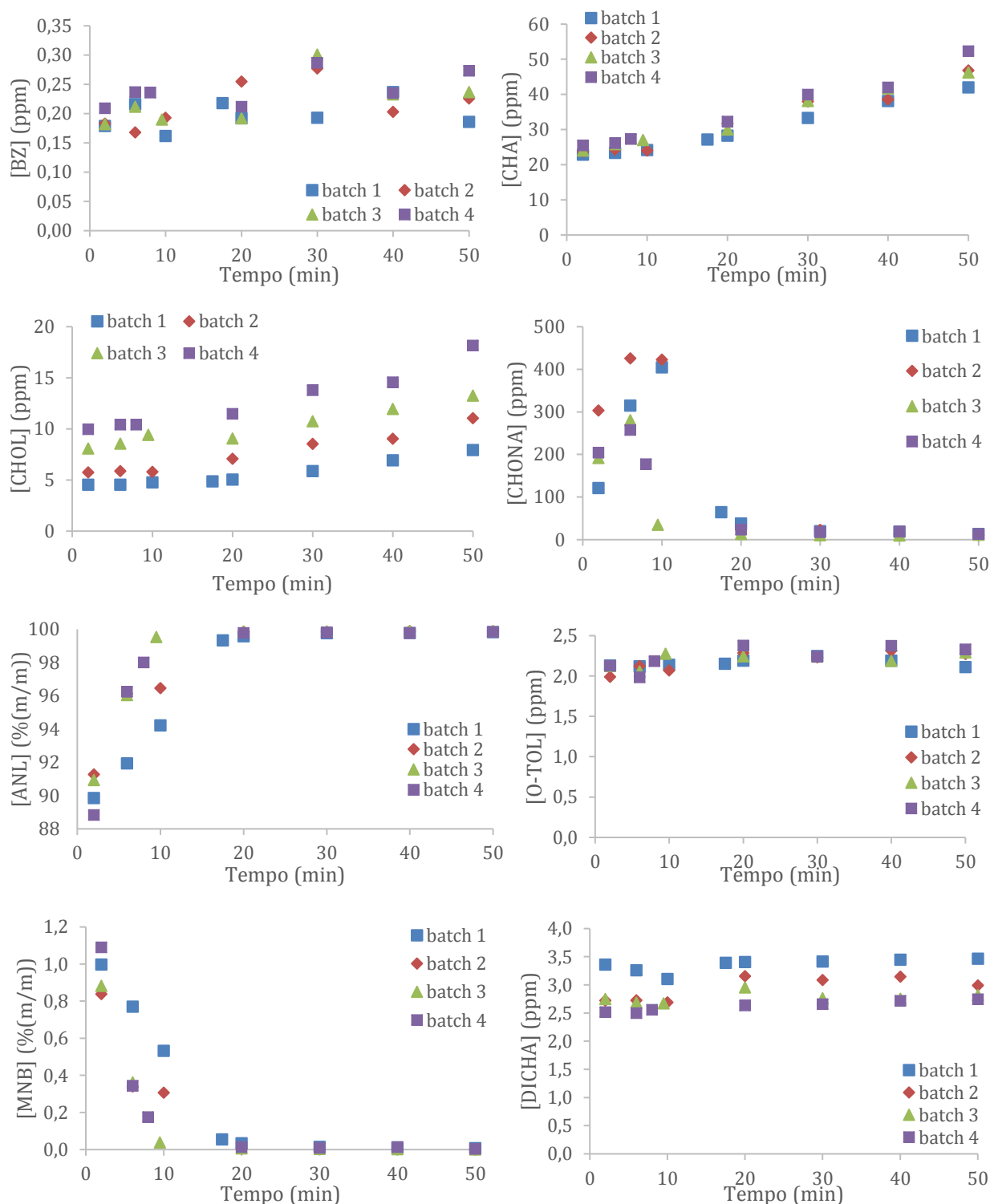


Figura B.1- Perfis de concentração de secundários em função da [MNB] na série A¹⁹.

¹⁹ Valores multiplicados por uma constante por motivos de confidencialidade

Série B – Perfis de concentração ao longo do tempo



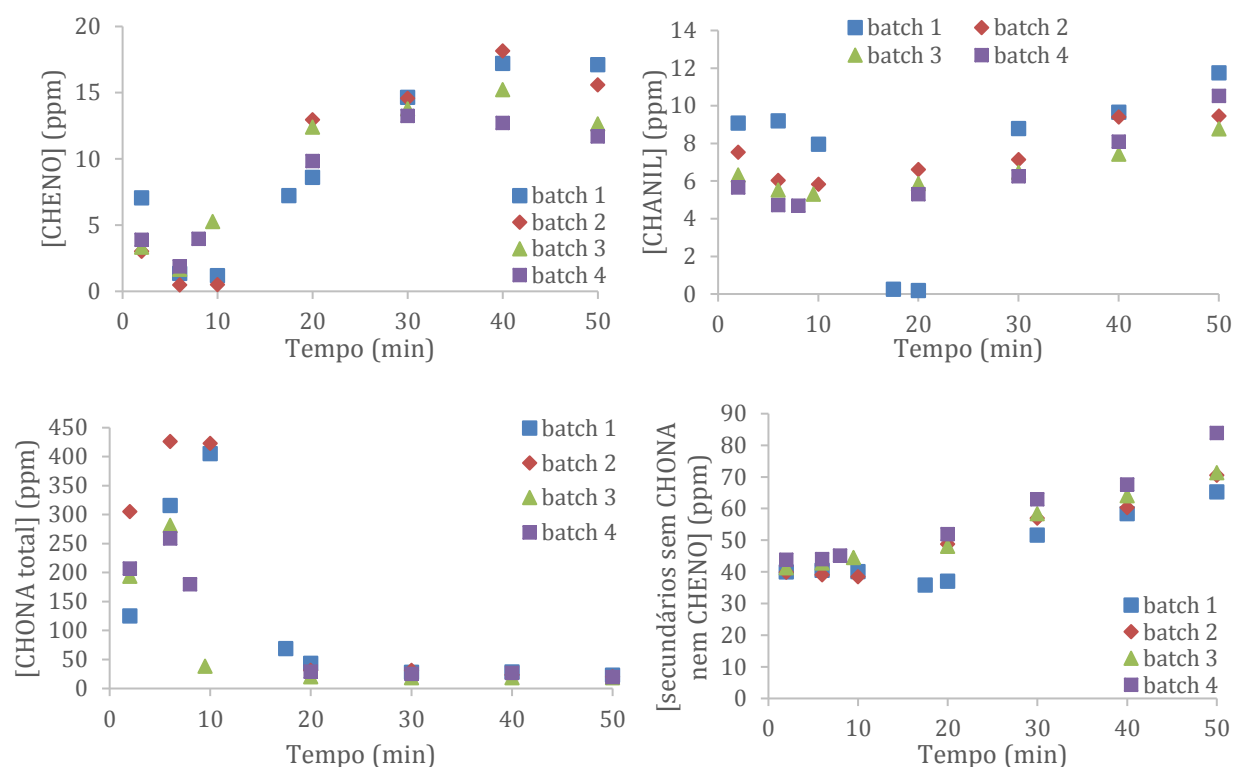
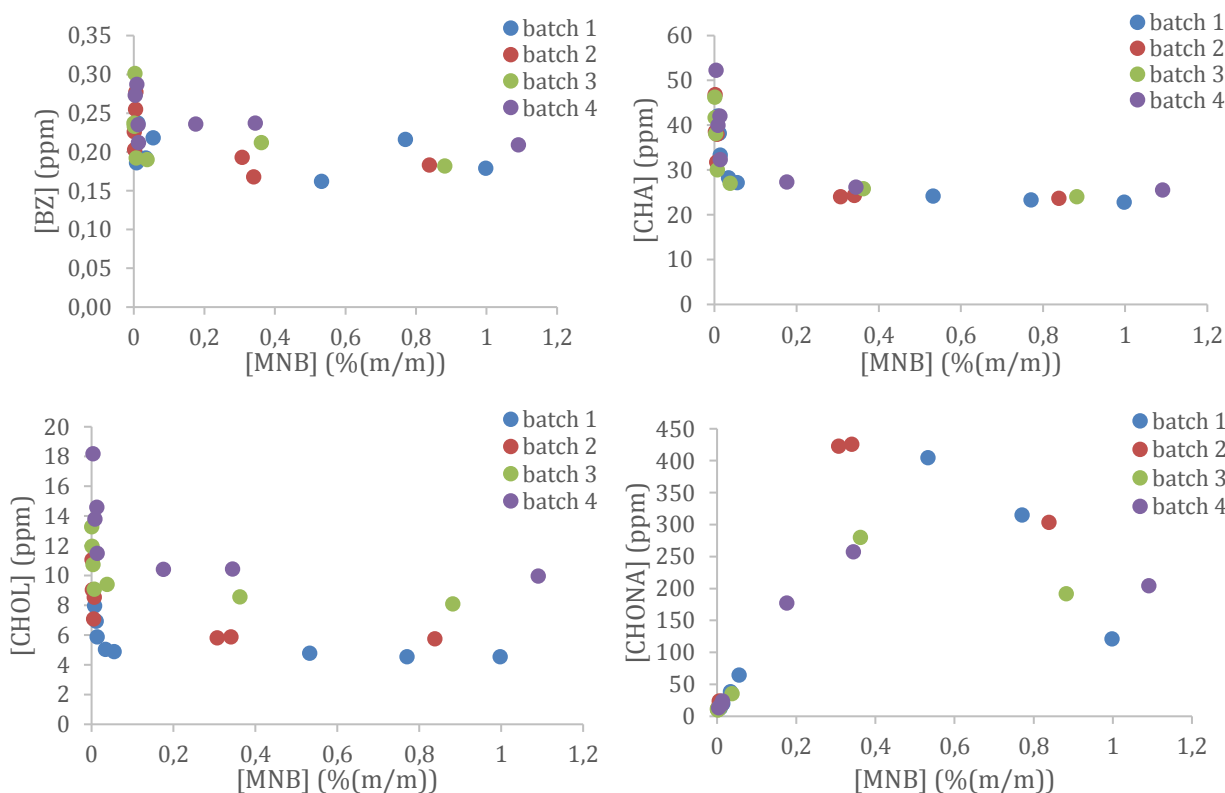


Figura B.2- Perfis de concentração dos compostos ao longo dos ensaios em *batch* da série B²⁰.

Série B – Perfis de concentração de secundários em função da [MNB]



²⁰ Valores multiplicados por uma constante por motivos de confidencialidade

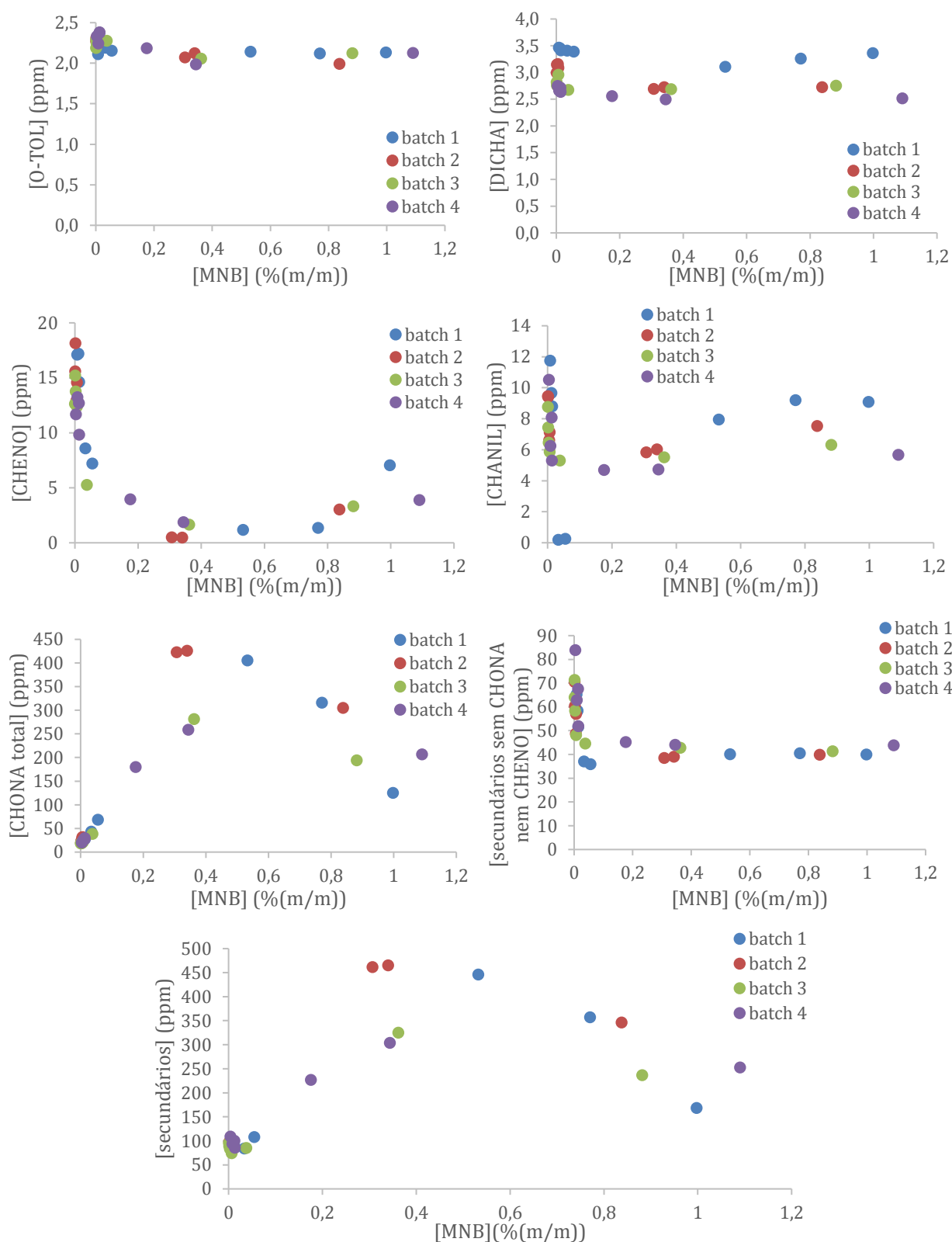
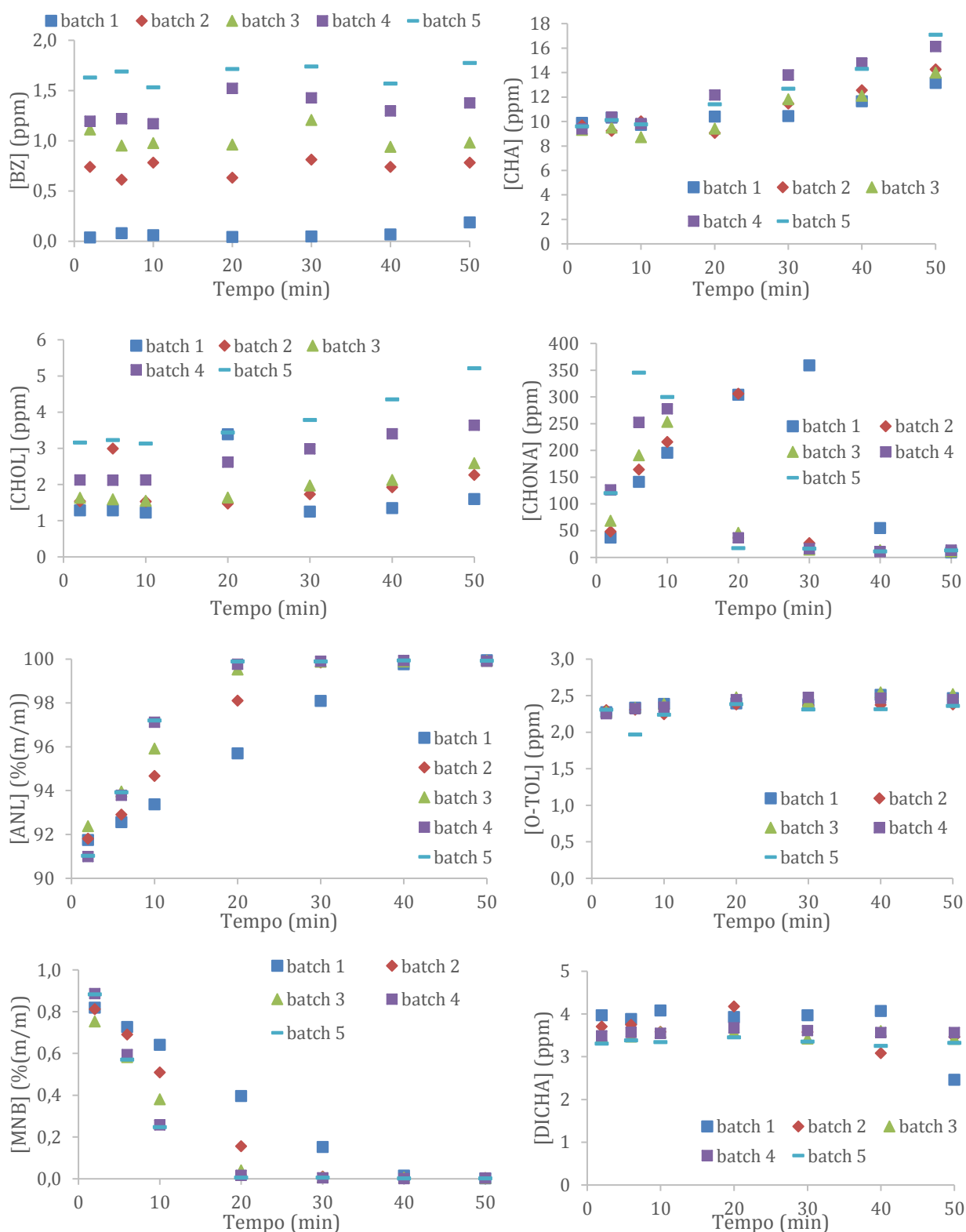


Figura B.3- Perfis de concentração de secundários em função da [MNB] na série B²¹.

²¹ Valores multiplicados por uma constante por motivos de confidencialidade

Série C – Perfis de concentração ao longo do tempo



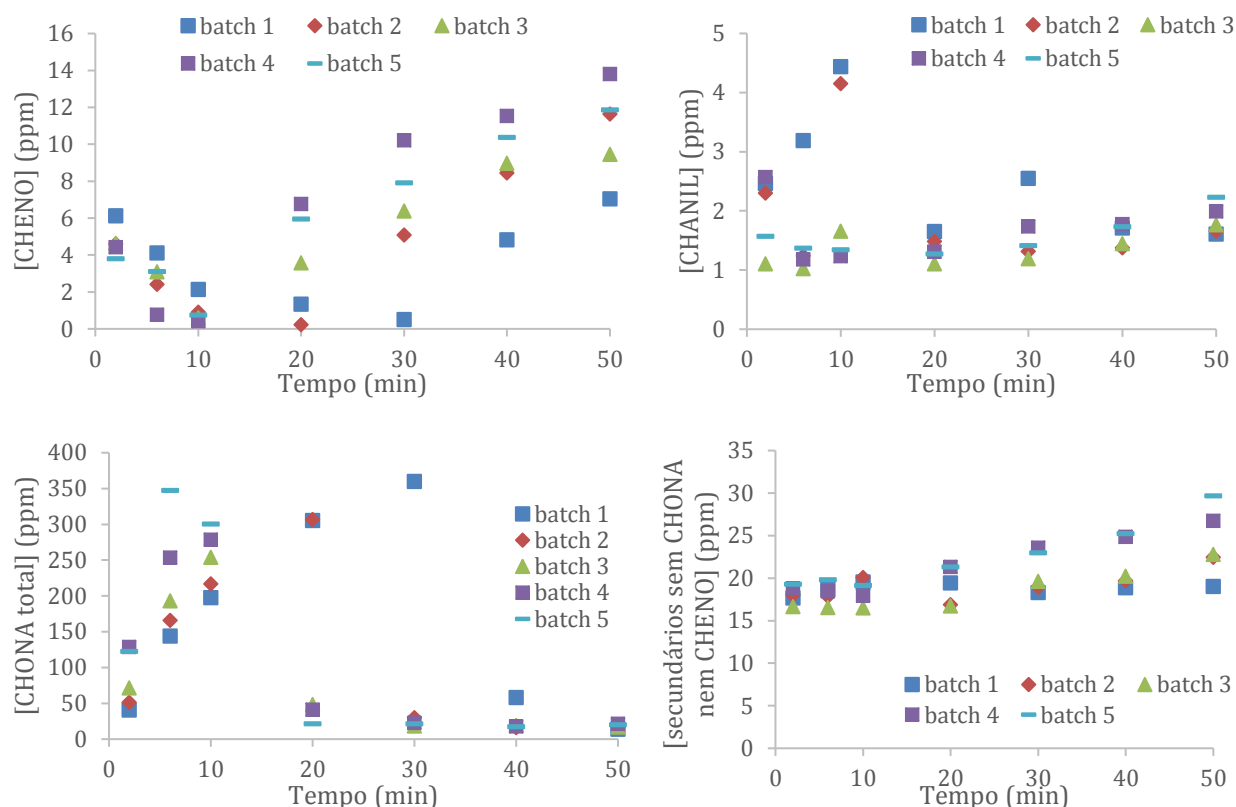
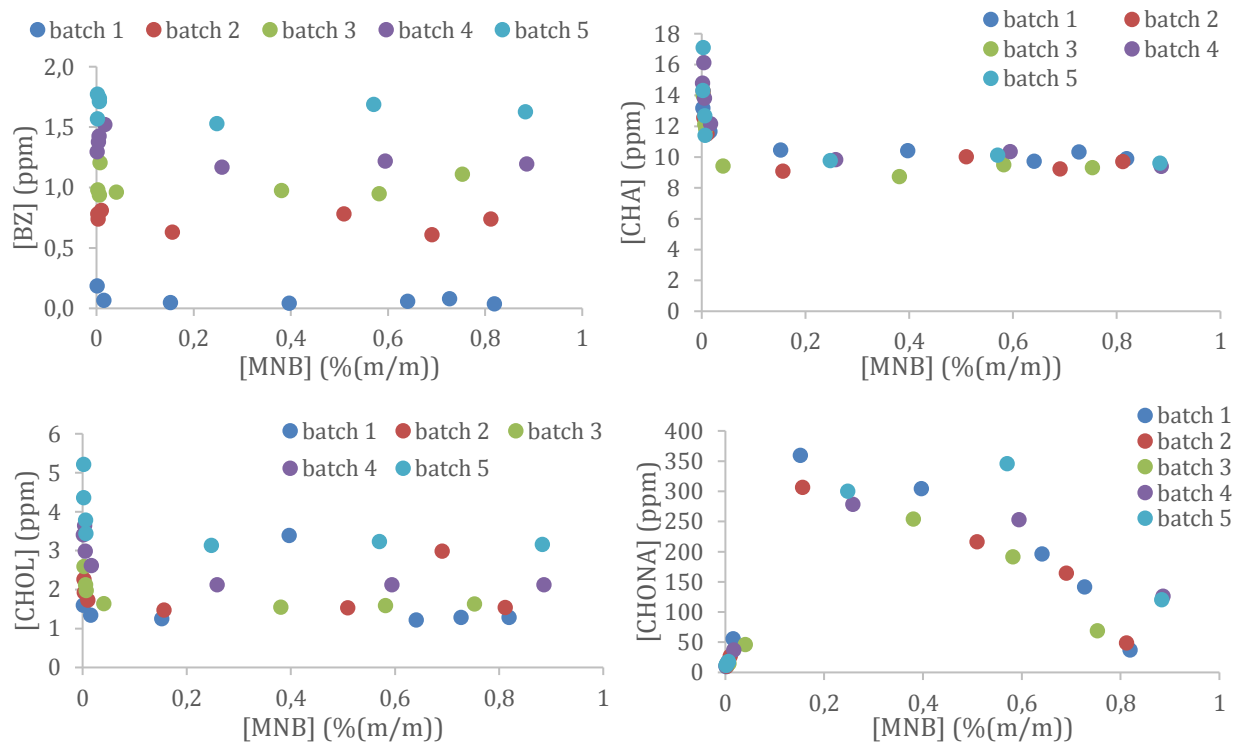


Figura B.4- Perfis de concentração dos compostos ao longo dos ensaios em *batch* da série C²².

Série C – Perfis de concentração de secundários em função da [MNB].



²² Valores multiplicados por uma constante por motivos de confidencialidade

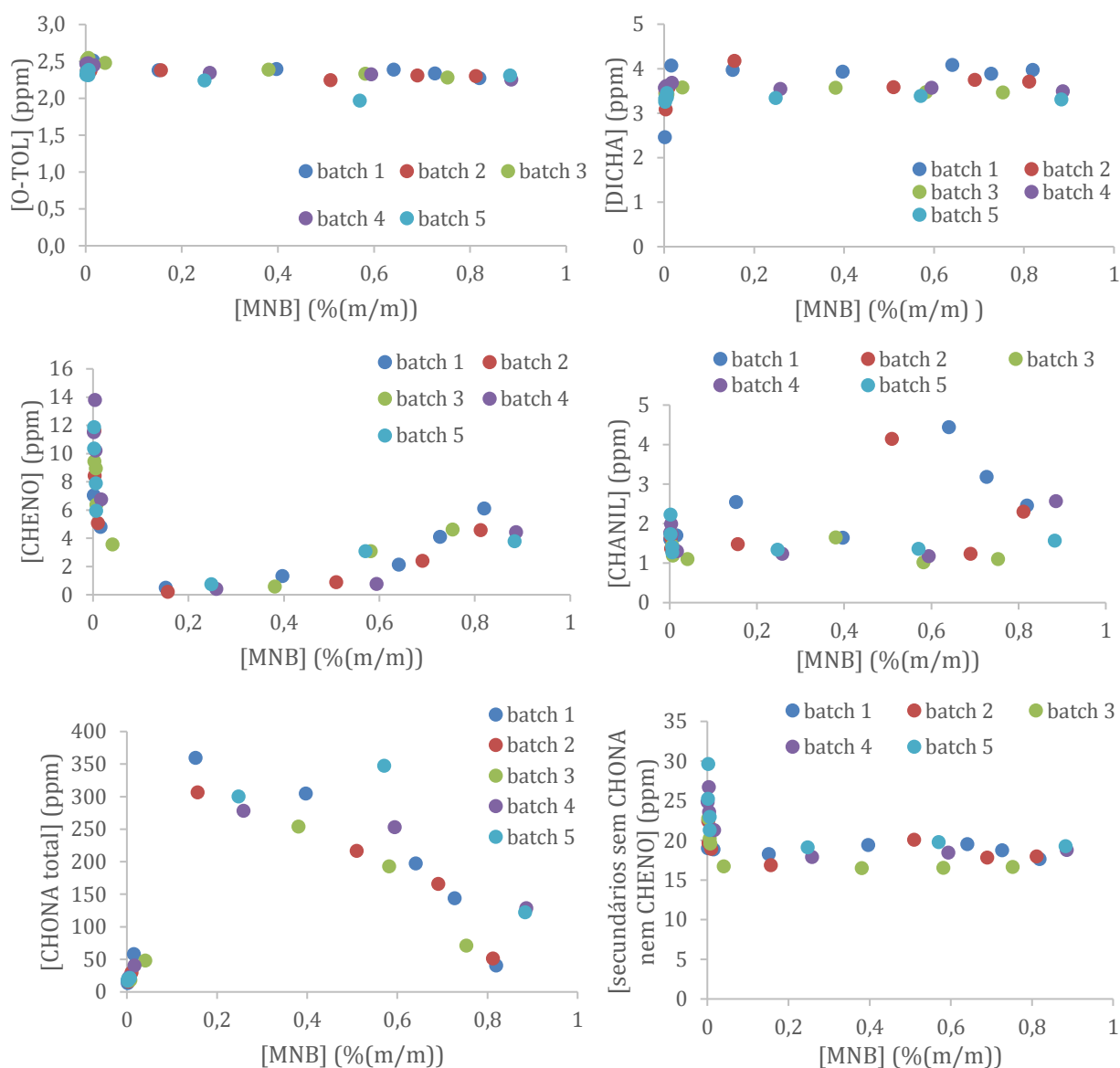


Figura B.5- Perfis de concentração de secundários em função da [MNB] na série C²³.

²³ Valores multiplicados por uma constante por motivos de confidencialidade

Série C – Concentração de MNB analítica vs experimental

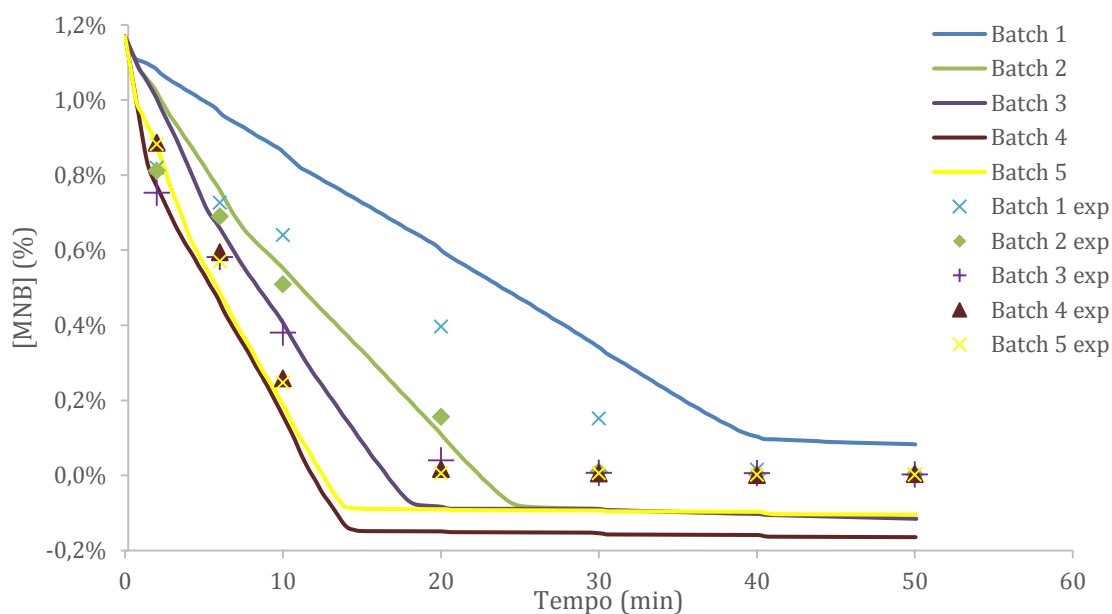
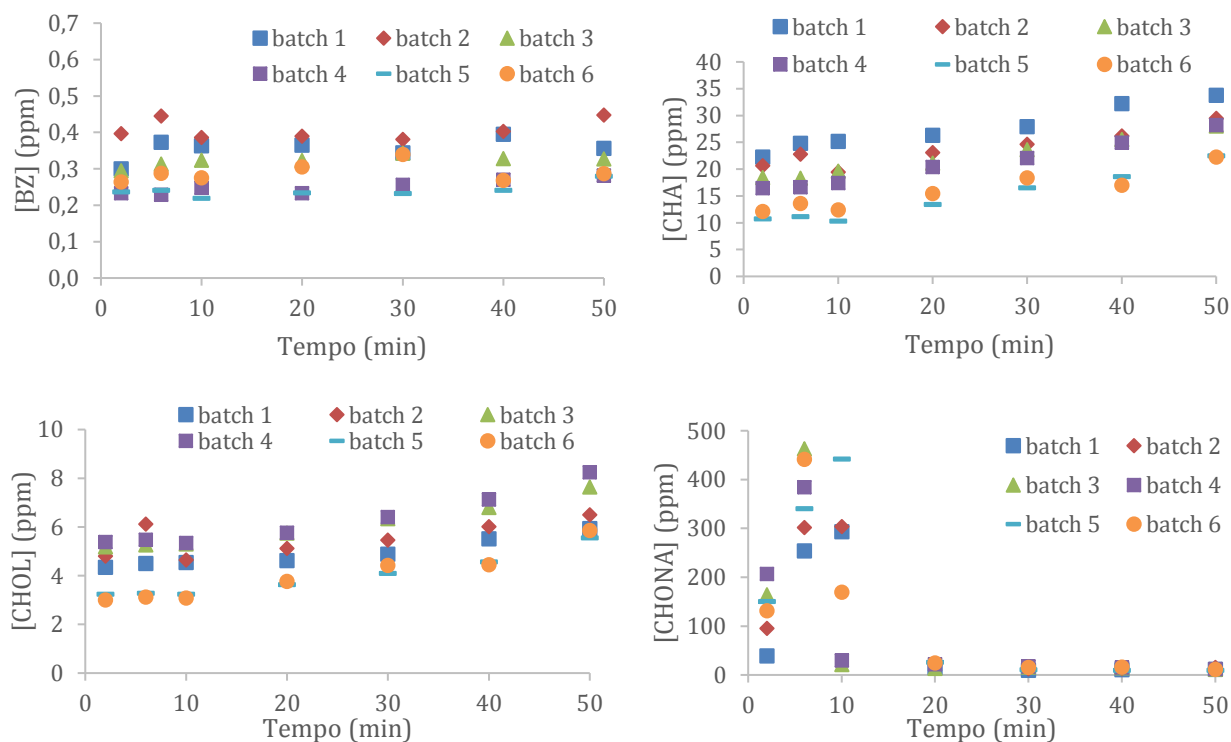


Figura B.6- Comparação entre as concentrações de MNB na mistura reacional calculada (com base no consumo de H_2) e experimental (obtida por GC) para a série C²⁴.

Série D – Perfis de concentração ao longo do tempo



²⁴ Valores multiplicados por uma constante por motivos de confidencialidade

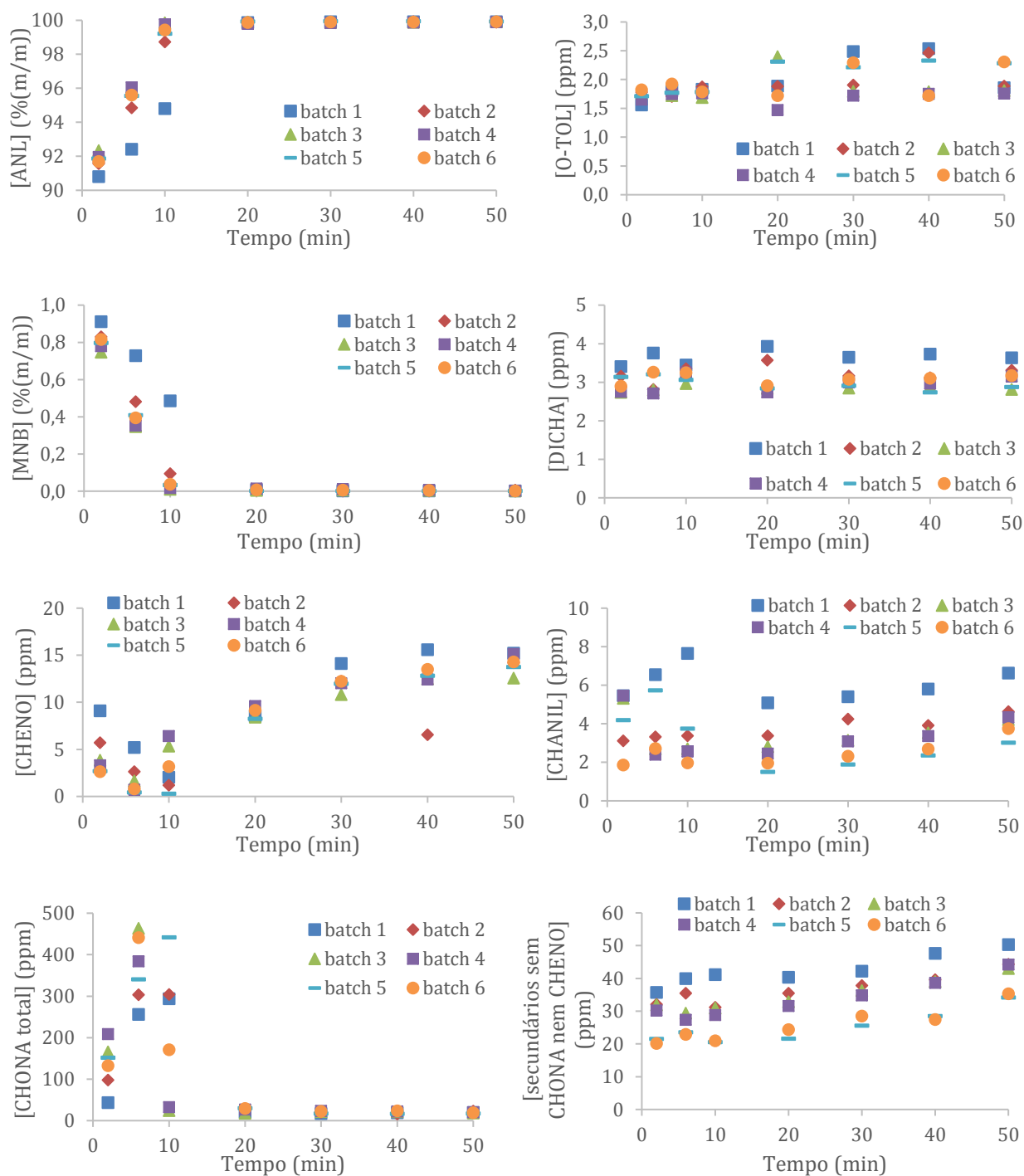
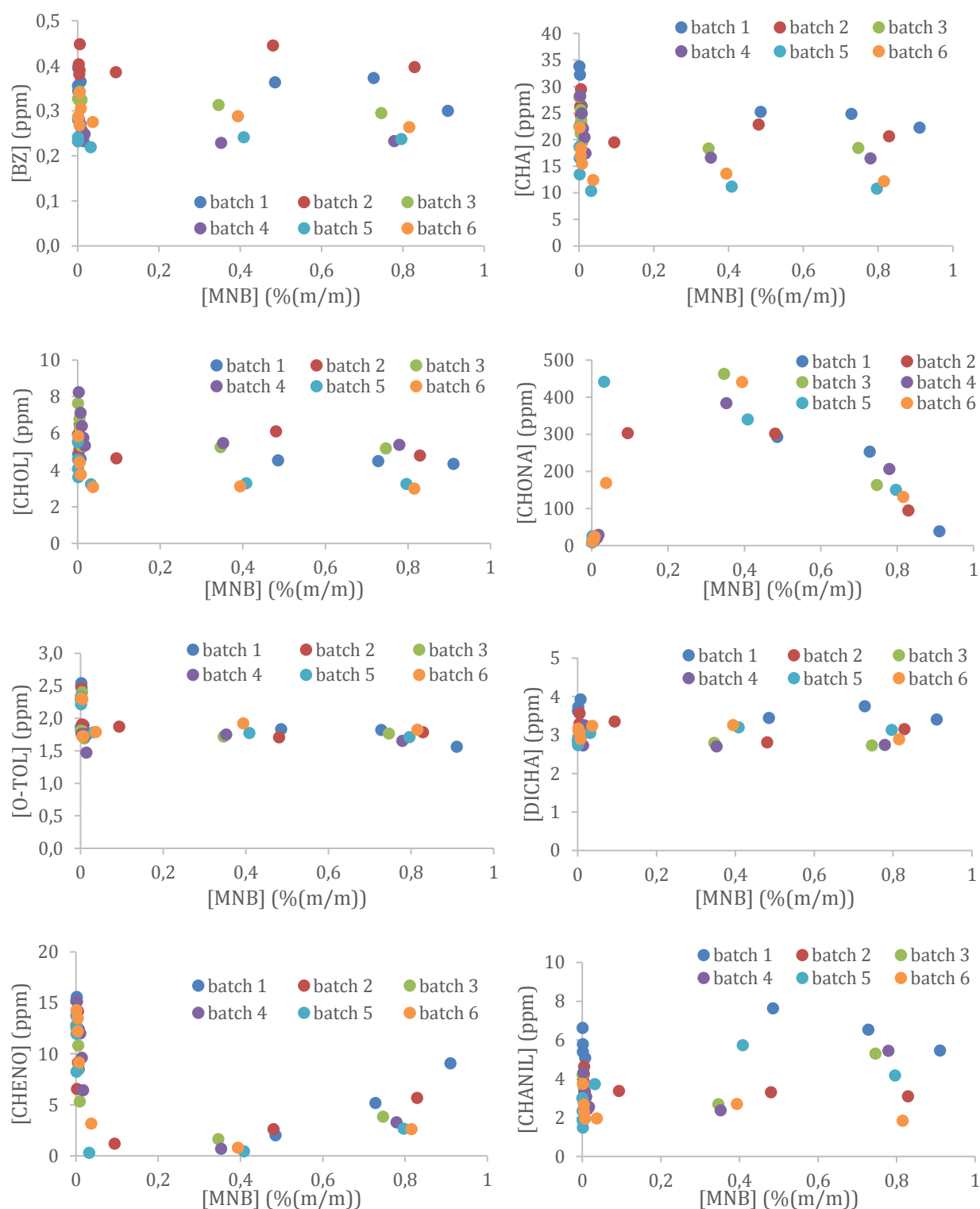


Figura B.7- Perfis de concentração dos compostos ao longo dos ensaios em *batch* da série D²⁵.

²⁵ Valores multiplicados por uma constante por motivos de confidencialidade

Série D – Perfis de concentração de secundários em função da [MNB].



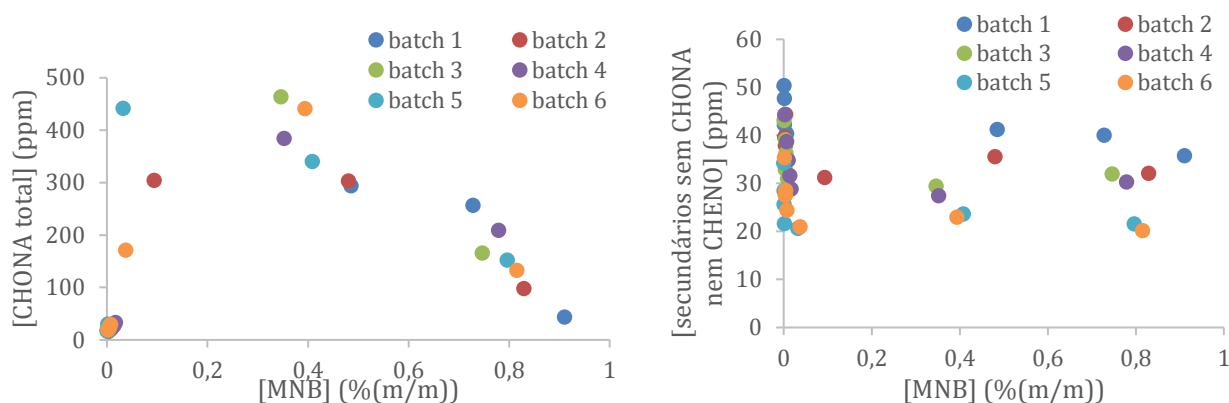


Figura B.8- Perfis de concentração de secundários em função da [MNB] na série D²⁶.

Série D – Concentração de MNB analítica vs experimental

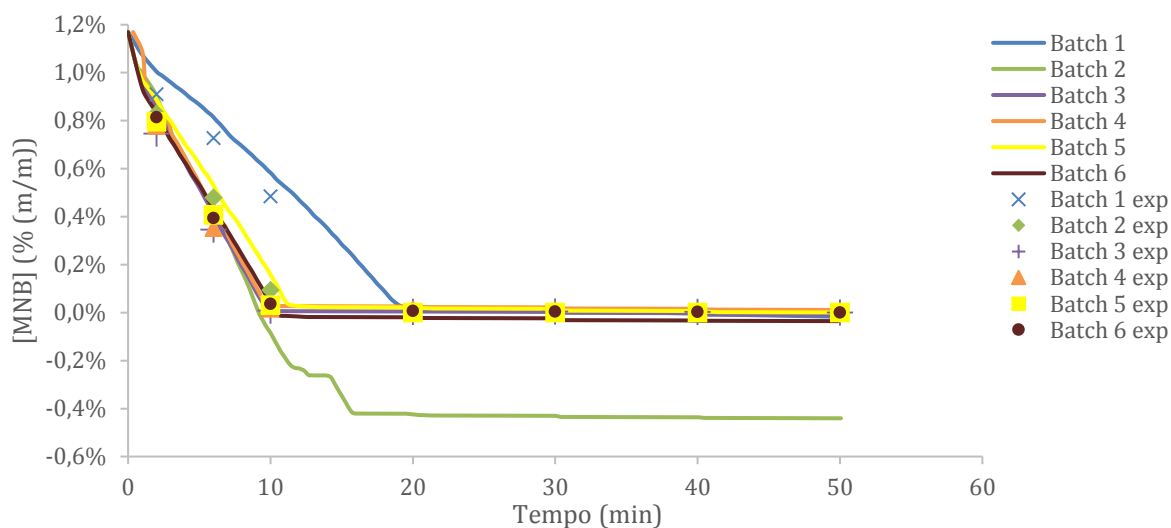
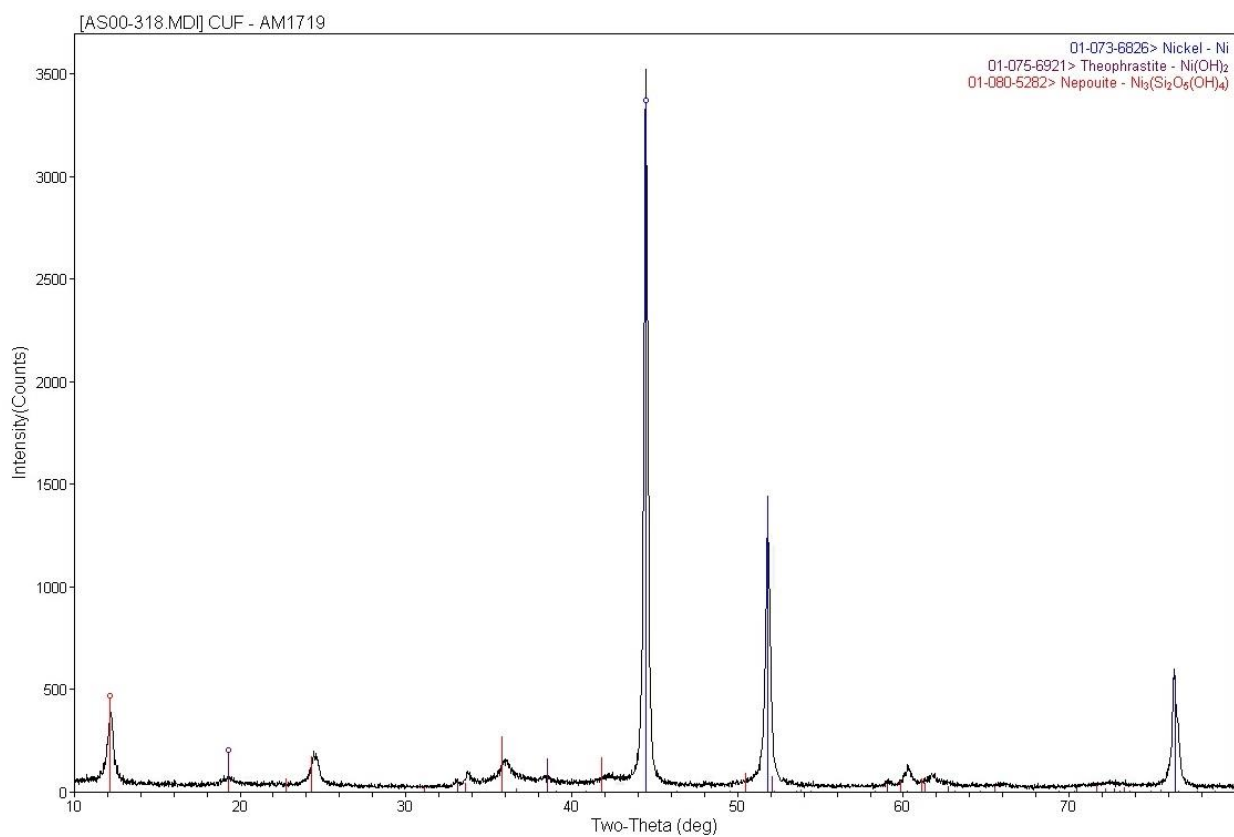
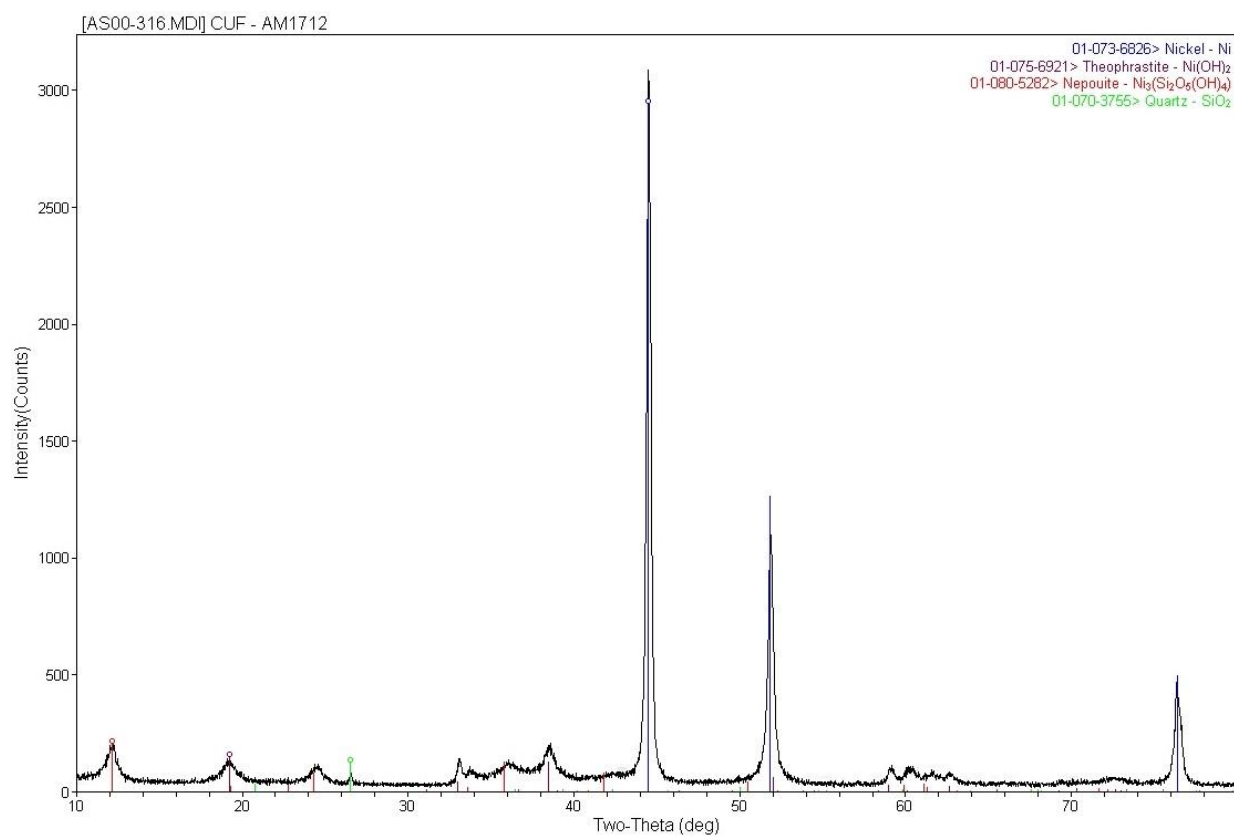
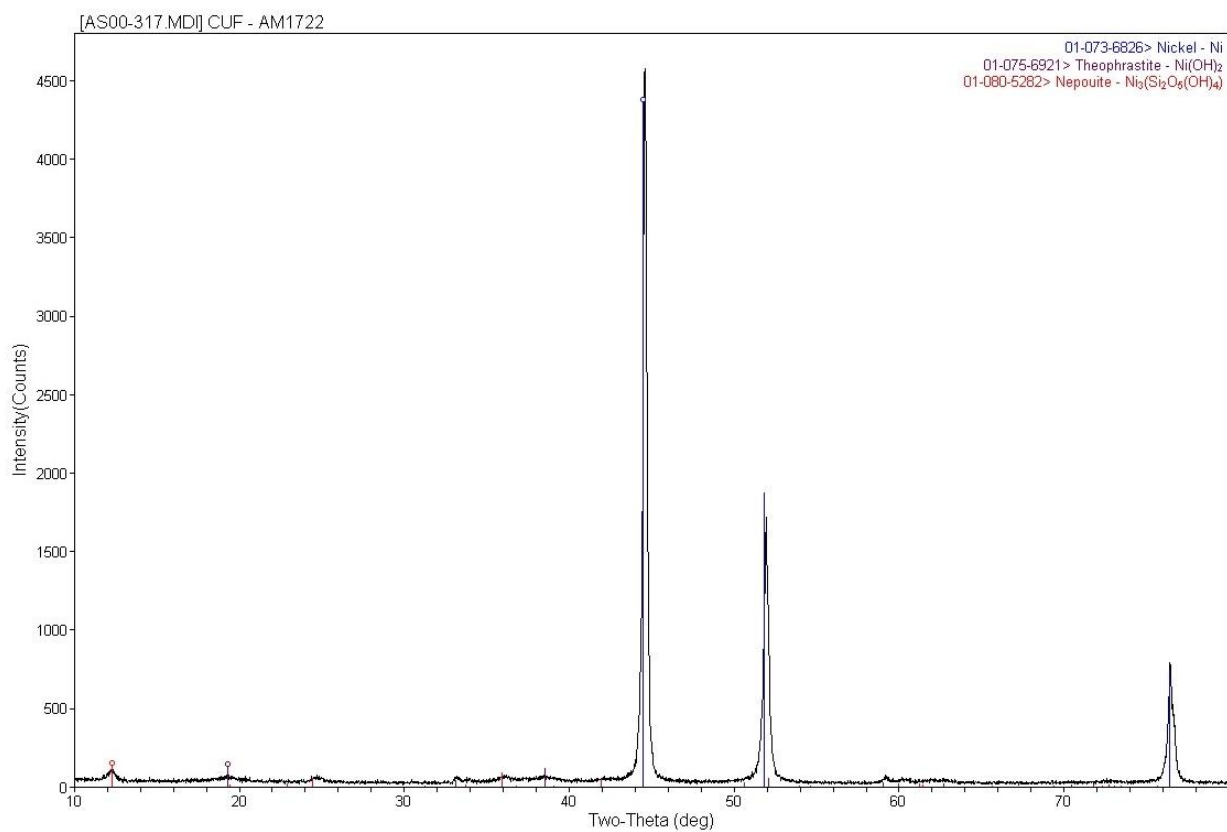
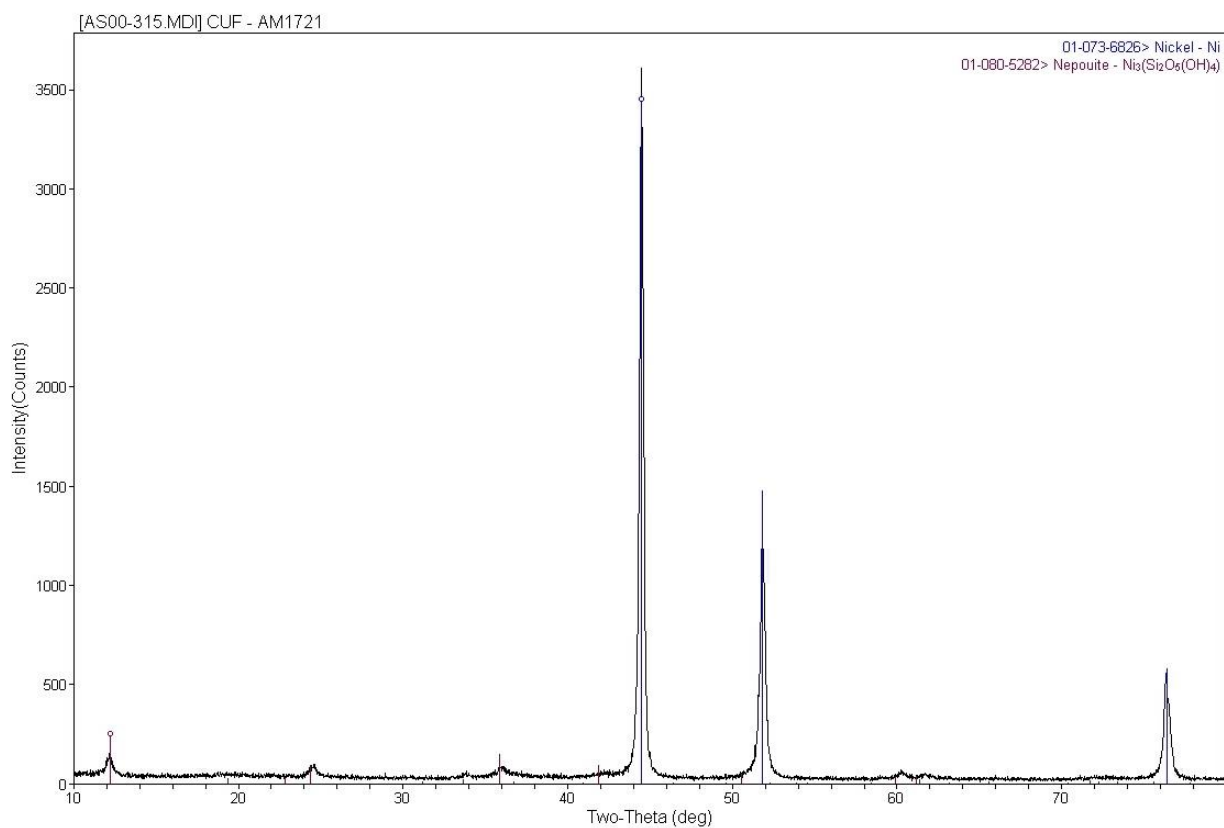


Figura B.9- Comparação entre as concentrações de MNB na mistura reacional calculada (com base no consumo de H₂) e experimental (obtida por GC) para a série D²⁶.

²⁶ Valores multiplicados por uma constante por motivos de confidencialidade

C - Difractogramas de XRD





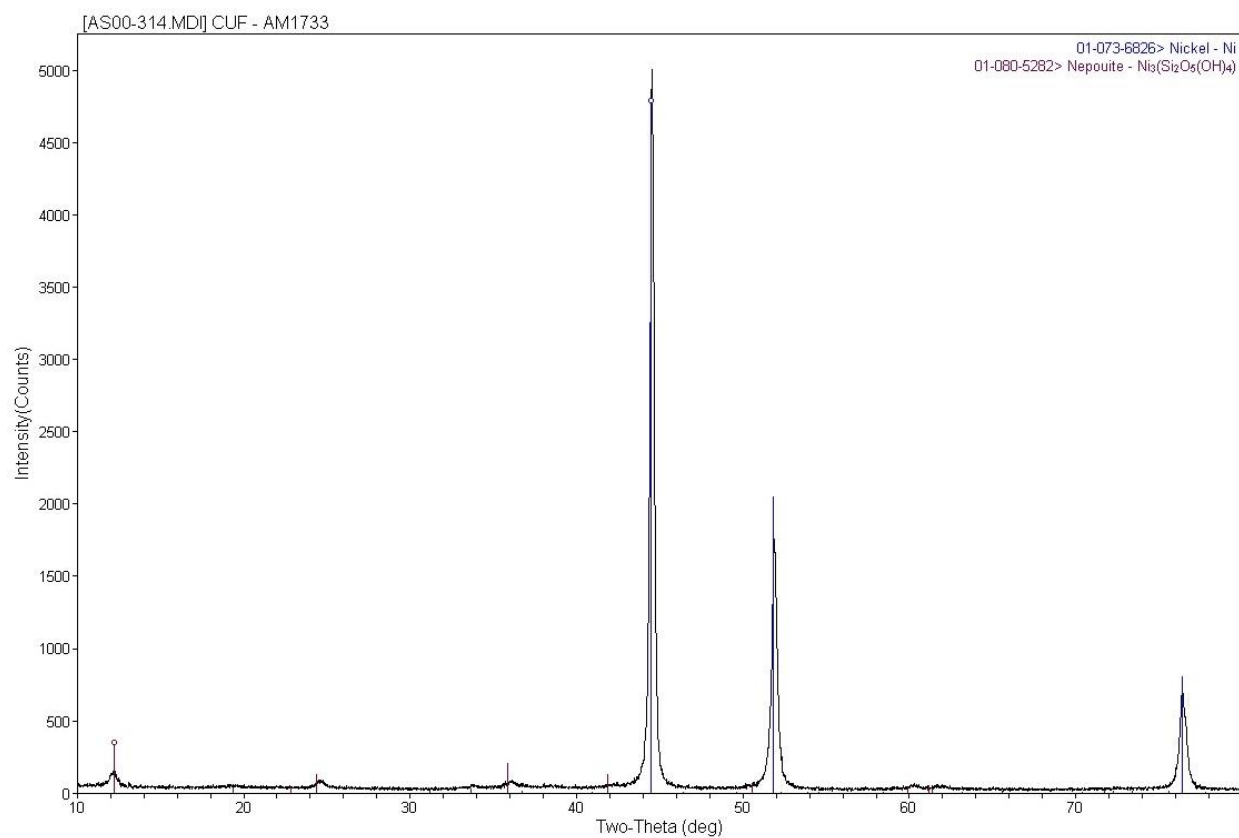


Figura C.1- Difractogramas de XRD das amostras de catalisador.