

AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE CATALISADORES INDUSTRIAIS

MARCELO VILAR PARENTE

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

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Avaliação do Desempenho de Catalisadores Industriais

Dissertação de Mestrado

de

Marcelo Vilar Parente

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

Bondalti Chemicals, S.A.



Orientador na FEUP: **Prof. Luís Miguel Madeira**

Orientador na Bondalti Chemicals: **Dr. Paulo Araújo**



Departamento de Engenharia Química

outubro de 2020

Agradecimentos

Em primeiro lugar agradeço à Bondalti Chemicals S.A., pelo reconhecimento para a realização deste trabalho e pela disponibilização de todo o equipamento laboratorial necessário para que a realização desta dissertação fosse possível.

Pessoalmente, tenho a agradecer a várias pessoas que contribuíram para a realização e escrita deste trabalho:

Os meus agradecimentos ao Eng. Paulo Araújo e ao Eng. Rui Andrade pela orientação e todo o conhecimento transmitido. Um agradecimento especial ao Eng. Alejandro Ribeiro por todo o acompanhamento e auxílio na realização dos testes e análises laboratoriais.

Um obrigado à Eng. Susana, à Eng. Dulce e à Eng. Filipa, pelo à vontade transmitido e por toda a disponibilidade de ajuda; infelizmente a pandemia não permitiu haver um maior convívio.

Ao meu orientador académico, Professor Luís Miguel Madeira, agradeço todo o apoio e preocupação prestados para que esta dissertação fosse realizada e ainda pela aprendizagem proporcionada.

A todos os professores da FEUP que contribuíram para o desenvolvimento do meu conhecimento e raciocínio “à engenheiro”, em especial ao Eng. Luís Carlos e ao professor Fernando Martins.

Aos meus amigos de curso por todos os momentos de convívio e descontração.

Um agradecimento especial à Bia, por ser a minha companheira, por todo o apoio, motivação e disponibilidade para me acompanhar nos momentos de maior desespero vividos durante estes 5 anos.

Ao meu irmão, por todas as conversas e aconselhamento proporcionado.

Aos meus pais, pela oportunidade de poder realizar o Mestrado em Engenharia Química, por me incentivarem a continuar, pela educação dada e pela motivação para ultrapassar as dificuldades encontradas.

L. M. Madeira agradece o Financiamento Base - UIDB/00511/2020 da Unidade de Investigação - Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente, Biotecnologia e Energia - LEPABE - financiada por fundos nacionais através da FCT/MCTES (PIDDAC), cofinanciado pelo Programa Operacional Regional do Norte (NORTE 2020), através do Portugal 2020 e do Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER).

Resumo

A Bondalti Chemicals é uma empresa química dedicada à produção de anilina (ANL) através da hidrogenação catalítica em fase líquida do mononitrobenzeno (MNB). A maior aplicação da ANL é na produção de diisocianato de difenilmetano (MDI), cuja crescente procura provoca um comportamento homólogo na anilina. Nesta empresa a reação é realizada em reatores do tipo contínuos agitados com catalisadores de níquel. Com vista a melhorar e otimizar a produção de ANL, neste trabalho avaliou-se o desempenho e estabilidade de um novo tipo de catalisador industrial fornecido pela Bondalti.

Nesse intuito, foram realizados três testes catalíticos com diferentes concentrações de MNB na alimentação (Teste A: 5%; Teste B: 10%; e Teste C: 30% m/m). Em cada teste foram realizados ciclos consecutivos de 7 h sendo recolhidas 8 amostras ao produto reacional em cada ciclo. Cada amostra foi analisada por cromatografia gasosa para avaliar a progressão da concentração dos compostos presentes. Adicionalmente, foi determinada a atividade catalítica e seletividade com base nos resultados anteriores.

A concentração de ANL apresentou uma tendência crescente ao longo do tempo em ambos os testes, tendo sido observado o mesmo para a ciclo-hexanona (CHONA) e ciclo-hexilidenoanilina (CHENO). Para os restantes produtos secundários verificou-se um comportamento inverso. Adicionalmente, o MNB manteve-se ausente do produto na generalidade dos testes. Entre as diferentes condições verificou-se que a maior concentração de MNB na alimentação apresentou níveis superiores de seletividade e atividade catalítica. A concentração deste reagente revelou ser importante para promover uma maior concentração de ANL e de CHONA, em detrimento dos restantes produtos secundários.

Através de análises às amostras de catalisador verificou-se que a duração mais prolongada do teste A (253 h) resultou em partículas de catalisador mais boleadas e de menores dimensões, apesar de haver um aumento do tamanho dos cristais de níquel possivelmente devido a fenómenos de sinterização. Foi detetada a presença de carbono no catalisador usado, provavelmente oriundo da deposição de DICHA, que levou a uma diminuição da área BET apenas do catalisador A, em 33%. Contudo, ambos sofreram um aumento do tamanho médio dos poros (> 10%) que além da deposição de compostos pode ser devido a mecanismos de desativação catalítica por efeito térmico, dado a reação ser exotérmica.

Palavras Chave (Tema): Hidrogenação, Anilina, Desempenho Catalítico, Seletividade, Desativação.

Abstract

Bondalti Chemicals is a chemical company dedicated to the production of aniline (ANL) through the liquid phase catalytic hydrogenation of mononitrobenzene (MNB). The greatest application of ANL is in the production of diphenylmethane diisocyanate (MDI), whose increasing demand induces a homologous behavior in ANL. In this company, the reaction is carried out in continuous stirred tank reactors with nickel catalysts. To improve and optimize the production of ANL, this work evaluated the performance and stability of a new type of industrial catalyst provided by Bondalti.

For this purpose, three catalytic tests were performed with different concentrations of MNB in the feed (Test A: 5%; Test B: 10%; Test C: 30% w/w). In each test, consecutive cycles of 7 h were performed and 8 samples of the reaction product were collected for every cycle. Each sample was analyzed by gas chromatography to assess the concentration evolution of the recognized compounds. Additionally, catalytic activity and selectivity was determined based on the previous results.

The ANL concentration showed an increasing trend in both tests along time, with the same being observed for cyclohexanone (CHONA) and cyclohexyldenoaniline (CHENO). For the remaining secondary products, an opposite behavior was observed. Additionally, MNB remained absent from the product in the majority of the two tests. Among the different conditions it was found that the highest concentration of MNB in the feed showed higher levels of selectivity and catalytic activity. The concentration of this reagent proved to be important to promote a higher concentration of ANL and CHONA, and lower of the remaining by-products.

Through analysis of the catalyst samples, it was found that the longer duration of test A (253 h) resulted in smaller, more rounded catalyst particles, despite the increase in the size of the nickel crystals possibly due to sintering effects. Carbon was detected in both used catalysts, probably originated from DICHA deposition, but only led to a 33% decrease in the BET area of catalyst A. Nevertheless, both suffered an increase in the average pore size ($> 10\%$) which, in addition to carbon deposits, may be due to catalytic deactivation mechanisms by thermal effect since the reaction is exothermic.

Keywords:

Hydrogenation, Aniline, Catalyst Performance, Selectivity, 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.

Assinar e datar

Marcelo Vilar Parente

19/10/2020

Índice

1	Introdução.....	1
1.1	Propriedades Físicas e Químicas da Anilina.....	1
1.2	Mercado e Aplicações da Anilina.....	3
1.2.1	Capacidades Produtivas Industriais.....	4
1.2.2	Consumos Mundiais	5
1.3	Apresentação da Empresa - Bondalti Chemicals S.A.....	5
1.4	Produção de Anilina - Apresentação do Projeto	6
1.5	Contributos do Autor para o Trabalho	7
1.6	Organização da Dissertação	7
2	Contexto e Estado da Arte	9
2.1	Mecanismos Reacionais de Hidrogenação do MNB	9
2.2	Mecanismos Reacionais de Hidrogenação da ANL.....	10
2.3	Processos Industriais de Produção de Anilina	12
2.3.1	Hidrogenação Catalítica em Fase Gasosa.....	13
2.3.2	Hidrogenação Catalítica em Fase Líquida	14
2.4	Catalisadores.....	15
2.4.1	Propriedades dos Catalisadores	15
2.4.2	Desativação de Catalisadores	16
2.4.3	Catalisador Industrial em Estudo	17
3	Materiais e Métodos	19
3.1	Instalação Laboratorial.....	19
3.2	Catalisador Industrial e Procedimento Experimental	20
3.3	Métodos e Equipamentos Analíticos	22
3.3.1	Análise por GC-FID	22
3.3.2	Cálculo da Atividade Catalítica e Seletividade	23
3.3.3	Área BET	23
3.3.4	Análise Granulométrica	24

3.3.5	SEM/EDS	24
3.3.6	XRD.....	24
4	Resultados e Discussão.....	25
4.1	Atividade Catalítica e Seletividade	25
4.2	Análises por GC-FID.....	30
4.2.1	Concentração de Reagente - MNB	30
4.2.2	Concentração do Produto Principal - ANL	31
4.2.3	Concentração de Produtos Secundários.....	32
4.3	Caracterização do Catalisador Industrial	40
4.3.1	Área BET	40
4.3.2	Análise Granulométrica	41
4.3.3	SEM/EDS	41
4.3.4	XRD.....	43
5	Conclusões	45
5.1	Objetivos Realizados	46
5.2	Limitações e Trabalhos Futuros.....	46
5.3	Apreciação Final	47
	Referências Bibliográficas.....	48
	Apêndices	51
A.	Procedimentos e Cálculos	51
B.	Soluções Padrão para Calibração do GC-FID	52
C.	Resultados dos Testes A e B.....	57
	Anexos	67
A.	Mecanismos Reacionais de Hidrogenação do MNB	67
B.	Mecanismos Reacionais de Hidrogenação da Anilina	69

Índice de Figuras

Figura 1.1 - Estrutura molecular da anilina. Adaptado de [1].	1
Figura 1.2 - Estruturas de ressonância da ANL. Adaptado de [4].	2
Figura 1.3 - Reações da ANL envolvendo o grupo amino (A) e o anel aromático (B). Adaptado de [1].	3
Figura 1.4 - Capacidade produtiva das 5 maiores empresas a nível global ^a . Adaptado de [7].	4
Figura 1.5 - Fração da capacidade produtiva mundial de ANL a nível empresarial. Adaptado de [7].	4
Figura 1.6 - Consumo mundial de ANL. Adaptado de [6].	5
Figura 1.7 - Esquema do Complexo Químico de Estarreja e complexos adjacentes.	6
Figura 2.1 - Mecanismo reacional proposto por Haber. Adaptado de [11].	10
Figura 2.2 - Mecanismo reacional de hidrogenação proposto por Couto. Adaptado de [19].	11
Figura 2.3 - Reação de hidrogenação catalítica de MNB. Adaptado de [1].	12
Figura 2.4 - Esquema processual simplificado da produção de ANL. Adaptado de [1].	13
Figura 2.5 - Perfil de concentrações na interface catalisador/exterior. Adaptado de [12].	18
Figura 3.1 - Esquema simplificado da instalação laboratorial.	20
Figura 3.2 - Perfil de temperatura utilizado no GC-FID.	22
Figura 4.1 - Progressão da atividade catalítica na total extensão do teste A.	26
Figura 4.2 - Progressão da atividade catalítica nos testes A e B.	27
Figura 4.3 - Progressão da seletividade na total extensão do teste A.	29
Figura 4.4 - Progressão da seletividade para os testes A, B e C.	29
Figura 4.5 - Evolução típica da concentração de MNB (ciclo 6 do teste A).	31
Figura 4.6 - Progressão da concentração de ANL.	32
Figura 4.7 - Progressão da concentração de CHA.	33
Figura 4.8 - Progressão da concentração de CHANIL.	34
Figura 4.9 - Progressão da concentração de CHOL.	34

Figura 4.10 - Progressão da concentração de DICHA.	36
Figura 4.11 - Representação da relação DICHA vs. CHANIL.....	36
Figura 4.12 - Progressão da concentração de CHONA.	37
Figura 4.13 - Progressão da concentração de CHENO.	38
Figura 4.14 - Representação da relação CHENO vs. CHONA.	39
Figura 4.15 - Progressão da concentração de BZ.	39
Figura 4.16 - Progressão da concentração de TOL	40
Figura 4.17 - Distribuição granulométrica (A) e distribuição granulométrica cumulativa (B) das partículas de catalisadores.....	41
Figura 4.18 - Análise SEM/EDS ao catalisador fresco.....	42
Figura 4.19 - Análise SEM/EDS ao catalisador A.....	43
Figura 4.20 - Análise SEM/EDS ao catalisador B.	43
Figura 4.21 - Difratoograma de XRD do catalisador fresco.	44
Figura 4.22 - Difratoograma de XRD do catalisador A.	44
Figura 4.23 - Difratoograma de XRD do catalisador B.	44
Figura B. 1 - Retas de calibração dos diferentes compostos para o GC-FID.	56
Figura C. 1 - Concentração de MNB nos ciclos atípicos do teste A.	58
Figura C. 2 - Progressão da concentração de ANL no teste A.	59
Figura C. 3 - Progressão da concentração de CHA no teste A.	59
Figura C. 4 - Progressão da concentração de CHANIL e CHOL no teste A.	60
Figura C. 5 - Progressão da concentração de DICHA no teste A.	60
Figura C. 6 - Progressão da concentração de CHONA e CHENO no teste A.	61
Figura C. 7 - Progressão da concentração de BZ e TOL no teste A.	61
Figura C. 8 - Representação da relação DICHA vs. CHANIL para o teste A.	62
Figura C. 9 - Representação da relação DICHA vs. CHA para o teste A.	62
Figura C. 10 - Representação da relação CHENO vs. CHONA para o teste A.....	63
Figura C. 11 - Representação da relação CHANIL vs. CHA para o teste A.....	63
Figura C. 12 - Representação da relação DICHA vs. CHA para os três testes.....	64
Figura C. 13 - Representação da relação CHANIL vs. CHA para os três testes.	65

Figura C. 14 - Casos atípicos da concentração de MNB no teste B.	66
Figura C. 15 - Progressão da concentração de MNB no teste C.	66
Figura D. 1 - Mecanismo reacional proposto por Wisniak e Klein. Adaptado de [23].	67
Figura D. 2 - Mecanismo reacional proposto por Gelder et al.. Adaptado de [33].	68
Figura D. 3 - Mecanismo reacional proposto por Turáková et al.. Adaptado de [57].	68
Figura E. 1 - Mecanismo de hidrogenação da ANL proposto por Nagata et al.. Adaptado de [14].	69
Figura E. 2 - Mecanismo reacional de hidrogenação proposto por Relvas. Adaptado de [17].	70
Figura E. 3 - Mecanismo de hidrogenação da ANL proposto por Králik et al.. Adaptado de [18].	70
Figura E. 4 - Mecanismo de hidrogenação da ANL proposto por Sousa. Adaptado de [19].	71

Índice de Tabelas

Tabela 1.1 - Principais propriedades da ANL [1].	1
Tabela 2.1 - Produtos secundários identificados na hidrogenação da ANL.	10
Tabela 2.2 - Principais condições operacionais de empresas que utilizam hidrogenação em fase gasosa [23-25].	13
Tabela 2.3 - Principais condições operacionais de empresas que utilizam hidrogenação em fase líquida [13, 27, 28].....	14
Tabela 3.1 - Condições operacionais dos testes laboratoriais.	20
Tabela 3.2 - Massa de H ₂ consumida por massa de composto formado.....	23
Tabela 4.1 - Consumo total de H ₂ em cada teste catalítico.	28
Tabela 4.2 - Área BET e diâmetro médio de poro das amostras de catalisador.	41
Tabela 4.3 - Diâmetro médio das partículas de catalisador.	41
Tabela 4.4 - Relação entre tamanho dos cristais de níquel.	44
Tabela B. 1 - Tempos de retenção médios dos compostos na coluna cromatográfica.	52
Tabela B. 2 - Concentração das soluções utilizadas para calibrar o GC-FID.	52

Notação e Glossário

Variáveis

C_x	Concentração da substância x	%, ppm
R^2	Coeficiente de correlação do ajuste linear	Adimensional
m_y	Massa da substância y	g
M_z	Massa molar do composto z	g / mol
t	Tempo	min, h
A_i	Atividade catalítica na amostra i	$g_{H_2} / h \ g_{cat}$
K	Fator de dimensionamento	Adimensional

Letras Gregas

β	Largura de pico a meia altura	Radianos
λ	Comprimento de onda	Å
θ	Ângulo de Bragg	Radianos

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>Countinuous Stirred Tank Reactor</i>
DICHA	Diciclo-hexilamina
DTP	Distribuição do Tamanho de Partículas
GC-FID	Cromatografia Gasosa com Detetor de Ionização de Chama
HABZ	Hidroazobenzeno
HBZ	Hidroxibenzeno
MDI	Diisocianato de Difenilmetano
MNB	Mononitrobenzeno
NSB	Nitrosobenzeno
PHA	Fenil-hidroxilamina
SEM/EDS	Microscopia de Varrimento Eletrônico com Espectroscopia por Dispersão de Energia
TOL	Toluidina
XRD	Difração de Raios-X

1 Introdução

A anilina (ANL), também designada por fenilamina ou aminobenzeno, é a molécula base da família das aminas aromáticas. Com fórmula química $C_6H_5NH_2$, é um composto orgânico constituído por um grupo amino (NH_2) ligado a um anel benzénico (C_6H_5) (Figura 1.1). Foi pela primeira vez isolada em 1826 por *Unverdoben* em consequência da destilação da planta índigo. Em 1840 foi novamente obtida pelo aquecimento de índigo com potassas, sendo aí atribuído o nome de anilina. A sua estrutura só foi posteriormente estabelecida em 1843 por A. W. von *Hofmann*, quando a conseguiu sintetizar através da redução do mononitrobenzeno (MNB) [1, 2].

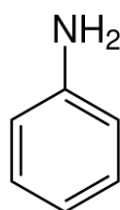


Figura 1.1 - Estrutura molecular da anilina. Adaptado de [1].

Este método, de redução do MNB, é o mais utilizado na produção de ANL, sendo também ainda utilizado, em menor escala, o processo de aminação do hidroxibenzeno (HBZ), vulgarmente conhecido por fenol. Este último apenas se torna economicamente apelativo se existir disponibilidade de obtenção de HBZ a custo reduzido [3].

1.1 Propriedades Físicas e Químicas da Anilina

Em estado puro e após destilação, a ANL é um líquido oleoso incolor que, devido à exposição à luz e ao ar, adquire uma tonalidade acastanhada. Apresenta um odor doce, característico das aminas aromáticas. É pouco solúvel em água, apresentando uma maior solubilidade em compostos orgânicos como etanol, acetona e benzeno (BZ) [1]. Algumas das suas principais propriedades encontram-se na Tabela 1.1.

Tabela 1.1 - Principais propriedades da ANL [1].

Massa molar (g/mol)	Massa volúmica a 20 °C (g/cm ³)	Viscosidade a 20 °C (cP)
93,13	1,022	4,35
Calor específico a 25 °C (J/g °C)	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição a 1 bar (°C)
2,1	-6,2	184,4

Temperatura crítica (°C)	Pressão crítica (bar)	Calor de combustão (kJ/g)
425,6	53,0	36,4
Calor de vaporização a 1 bar (J/g)	Temperatura de autoignição (°C)	Pressão de vapor a 100 °C (bar)
478,6	540	0,070

Tal como é geralmente observado nas aminas aromáticas, também a ANL é uma base mais fraca que a respetiva amina alifática, a ciclo-hexilamina (CHA), apresentando uma constante de basicidade inferior, de 4,60 na ANL e 10,64 na CHA. Esta característica provém da maior estabilidade da ANL devido à movimentação do par de eletrões não ligantes do azoto pelo anel aromático, cujas estruturas de ressonância podem ser visualizadas na Figura 1.2 [1, 4, 5].

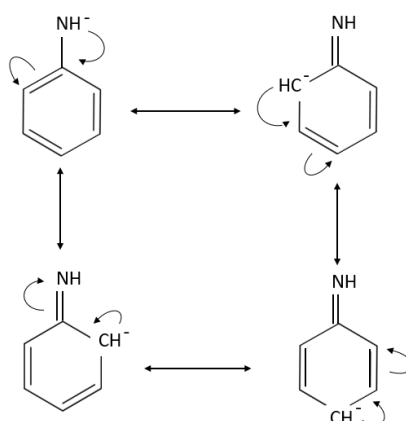


Figura 1.2 - Estruturas de ressonância da ANL. Adaptado de [4].

Dependendo dos reagentes e condições, as interações reacionais podem dar-se com o grupo amino ou com o anel aromático, e podem ser observadas reações de vários tipos, nomeadamente: N-alquilação, alquilação do anel aromático, acilação, condensação, ciclização, oxidação, halogenação, sulfonação, nitratação, redução entre outras. Na Figura 1.3 é possível observar algumas destas reações, com o grupo amino (Figura 1.3 A) e com o anel aromático (Figura 1.3 B) [1, 2].

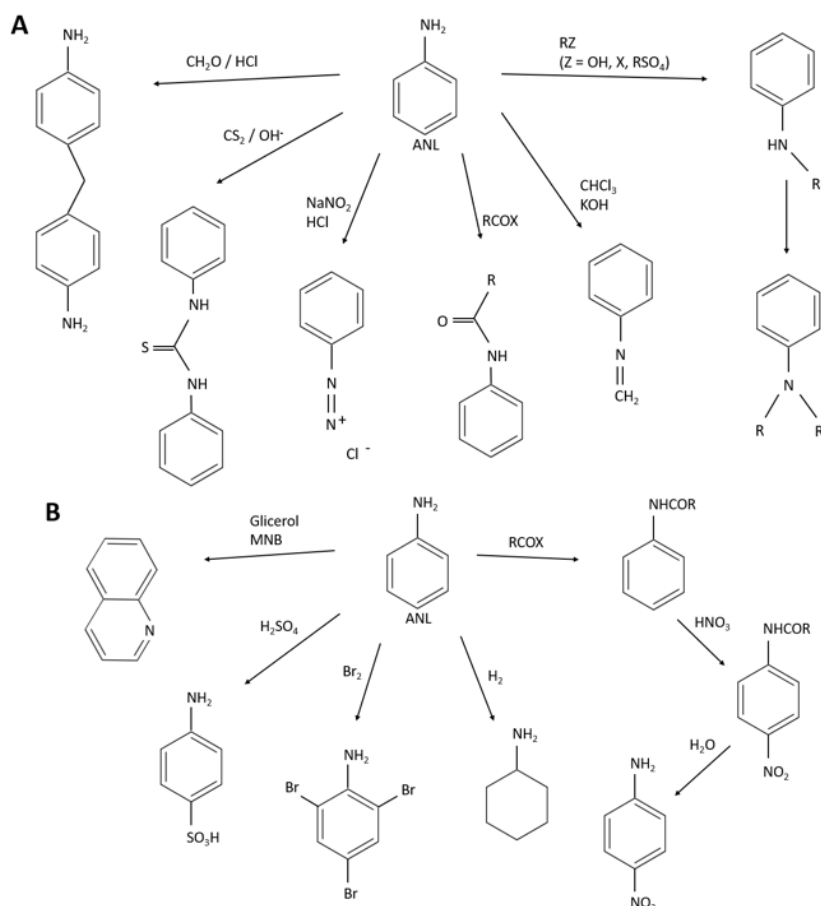


Figura 1.3 - Reações da ANL envolvendo o grupo amino (A) e o anel aromático (B). Adaptado de [1].

1.2 Mercado e Aplicações da Anilina

A maior aplicação de ANL a nível mundial é a produção de diisocianato de difenilmetano (MDI), apresentando uma cota de consumo superior a 90% em 2018 [6]. Além dessa finalidade, a ANL é ainda utilizada no processamento de borrachas ou para síntese de corantes e pigmentos, tendo também aplicações no desenvolvimento de químicos agrícolas e farmacêuticos. Pode ainda ser utilizada, em menor escala, na síntese de fibras de aramida ou até mesmo explosivos, entre outras aplicações. Em suma, podem ser contabilizados centenas de produtos finais que englobam no seu processo o uso de ANL [1].

Os poliuretanos baseados em MDI têm uma vasta aplicação em produtos utilizados atualmente em grande escala, desde a construção à indústria automóvel, passando por materiais de isolamento e mobiliário. A grande procura destes produtos levou nos últimos anos a um crescimento da produção de MDI e, consequentemente, a um aumento da produção de ANL, representando uma percentagem crescente do seu consumo [1, 3]. É devido à crescente procura dos referidos produtos que o consumo mundial de MDI e ANL se prevê continuar a

aumentar nos próximos anos, sendo esperado um crescimento anual de 8% nos Estados Unidos e de 4% na Europa Ocidental para os próximos anos [6].

1.2.1 Capacidades Produtivas Industriais

A capacidade mundial de produção de ANL era superior a 7 milhões de toneladas anuais em 2013, estando na liderança a Ásia-Pacífico e a Europa Ocidental, que em conjunto representam 70% da capacidade mundial [7].

A nível empresarial, a BASF assume a liderança com uma capacidade produtiva de 1,45 milhões de toneladas anuais. A Bondalti possui na sua fábrica em Estarreja uma capacidade de 240 kt/ano, sendo o principal vendedor de anilina no mercado europeu. Na Figura 1.4 é apresentada a capacidade produtiva industrial das maiores empresas em valor absoluto, enquanto na Figura 1.5 é possível verificar a percentagem da capacidade mundial que cada empresa representa (com capacidade superior a 200 kt/ano)^a.

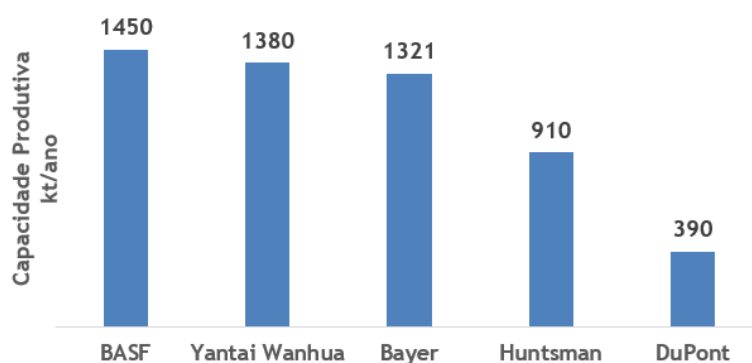


Figura 1.4 - Capacidade produtiva das 5 maiores empresas a nível global^a. Adaptado de [7].

^a Valores de 2013 considerando expansões futuras previstas a essa data.

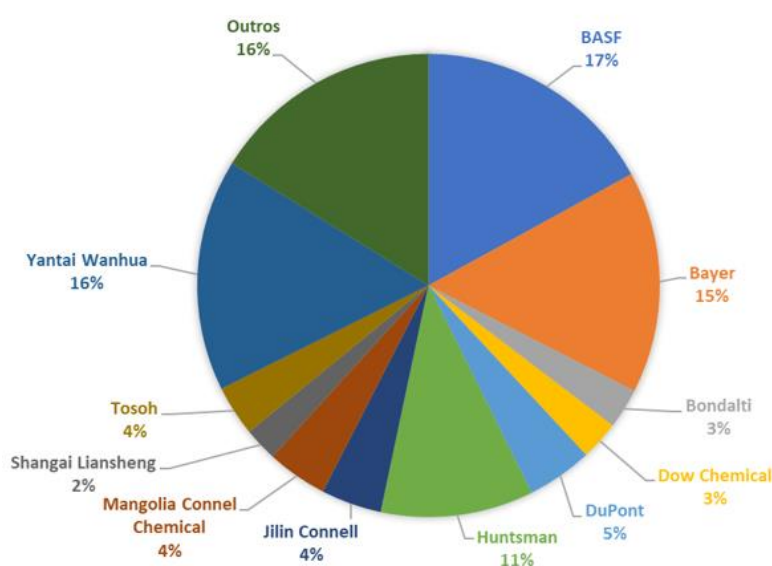


Figura 1.5 - Fração da capacidade produtiva mundial de ANL a nível empresarial. Adaptado de [7].

1.2.2 Consumos Mundiais

Pelos motivos já referidos anteriormente, o consumo de ANL tem aumentado anualmente e prevê-se uma continuação dessa tendência nos próximos anos. A liderar a tendência de crescimento encontra-se os Estados Unidos, localizando-se em 3º lugar em termos de consumidor mundial. A primeira posição é ocupada pela China, responsável pelo consumo de 37% da ANL a nível mundial, seguida pela Europa Ocidental, com 23% do consumo e com uma previsão de crescimento anual de 4% [6]. Na Figura 1.6 estão representadas as localizações responsáveis pelos maiores consumos de ANL. Entre todos, apenas o mercado japonês se prevê que possa vir a diminuir [6]. O aumento progressivo na procura de ANL levou a Bondalti, na altura denominada CUF-QUI, a realizar em 2009 um aumento da capacidade para 200 kt/ano e mais tarde, em 2012, a um novo aumento para 240 kt/ano.

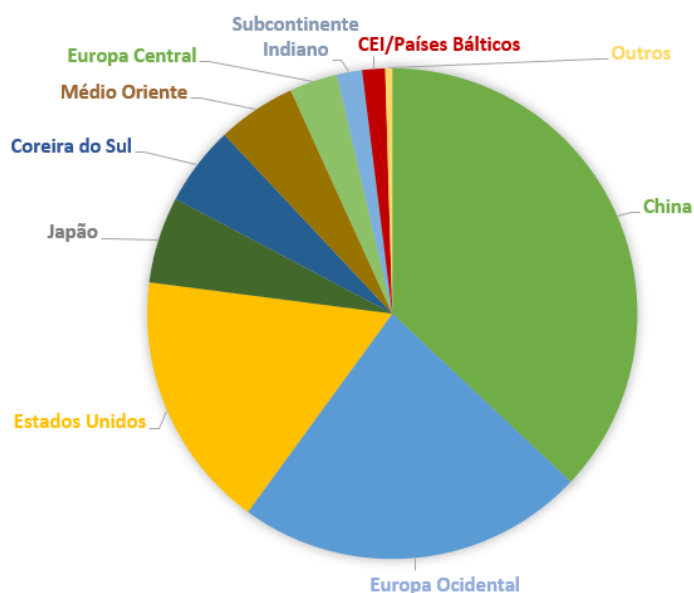


Figura 1.6 - Consumo mundial de ANL. Adaptado de [6].

1.3 Apresentação da Empresa - Bondalti Chemicals S.A.

A Bondalti Chemicals S.A. é um produtor português a operar na indústria química. Pertence ao Grupo José de Mello e dedica-se à produção e comercialização de químicos industriais e nanomateriais, sendo líder português no seu setor.

A unidade fabril, localizada no Complexo Químico de Estarreja, está dividida em dois polos. Um deles de Produção de Cloro-Alcalis, onde são produzidos compostos inorgânicos tais como cloro, ácido clorídrico e soda cáustica, para posterior utilização em lixívia e outros. O outro polo, de Produção de Anilina e Derivados, é responsável pela produção de compostos orgânicos tais como ácido nítrico, MNB, ácido sulfanílico e ANL. É neste último que é desenvolvida esta dissertação, e no qual se destaca a produção de ANL empregue no fabrico de MDI. Na Figura

1.7 é possível perceber as interações entre empresas do Complexo Químico de Estarreja e complexos adjacentes.

A empresa conta já com vários anos de experiência na área industrial, tendo sido fundada em 1865 para a produção de sabões. Após um processo de nacionalização, é adquirida pelo Grupo José de Mello em 1980 sofrendo um processo de reestruturação. Em 2009, então designada CUF-QI, passa por um processo de expansão onde a sua produção de ANL é duplicada, para 200 kt/ano, num projeto em parceria com a DOW, a qual é responsável por 60% do consumo da ANL produzida. A denominação Bondalti surge em 2018 por forma a diferenciar as áreas de negócio do grupo. Em 2019 entra em funcionamento uma nova fábrica em Espanha previamente adquirida pela empresa, dedicada ao segmento do Cloro-Álcalis e que coloca a Bondalti como principal produtor na Península Ibérica [8].

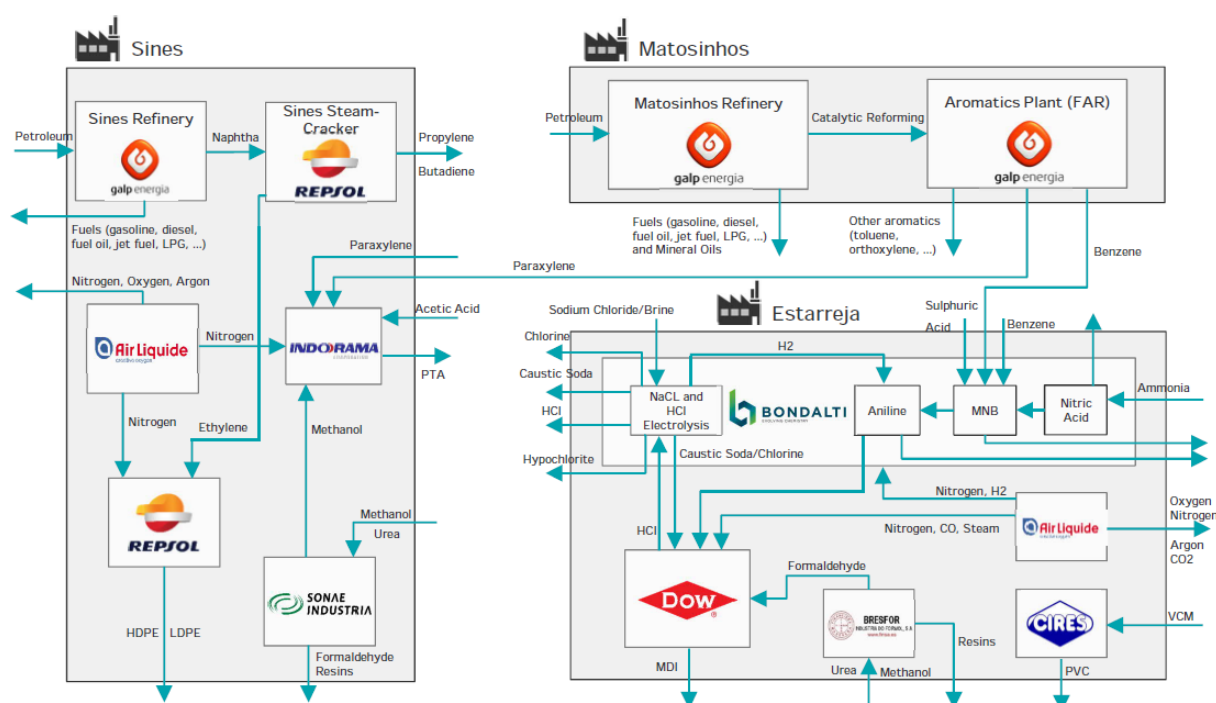


Figura 1.7 - Esquema do Complexo Químico de Estarreja e complexos adjacentes.

1.4 Produção de Anilina - Apresentação do Projeto

A produção mundial de ANL é feita recorrendo à hidrogenação do MNB, conforme referido anteriormente e cujo processo irá ser mais bem detalhado no capítulo 2. Este processo engloba o uso de um catalisador, substância que permite obter maiores velocidades de reação e que normalmente é possível regenerar no fim de cada ciclo reacional. Contudo, por diversas razões, o catalisador usado industrialmente na produção de ANL sofre desativação (conceito que será aprofundado no capítulo seguinte), o que pode acarretar perdas de produtividade e consequente baixa de faturação.

O objetivo deste trabalho passa por avaliar o desempenho e estabilidade de um novo tipo de catalisador e perceber quais os efeitos das condições operacionais. Para tal, o catalisador foi testado sob diferentes condições reacionais, nomeadamente concentração de MNB na alimentação. A produtividade foi monitorizada através de análises a amostras recolhidas e as amostras de catalisador foram caracterizadas. Deste modo foi possível estudar o efeito deste parâmetro na atividade catalítica e seletividade do catalisador e ainda, através de posteriores análises ao catalisador, averiguar qual o impacto nas suas características morfológicas.

1.5 Contributos do Autor para o Trabalho

Este trabalho de dissertação tem como objetivo realizar uma avaliação do desempenho de um novo tipo de catalisador industrial de níquel, fornecido pela Bondalti, operado sob condições reacionais distintas, sendo para tal realizados ensaios à escala laboratorial. Assim, através dos testes experimentais contínuos e posterior caracterização dos catalisadores empregues, pretende-se avaliar a estabilidade e desempenho do catalisador, tentando compreender os processos de desativação.

Deste modo, foram realizados três testes laboratoriais contínuos ao catalisador fornecido. Para dois dos testes realizou-se a respetiva caracterização química e física do catalisador, através de diversas técnicas: adsorção de azoto para obtenção da área BET, distribuição do tamanho de partículas (DTP), microscopia de varrimento eletrónico (SEM) com espectroscopia por dispersão de energia (EDS) e difração de raios-X (XRD). Para determinação da atividade e seletividade do catalisador recorreu-se à análise dos produtos por cromatografia gasosa com detetor de ionização de chama (GC-FID), analisando amostras da mistura reacional ao longo do tempo.

Por fim foi realizado um estudo para tentar compreender a influência das diferentes condições operacionais nas características do catalisador.

1.6 Organização da Dissertação

Esta dissertação encontra-se dividida em 5 capítulos e consequentes subcapítulos para melhor organização.

No capítulo 1 são abordadas as características mais preponderantes da ANL, as suas principais propriedades, as suas aplicações industriais e uma visão do seu mercado global. Contém também uma apresentação da empresa onde o trabalho foi desenvolvido, a Bondalti.

No capítulo 2 é apresentado o Estado de Arte da temática abordada, a produção de ANL. São apresentados alguns esquemas reacionais que foram desenvolvidos até à data, quer para a formação de ANL como também para a formação de produtos secundários. Posteriormente são

descritos alguns processos de produção de ANL, dando maior evidência à hidrogenação em fase líquida, visto ser o método aplicado neste trabalho. Por fim é descrito o funcionamento e aplicação de catalisadores industriais, sendo explicadas as suas principais propriedades e implicações derivadas da sua desativação.

No capítulo 3 é descrito todo o equipamento laboratorial utilizado bem como o procedimento adotado na realização dos testes reacionais catalíticos. Posteriormente é detalhado o processo de tratamento das amostras de catalisador até serem enviados para análise. Por último são referidos os métodos e equipamentos analíticos utilizados nos testes laboratoriais e ainda as técnicas de caracterização catalítica adotadas e realizadas.

No capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados experimentais relativos à atividade e seletividade do catalisador, bem como o seu nível de atividade global. De seguida é analisada a progressão da concentração de ANL, de MNB e dos diversos produtos secundários ao longo do tempo, através das análises realizadas por GC-FID ao produto reacional. São ainda analisadas algumas relações existentes entre a concentração de diferentes produtos. Por fim são apresentados os resultados das análises catalíticas e interpretados em função da exposição que cada amostra teve em termos de condições reacionais.

No capítulo 5 são apresentadas as principais conclusões desta dissertação, juntamente com uma discussão das limitações encaradas na realização deste trabalho. Para finalizar são recomendadas alternativas e melhoramentos à instalação e finalmente é proposto trabalho futuro a ser realizado.

2 Contexto e Estado da Arte

Na síntese da ANL o reagente mais simples e ao qual usualmente se recorre é o MNB. Numa fase primordial a ANL era industrialmente obtida recorrendo a um método tradicional conhecido por redução de Bechamp. Este método passa por fazer a redução do MNB com ácido clorídrico em meio aquoso e na presença de ferro [9, 10]. Com os avanços tecnológicos a nível industrial a hidrogenação catalítica do MNB revelou ser uma via economicamente mais viável. Este método é o mais utilizado por todas as grandes empresas produtoras de ANL atualmente, incluindo a Bondalti, havendo variação nas condições operatórias e consequentemente na fase em que se dá a reação, podendo esta se dar na fase líquida ou gasosa. Esta via consiste em fazer reagir hidrogénio com MNB na presença de um catalisador, originando como produtos principais ANL e água.

2.1 Mecanismos Reacionais de Hidrogenação do MNB

O primeiro mecanismo reacional para explicar a redução eletroquímica de MNB surgiu em 1898 por Fritz Haber e revelou ser geralmente aceite. Segundo ele o processo é dividido em três etapas, englobando o surgimento de compostos intermediários [11]. Na Figura 2.1 é possível observar uma representação do mecanismo proposto. Na primeira etapa é formado nitrosobenzeno (NSB) derivado da hidrogenólise de uma das ligações azoto-oxigénio, libertando-se da molécula um átomo de oxigénio. Na segunda etapa são adicionados dois átomos de hidrogénio à ligação dupla azoto-oxigénio remanescente, dando origem ao segundo composto intermediário, a fenil-hidroxilamina (PHA). No terceiro e último passo dá-se a perda do átomo de oxigénio restante, proporcionando a formação de ANL. O mecanismo proposto por Haber incluía também a formação de outros compostos diméricos por interação dos produtos intermediários anteriores. Assim se poderia explicar a formação de azoxibenzeno (AZXB), azobenzeno (AZB) e hidroazobenzeno (HABZ), podendo este último se rearranjar dando origem a ANL [11, 12].

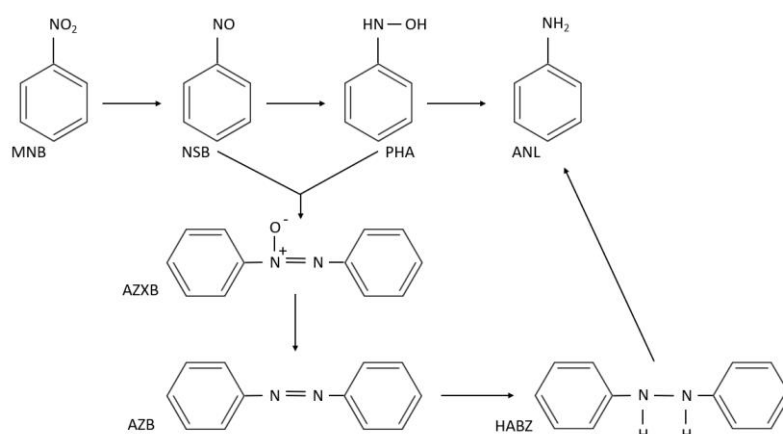


Figura 2.1 - Mecanismo reacional proposto por Haber. Adaptado de [11].

Posteriormente foram propostos novos mecanismos com base no anteriormente proposto por Haber, englobando geralmente os mesmos compostos intermediários porém através de processos mais complexos. Mais informações sobre estes mecanismos podem ser consultadas no Anexo A. Apesar de diversos compostos intermediários estarem englobados no mecanismo de hidrogenação do MNB para originar ANL, estes possuem elevada reatividade, como tal não são identificados no produto reacional do processo industrial ou laboratorial em estudo neste trabalho.

2.2 Mecanismos Reacionais de Hidrogenação da ANL

Atualmente, o nível de conhecimento sobre a produção de ANL é bastante satisfatório, sendo possível produzir ANL com uma elevada seletividade recorrendo às tecnologias e condições mais apropriadas. Contudo, o surgimento de produtos secundários é inevitável, de modo que a compreensão dos mecanismos que levam à sua formação é de extrema importância na indústria. No processo de produção de ANL em estudo, o principal fator que leva à origem de produtos secundários é a existência de hidrogênio em excesso no meio reacional, que leva à hidrogenação da ANL. Vários estudos foram realizados em que foi estudado o mecanismo de hidrogenação da ANL, sendo que na Tabela 2.1 estão sumarizados alguns destes estudos e respectivos produtos secundários identificados. Mais informação sobre estes estudos pode ser consultada no Anexo B.

Tabela 2.1 - Produtos secundários identificados na hidrogenação da ANL.

Autor	Catalisador utilizado	Produtos secundários identificados
Nagata et al. [13]	Paládio-platina	Ciclo-hexilamina (CHA); Ciclo-hexanona (CHONA);

		Ciclo-hexildenoanilina (CHENO); Ciclo-hexilanilina (CHANIL).
Narayanan et al. [14, 15]	Níquel	CHA; CHANIL; Ciclo-hexano (CH); Diciclo-hexilamina (DICHA).
Relvas [16]	Níquel	CHA; CHANIL; CHENO; CHONA; DICHA; Ciclo-haxanol (CHOL).
Králik et al. [17]	Ruténio	CHA; CHANIL; CHENO; CHONA; DICHA; CHOL; Benzeno (BZ); Hidroxibenzeno (HBZ).
Sousa [18]	Níquel	CHA; CHANIL; CHENO; CHONA; DICHA; CHOL.

Para este trabalho serão considerados os produtos secundários presentes no mecanismo proposto por Couto [19], que em 2016 estudou o efeito de alguns parâmetros na hidrogenação de MNB com catalisador de níquel ou paládio. Nesse trabalho concluiu que a hidrogenação da ANL, utilizada como solvente, é a principal via responsável pela formação de produtos secundários. A autora verificou que utilizando toluidina (TOL) como solvente, em vez de ANL, havia uma menor formação de produtos secundários, contudo promove-se também uma conversão mais lenta de MNB. Com os resultados obtidos foi possível propor o mecanismo reacional representado na Figura 2.2, que contempla todos os compostos identificados na produção atual de ANL [19].

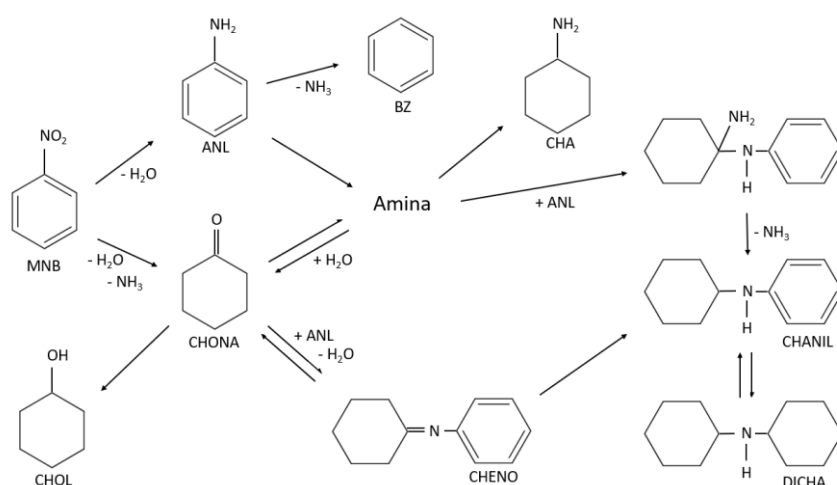


Figura 2.2 - Mecanismo reacional de hidrogenação proposto por Couto. Adaptado de [19].

2.3 Processos Industriais de Produção de Anilina

A produção industrial de ANL pode ter como matéria prima, entre outros, HBZ ou MNB, sendo que ambos têm na base da sua obtenção o BZ. A produção de ANL diretamente a partir do BZ também é possível, contudo não é utilizada devido às condições reacionais extremas que são necessárias [20, 21]. Partindo dos outros dois compostos, a obtenção de ANL pode ser dividida em várias vias, consoante o processo utilizado [1].

Uma das vias é o processo de aminação do HBZ, que como referido anteriormente, apenas é economicamente viável no caso de existência abundante de HBZ, pelo que este método não é vulgarmente utilizado a nível empresarial [3].

Tendo por base o MNB é possível a reação dar-se de duas formas distintas, hidrogenação ou redução na presença de ferro. O processo de redução de MNB, também conhecido por Redução de Bechamp, é o processo primordial na produção de ANL. Atualmente este método é ainda utilizado, em pequena escala, mas com o intuito de obtenção de pigmentos de óxido de ferro e não dedicado à produção de ANL [2, 3]. A hidrogenação de MNB é a via mais vulgar e largamente aplicada por empresas a nível mundial na produção industrial de ANL, sendo a utilizada na Bondalti [7]. Consequentemente será dado maior foco a esta metodologia, que será mais detalhada em seguida.

A hidrogenação de MNB trata-se de um processo geralmente catalítico, sendo utilizado um catalisador metálico. A hidrogenação pode ainda ser dividida em duas tipologias: hidrogenação em fase líquida e hidrogenação em fase gasosa. Entre estas há uma diferença no estado físico do MNB no momento da reação, podendo este estar no estado líquido ou gasoso, respetivamente. Esta via reacional é altamente exotérmica, com $\Delta H = -544 \text{ kJ/mol}$ a 200°C , pelo que o aproveitamento energético é bastante apelativo e favorece a rentabilidade do processo [1]. A reação principal, presente na Figura 2.3, apresenta uma constante de equilíbrio extremamente elevada, pelo que em termos práticos a reação pode ser considerada irreversível [1, 22]. Deste modo, este processo permite a obtenção de ANL com elevada seletividade e a custo reduzido, dado o aproveitamento energético existente. Uma simples esquematização deste processo encontra-se representada na Figura 2.4 [1].

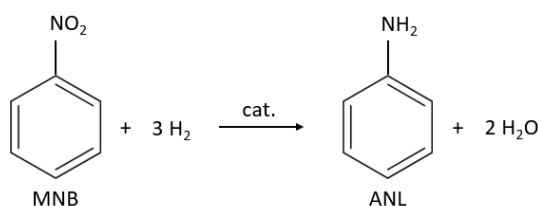


Figura 2.3 - Reação de hidrogenação catalítica de MNB. Adaptado de [1].

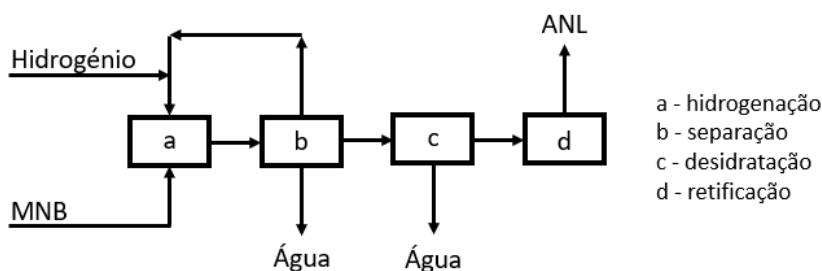


Figura 2.4 - Esquema processual simplificado da produção de ANL. Adaptado de [1].

2.3.1 Hidrogenação Catalítica em Fase Gasosa

Nesta via, uma mistura de MNB e hidrogénio é alimentada a um reator que pode ser de leito fixo ou leito fluidizado. A alimentação, com excesso de hidrogénio, está geralmente a uma temperatura entre 200 e 350 °C. Os catalisadores frequentemente utilizados são de cobre ou paládio suportados em carbono ou óxidos. Estes podem ser combinados com outros metais para obter-se maior atividade ou seletividade evitando, por exemplo, a hidrogenação do anel aromático [23]. O produto, obtido no estado gasoso, é posteriormente arrefecido até condensar, sendo assim separado o hidrogénio excedente e a ANL bruta segue para desidratação e purificação [1].

Estas condições de operação permitem conversões superiores a 99% e dado o reator ser operado a elevada temperatura, permite a produção de vapor de elevada pressão [1]. Algumas das empresas que utilizam esta via são a BASF, a Bayer e a First Chemical Corp., também presentes na Tabela 2.2, onde são detalhadas algumas diferenças nas condições reacionais aplicadas.

Tabela 2.2 - Principais condições operacionais de empresas que utilizam hidrogenação em fase gasosa [23-25].

	BASF	Bayer	First Chemical Corporation
Reator	Leito fluidizado	Leito fixo	Leito fixo
Catalisador	Cu/SiO ₂ + Cr, Zn, Ba	Pd/Al ₂ O ₃ + V, Pb	Cu/Pedra-pomes
Razão MNB/H₂ alimentado	1:123 a 1:3	1:90 a 1:50	1:112 a 1:6
Temperatura (°C)	250 a 300	220 a 280	200
Pressão (bar)	10 a 25	2 a 10	2 a 15

2.3.2 Hidrogenação Catalítica em Fase Líquida

Em alternativa, a reação pode ser realizada com o reagente, MNB, no estado líquido, contudo mantendo o hidrogénio no estado gasoso. O reator utilizado neste modo de operação é do tipo CSTR (*continuous stirred tank reactor*) ou tubular fluidizado, operando geralmente numa gama de temperatura de 90 a 200 °C e com pressão entre 5 e 50 bar. São utilizados catalisadores de paládio, níquel ou platina, geralmente combinados com outros metais como modificadores, tais como o ferro que previne a hidrogenação do anel aromático e melhora a seletividade [1, 26].

O MNB é alimentado juntamente com um solvente, normalmente ANL, de forma a impedir a formação de uma fase aquosa no meio reacional que comprometeria a correta hidrogenação do MNB. Adicionalmente, o uso de um solvente tem como vantagem a remoção de calor reacional e impede a irreversível adsorção de MNB no catalisador que ocorreria na presença de elevadas concentrações daquele. A operação a uma temperatura perto do ponto de ebulição da água permite que a mesma possa ser removida pela corrente gasosa, contribuindo também para a remoção de calor reacional [1, 12].

Com este tipo de operação reacional é possível obter conversões entre 98-99 % e uma vez que se trata de operação em estado líquido, o volume reacional necessário é reduzido, apesar de criar implicações relativamente à separação de partículas de catalisador sólido da corrente de produto líquida [1]. Algumas empresas que utilizam esta via reacional estão presentes na Tabela 2.3, incluindo a Bondalti, bem como alguns parâmetros utilizados por cada empresa.

Tabela 2.3 - Principais condições operacionais de empresas que utilizam hidrogenação em fase líquida [13, 27, 28].

	Bondalti	DuPont	Huntsman	Mitsui
Reator	CSTR	Tubular fluidizado	CSTR	CSTR
Catalisador	Ni/SiO ₂	Pt-Pd/C + Fe	Ni/Kieselguhr	Pd-Pt/C
Temperatura (°C)	90 a 200	100 a 200	160 a 175	150 a 250
Pressão (bar)	10 a 60	13 a 35	1 a 10	3 a 7

Em comparação com a via gasosa, a via na fase líquida permite obter um nível de conversão semelhante com um volume reacional e tempo de reação menor. Contudo implica a existência de 3 fases dentro do reator, o que pode comprometer a eficiente transferência de calor e

massa. Adicionalmente, a existência da fase líquida pode comprometer a longevidade do catalisador; todavia os requisitos energéticos são menores visto não haver a necessidade de vaporizar a alimentação ao reator [1].

2.4 Catalisadores

O recurso a catalisadores está presente num grande leque de processos químicos atuais. Estes podem ser homogêneos ou heterogêneos, conforme se apresentem no mesmo estado físico que os reagentes ou num estado diferente, respetivamente, sendo este último mais comum e é a opção atualmente mais usual na reação em estudo neste trabalho.

O catalisador é uma substância que promove a reação química desejada e proporciona um aumento da velocidade reacional sem interferir no balanço global da energia de Gibbs. A este processo que é promovido pelo catalisador dá-se o nome de catálise [29]. Apesar de ser empregue com intuítos benéficos para o sistema reacional os catalisadores são alvo de contínuos estudos que procuram compreender melhor o seu funcionamento, o que leva à sua perda de eficiência e possíveis métodos de recuperação. Em seguida será sucintamente explicado o que constitui geralmente um catalisador e principais propriedades.

2.4.1 Propriedades dos Catalisadores

As características de um catalisador estão relacionadas com a sua composição química e morfologia, parâmetros que estão diretamente relacionados com o seu modo de preparação. São geralmente materiais porosos, com elevada área superficial, sendo que se dá adsorção química dos reagentes em compostos depositados no interior dos poros.

O tipo de catalisador utilizado neste trabalho trata-se de um sólido poroso impregnado com um metal, maioritariamente depositado nos poros, no qual se dá a adsorção química e a reação ocorre na interface líquido-sólido. Estes catalisadores apresentam geralmente 3 componentes distintos: a fase ativa, o promotor e o suporte. A primeira é a responsável pelo funcionamento do catalisador, é nela que os reagentes interagem e se dá a reação. O promotor é utilizado para melhorar o funcionamento da fase ativa, melhorando a sua atividade e seletividade, sem intervir na reação. De forma a maximizar a superfície de contato da fase ativa é necessário que a mesma esteja distribuída num material resistente e com elevada área superficial, o suporte. São geralmente substâncias com elevada porosidade e estabilidade [30].

Dos componentes do catalisador advêm três propriedades importantes que os caracterizam:

- A **atividade** é definida pelo quanto a velocidade da reação é favorecida na presença do catalisador. Pode ser quantificada através da constante de velocidade da lei cinética reacional, que é alterada por efeito do catalisador. Este efeito é dependente do número

de centros ativos presentes na fase ativa do catalisador, e cujo valor pode ser determinado através de métodos analíticos, por exemplo adsorção química de H_2 . Diversos fatores externos podem levar a uma desativação do catalisador através da diminuição dos centros ativos, originando perda de atividade [30, 31].

- A **seletividade** representa a afinidade do catalisador para uma determinada reação em detrimento das restantes. Neste trabalho é definida como sendo a fração de reagente convertido (MNB) que originou o produto desejado (ANL), e que é determinada pela razão entre a quantidade de produto desejado formado e a quantidade de reagente consumida, tendo em consideração a estequiometria da reação [30, 31].
- A **estabilidade** do catalisador engloba os aspetos físicos, químicos e térmicos e é determinada pelo tempo de vida útil do catalisador. É influenciada por diversos fatores de desativação catalítica, incluindo coqueificação, decomposição e envenenamento [31].

Após utilização prolongada, os catalisadores vão perdendo atividade e/ou seletividade para a reação pretendida, levando a perdas de produção e requerendo por vezes a paragem da produção para adição de novo catalisador. Este processo acarreta elevadas despesas a nível empresarial bem como quebras de produção [32]. Deste modo é importante compreender a desativação catalítica, prever a sua ocorrência e preveni-la [33].

A morfologia do catalisador a utilizar num determinado processo é um fator diretamente dependente do respetivo processo, nomeadamente das condições operacionais e estado físico dos reagentes. No caso de os reagentes se apresentarem no estado líquido e se operar por exemplo um reator agitado (*slurry reactor*) o catalisador deve ser microparticulado (75 a 200 μm de diâmetro) de forma a manter-se em suspensão no líquido. Já para processos em que a alimentação inclui reagentes no estado gasoso e líquido, como é o caso da hidrogenação de MNB na Bondalti, é usual existirem duas configurações reacionais: utilizando um reator de leito fixo deve ser utilizado um catalisador macroparticulado, que constitui o leito e é atravessado pela mistura de reagentes (líquido e gás); recorrendo a um reator agitado (*slurry reactor*, tal como utilizado neste trabalho) deve-se utilizar um catalisador microparticulado mantido em suspensão no líquido através da agitação e no qual é borbulhado o reagente gasoso [34].

2.4.2 Desativação de Catalisadores

Apesar do catalisador não ser consumido no processo reacional, podem ocorrer diversos fenómenos que levam a uma diminuição da sua atividade. Consoante a sua estabilidade, um catalisador pode ter um tempo de vida útil que pode ir de alguns minutos (ou menos, requerendo por isso regeneração frequente) a dezenas de anos, dependendo da sua composição e aplicação. Manter a atividade catalítica em níveis desejáveis pelo máximo tempo possível é de extrema importância económica; contudo, a desativação catalítica é frequentemente inevitável estando esta dividida em três principais categorias de acordo com a causa: mecânica,

química e térmica [30, 33]. As mais frequentes causas de desativação para cada categoria são, respetivamente, *fouling*, envenenamento e degradação térmica, conforme se explica de seguida de forma sucinta [31].

- **Fouling:** trata-se de uma desativação mecânica em que ocorre a deposição de compostos de elevado peso molecular, nomeadamente coque, na superfície do catalisador, bloqueando o acesso aos poros. Isto tem efeitos na transferência de massa para o interior e exterior dos poros, afetando a atividade e seletividade [31].
- **Envenenamento:** é devido à forte adsorção química de impurezas, reagentes ou produtos nos centros ativos do catalisador que seriam utilizados na catálise. O bloqueio de centros ativos leva a que haja uma menor disponibilidade dos mesmos para ocorrer a reação. Além da ligação direta nos centros ativos, estes compostos podem provocar alterações ao nível de cargas elétricas em centros ativos adjacentes ou mesmo alterações estruturais. O efeito de envenenamento catalítico de um composto depende das forças de adsorção química desse composto relativamente às de compostos que competem pelo mesmo centro ativo. Isto significa que um composto pode provocar envenenamento num sistema e não provocar num outro sistema distinto [31, 33].
- **Degradação térmica:** na presença de elevadas temperaturas pode ocorrer aglomeração das partículas metálicas do catalisador, levando à formação de partículas de maiores dimensões e consecutivamente com menor área superficial. Este processo é também denominado sinterização e é agravado pela presença de vapor de água e partículas metálicas de menores dimensões, sendo que temperaturas muito elevadas podem também danificar a fase de suporte do catalisador, levando ao colapso de poros [31, 33].

Compreender estes e outros processos que levam à desativação catalítica é de extrema importância na indústria, e para tal é necessário um conhecimento das condições a que o processo foi sujeito. De forma a estudar a desativação de catalisadores é necessário realizar ensaios laboratoriais em condições conhecidas, avaliando a atividade e seletividade do catalisador em estudo ao longo do tempo ou em ciclos consecutivos [35]. Estes testes permitem prever o comportamento catalítico e otimizar condições operacionais, identificando as condições ótimas para cada catalisador/processo, de forma a maximizar os parâmetros que se pretende, nomeadamente a longevidade e produtividade.

2.4.3 Catalisador Industrial em Estudo

Neste trabalho irá ser estudado o desempenho de um novo tipo de catalisador industrial de níquel suportado em sílica fornecido pela Bondalti. Vários estudos sugerem que,

comparativamente a outros catalisadores tais como de paládio ou platina, o níquel é mais usual na hidrogenação de MNB pois apresenta uma atividade satisfatória com um custo de aquisição inferior aos demais [36-38]. Adicionalmente, outros estudos indicam que catalisadores com suporte de sílica apresentam uma elevada área superficial em consequência da grande porosidade da sílica, o que permite uma melhor distribuição da fase ativa [39].

Em diversos estudos é observada uma correlação entre a pressão de hidrogénio no meio reacional e a atividade do catalisador de Ni/SiO₂, particularmente a temperaturas superiores a 150 °C, levando a concluir que elevadas pressões de H₂ têm um efeito ativador neste catalisador [40, 41]. Adicionalmente, outros autores sugerem que a exposição ao ar ou a presença de água tem um efeito prejudicial no catalisador de níquel, uma vez que podem levar à formação de óxidos de níquel cataliticamente inativos [41-43].

Quando aplicado num reator agitado, este género de catalisador poroso apresenta uma resistência interna e externa à transferência de massa, isto é, dos reagentes para o interior do catalisador e dos produtos desde o interior do catalisador até ao meio reacional. Daí advém a existência de perfis de concentrações tais como esquematizado na Figura 2.5.

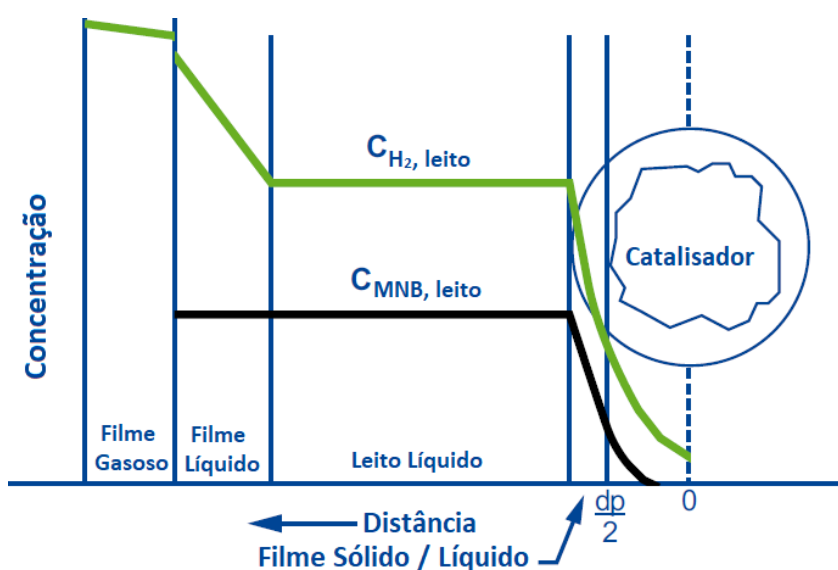


Figura 2.5 - Perfil de concentrações na interface catalisador/externo. Adaptado de [12].

Um fator importante na produção de catalisadores é a reprodutibilidade do método de síntese, de forma a garantir que o catalisador produzido tem sempre as mesmas características. Foi fornecido pela Bondalti um novo tipo de catalisador de níquel suportado em sílica e cujas características não são ainda totalmente conhecidas. O objetivo deste trabalho é avaliar a produtividade deste catalisador em condições distintas e averiguar a sua estabilidade através de um teste catalítico prolongado, fazendo posteriormente uma análise e caracterização ao catalisador fresco e às amostras finais.

3 Materiais e Métodos

Neste capítulo é descrito todo o procedimento experimental adotado na realização deste trabalho. Inicialmente é detalhada a instalação laboratorial, seguindo-se os procedimentos adotados para a realização dos ensaios catalíticos. Posteriormente são abordados os métodos e equipamentos analíticos utilizados na análise de amostras reacionais e, por fim, é detalhado o processo de tratamento de amostras de catalisador bem como as técnicas de caracterização catalítica adotadas e realizadas.

3.1 Instalação Laboratorial

No decorrer do estudo experimental foram realizados vários ensaios laboratoriais em contínuo num reator da marca *Parr*, com 1 dm³ de capacidade. O reator está equipado com uma serpentina de refrigeração na qual circula água de arrefecimento de forma a remover o calor da reação exotérmica. O caudal da mesma é controlado por uma válvula de agulha e um *bypass* com válvula de corte manual. O reator é ainda munido de um agitador que opera através de ar comprimido e é refrigerado a água. A operação a ar em detrimento de um agitador elétrico é importante para manter a segurança do operador, uma vez que são mantidas pressões elevadas de H₂ no reator e tal agitador elétrico poderia provocar fontes de ignição. A velocidade de agitação é monitorizada por um tacómetro e o caudal de ar ajustado manualmente através de uma válvula. Acoplado ao exterior do reator está uma manta de aquecimento operada por um controlador *on/off* para, em junção com a água de refrigeração, manter constante a temperatura de operação no reator, previamente estabelecida e monitorizada pelo utilizador. De forma a impedir a saída de catalisador na corrente de produto está instalado um filtro metálico de forma cilíndrica, com 4,6 cm de comprimento, 1,7 cm de diâmetro e 2 µm de tamanho de poro, na extremidade que se encontra dentro do reator e de onde é efetuada a recolha.

Ao reator são alimentadas duas correntes, uma líquida e uma gasosa. A corrente líquida trata-se de uma mistura de MNB (5% no teste A, 10% no teste B e 30% no teste C, m/m) em ANL, bombeada por uma bomba HPLC *Jasco PU-2087 Plus*. A corrente gasosa pode ser H₂ ou N₂, ambos provenientes de garrafas pressurizadas da empresa Air Liquide, com uma pureza superior a 99,999%. A corrente de H₂ é monitorizada por um caudalímetro da *Brooks* a operar numa gama de 0 a 20 g/h. O N₂ é utilizado para inertizar a atmosfera reacional em momentos de interrupção do ciclo. O reator possui ainda uma saída através da qual sai o produto reacional e cujo caudal é controlado por uma válvula de agulha manual. Um esquema da instalação laboratorial é representado na Figura 3.1.

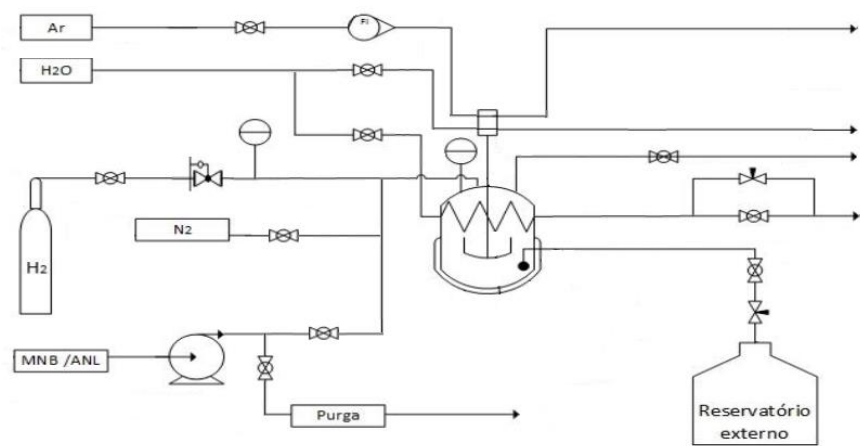


Figura 3.1 - Esquema simplificado da instalação laboratorial.

3.2 Catalisador Industrial e Procedimento Experimental

Foram realizados 2 testes laboratoriais com catalisador de níquel fresco em condições operacionais distintas.

O catalisador utilizado foi fornecido pela Bondalti e armazenado no laboratório num frasco à temperatura ambiente. Para os testes laboratoriais pesou-se a massa de catalisador desejado a partir do dito frasco de armazenamento. Na Tabela 3.1 está descrita a massa de catalisador bem como as condições operacionais utilizadas em cada ensaio. A temperatura e pressão foram mantidas constantes a T_0 e P_0 (+/- 6%) e foram iguais para os três testes. A agitação do reator foi mantida elevada, a 800 rotações por minuto, para minimizar restrições difusionais uma vez que o reator opera com 3 fases (sólida, líquida e gasosa).

Tabela 3.1 - Condições operacionais dos testes laboratoriais.

	Massa de catalisador (g)	Tempo de passagem (min)	Concentração de MNB na alimentação (% m/m)	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Nº de ciclos (7 horas)
Teste A	3,00	100	5	T_0 $90 < T_0 < 200$	P_0 $10 < P_0 < 60$	36
Teste B			10			9
Teste C			30			11

A instalação foi limpa com ANL previamente à preparação e montagem inicial do reator. Após devidamente pesado o catalisador foi introduzido no reator juntamente com uma mistura de ANL e água (1,5% m/m) devidamente pesadas. Apesar da operação industrial ser contínua (24 h/dia), os testes catalíticos foram realizados em turnos de 7 horas diárias dado haver a

necessidade de monitorização e recolha manual de amostras. O procedimento adotado para iniciar e interromper cada ciclo catalítico é detalhado em seguida:

- i. Abrir a válvula de saída de gás para reduzir a pressão no reator;
- ii. Pressurizar o reator com H_2 até à pressão de operação (os passos i. e ii. são repetidos 3/4 vezes para garantir a total remoção do N_2);
- iii. Abrir o ar e água para a agitação e estabelecer a velocidade de operação de 800 rotações por minuto;
- iv. Acoplar a manta de aquecimento ao reator e estabelecer o *set-point* para a temperatura desejada;
- v. Após atingida a temperatura desejada ligar a bomba de alimentação ao caudal de operação e abrir a válvula de saída de produto, ajustando o caudal para que seja aproximadamente igual ao de alimentação.

Durante a operação do reator a alimentação de H_2 é contínua e automática, sendo utilizada uma válvula reguladora de pressão para manter constante a pressão desejada no reator.

São recolhidas amostras do caudal de produto com intervalo de uma hora, desde o início da alimentação até à interrupção do ensaio no final das 7 horas de operação (8 amostras diárias). A interrupção do ciclo reacional é feita do seguinte modo:

- i. Fechar a válvula de saída de produto e desligar a bomba de alimentação;
- ii. Desligar a manta de aquecimento e desacoplar a mesma do reator para que o arrefecimento seja mais rápido;
- iii. Abrir o *bypass* da água de arrefecimento;
- iv. Fechar a válvula de alimentação de H_2 ;
- v. Após atingida uma temperatura próxima da temperatura ambiente, abrir a válvula de saída de gás para reduzir a pressão no reator;
- vi. Pressurizar o reator com N_2 (os passos v. e vi. são repetidos 3/4 vezes para garantir a total inertização da atmosfera reacional);
- vii. Parar a agitação e fechar a água de arrefecimento.

No final do teste, o reator é aberto e é recolhida toda a mistura reacional. Com o objetivo de realizar as análises ao catalisador foi necessário isolar o mesmo da mistura reacional. Para tal a mistura recolhida foi centrifugada, descartado o sobrenadante e o restante ressuspense em álcool e centrifugado novamente; este ciclo foi repetido 2/3 vezes com o fim de remover totalmente a mistura reacional do catalisador. Por fim o catalisador foi colocado numa estufa até apresentar um aspeto seco.

3.3 Métodos e Equipamentos Analíticos

De seguida são enumerados os métodos e equipamentos analíticos utilizados nas diversas análises realizadas ao produto reacional e ao catalisador, bem como alguns cálculos realizados. De forma sucinta é também descrito o seu modo de funcionamento e informações relevantes.

3.3.1 Análise por GC-FID

As amostras recolhidas do produto líquido foram analisadas de modo a determinar a composição do mesmo em termos de produtos principais e secundários, bem como verificar a total conversão do MNB. Para tal recorreu-se à cromatografia gasosa com detetor de ionização de chama (GC-FID). Este tipo de análise consiste numa separação conseguida através da distinta interação entre espécies químicas presentes na mistura, fase móvel, e um adsorvente, fase estacionária. A amostra a analisar é injetada numa coluna e imediatamente aquecida de modo a ser totalmente e rapidamente vaporizada. Na coluna circula um gás de arraste, neste caso He, que promove a eluição da mistura injetada ao longo de toda a coluna. Este gás deve ser inerte para que não interaja com a mistura nem com a coluna. No final da coluna encontra-se um detetor de ionização de chama alimentada por H₂. Os compostos que atravessam a chama formam iões de carbono cuja corrente daí formada é então medida através de elétrodos e assim correlacionada com a quantidade de carbono presente [44]. Como tal, nesta análise não é quantificada a água presente na amostra, sendo obtida uma concentração dos produtos em base seca.

O equipamento utilizado para as análises deste trabalho foi um *Perkin Elmer Gas Chromatograph Clarus 580*, equipado com uma coluna capilar *Elite-5AMINE N9316677* (30 m x 0,32 mm x 1 µm) constituída por (5%) difenil - (95%) polidimetilsiloxano e um detetor de ionização de chama. O programa de temperatura utilizado nas análises encontra-se representado na Figura 3.2.

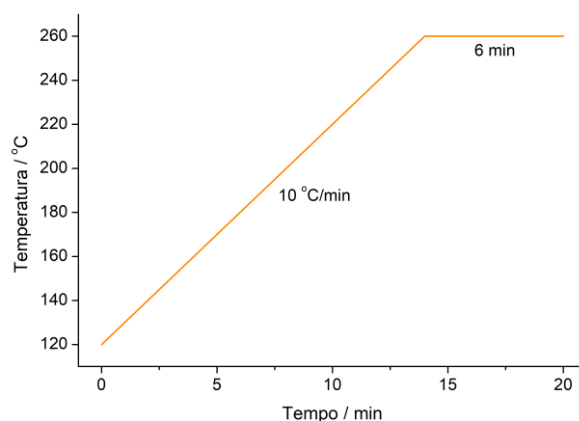


Figura 3.2 - Perfil de temperatura utilizado no GC-FID.

Como já referido esta análise baseia-se na interação dos compostos com a coluna, sendo os tempos de retenção distintos entre compostos. Os tempos de retenção dos compostos a serem analisados neste trabalho, e para a coluna cromatográfica utilizada, estão na Tabela B. 1 do Apêndice B.

Para a calibração do equipamento foram utilizadas 7 soluções padrão numa gama de concentrações próximas das concentrações esperadas das amostras que irão ser analisadas no decorrer do trabalho. No Apêndice B é possível consultar mais detalhes sobre as soluções utilizadas e respetiva calibração.

3.3.2 Cálculo da Atividade Catalítica e Seletividade

Uma vez conhecida a composição da alimentação, a concentração de cada composto presente no produto reacional e a massa de H_2 necessária para formar cada um deles (Tabela 3.2) é possível determinar o consumo médio de H_2 entre cada amostragem, considerando que cada composto formado é hidrogenado a partir do MNB. O valor de consumo de H_2 por intervalo de tempo e por massa de catalisador presente no reator é considerado a atividade catalítica, com unidades de $g_{H_2}/h\ g_{cat}$.

Tabela 3.2 - Massa de H_2 consumida por massa de composto formado.

	BZ	CHA	CHOL	CHONA	ANL
Massa molar (g/mol)	78,11	99,17	100,16	98,15	93,13
$g_{H_2} / g_{composto}$	0,1032	0,1220	0,1208	0,1027	0,06494
	TOL	DICHA	CHENO	CHANIL	
Massa molar (g/mol)	107,15	181,32	173,25	157,27	
$g_{H_2} / g_{composto}$	0,05644	0,1334	0,09309	0,1154	

A seletividade catalítica foi determinada como a razão entre o MNB consumido que deu origem a ANL e todo o MNB consumido [45]. Como na reação de hidrogenação do MNB originando ANL a razão estequiométrica é 1:1 (ver Figura 2.3), podemos calcular a seletividade pela razão entre a quantidade de ANL formada e a quantidade de MNB consumido, tal como na Equação 3.1.

$$Seletividade = \frac{m_{MNB \rightarrow ANL}}{m_{MNB\ consumido}} = \frac{\frac{m_{ANL\ formada}}{M_{ANL}}}{\frac{m_{MNB\ consumido}}{M_{MNB}}} \quad (\text{Equação 3.1})$$

3.3.3 Área BET

Esta análise é realizada através da obtenção da isotérmica de adsorção física de um vapor. Geralmente é utilizado N_2 a baixas temperaturas de forma a obter quantidades adsorvidas detetáveis. O N_2 adsorvido nas monocamadas é depois aquecido de modo a ser libertado e quantificado. Com os resultados obtidos é possível estabelecer a relação entre a quantidade de

gás adsorvido e a área superficial total do catalisador, i.e. a área interna e externa das partículas. A área BET, ou área específica, é então calculada como sendo a área superficial total por massa de catalisador [46]. Esta análise foi realizada pelo *Instituto Pedro Nunes* com recurso ao equipamento *ASAP 2000 V2.04*.

3.3.4 Análise Granulométrica

A análise granulométrica foi realizada com base na tecnologia de difração laser e permite obter a distribuição do tamanho de partículas (DTP) do catalisador. As partículas de catalisador são percorridas por um feixe laser que interage com as mesmas e gera uma variação angular da intensidade da luz difundida que é correlacionada com o tamanho da partícula; efetivamente, partículas maiores dispersam a luz em menores ângulos e partículas pequenas dispersam em ângulos maiores. Assim, e com base na teoria de Mie, é possível correlacionar a intensidade da dispersão angular com o tamanho das partículas [47]. Esta análise foi efetuada no *Instituto Pedro Nunes* com recurso ao equipamento *Mastersizer 3000*.

3.3.5 SEM/EDS

A microscopia de varrimento eletrónico (SEM) com espectroscopia por dispersão de energia (EDS) permite obter uma imagem na escala micrométrica das partículas de catalisador bem como identificar os elementos químicos presentes na sua superfície. Esta técnica baseia-se na análise dos raios X emitidos pela matéria em resposta a uma incidência de partículas carregadas, eletrões. Esta análise foi realizada pela Universidade de Aveiro com os equipamentos *Bruker SCU* e *Hitachi Tabletop microscope TM4000Plus*.

3.3.6 XRD

Na análise XRD (difração de raios X), radiação policromática proveniente de um tubo de raios X irradia a amostra de catalisador. Com recurso a um detetor de radiação semiconductor, acoplado de um analisador de altura de pulso, é possível analisar o espectro de energia dos raios X dispersos para um determinado ângulo [48]. Este método permite obter informações da estrutura cristalográfica, composição química entre outros parâmetros físicos.

Esta análise foi realizada pela Universidade de Aveiro com o equipamento *Rigaku Geiger-Flex* sendo os difratogramas obtidos numa amplitude de 10° a 145°.

4 Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos no decorrer deste trabalho. Inicialmente é interpretada a atividade catalítica e seletividade do catalisador, obtidas a partir do consumo de H_2 e da concentração de ANL no produto. Posteriormente, através dos resultados obtidos em GC-FID, é apresentada e discutida a evolução da concentração dos produtos ao longo do tempo. Esta é correlacionada paralelamente com os parâmetros apresentados anteriormente. Por fim são interpretados os resultados das análises ao catalisador industrial fresco e usado, tentando correlacionar estes resultados com os obtidos anteriormente. Por motivos de confidencialidade empresarial os valores calculados foram normalizados. Este ajuste traduz-se numa representação adimensional de valores e não interfere na interpretação e analogia dos resultados.

Neste trabalho foram realizados três testes, A, B e C, com 36, 9 e 11 ciclos de 7 horas cada, perfazendo um total de 253, 63 e 77 horas, respetivamente, de teste catalítico (excecionalmente o ciclo 17 do teste A correspondeu a 8 horas de atividade). Em cada ciclo foi recolhida uma amostra do produto reacional no início (tempo inicial) e posteriormente a cada hora, totalizando 8 amostras por cada ciclo. Cada uma das amostras foi analisada por GC-FID para se obter a progressão temporal da concentração de cada composto presente no produto. A primeira amostra recolhida em cada ciclo corresponde ao momento de início da atividade do catalisador ($t = 0$ h) e, como tal, representa uma destabilização do estado do ciclo anterior ocorrida durante o período de interrupção, caracterizada pelo aumento da concentração de CHA, CHANIL, CHOL, DICHA e BZ e diminuição de ANL, CHONA e CHENO. Como tal, uma vez que não representa o verdadeiro desempenho do catalisador em condições operacionais e de modo a facilitar a interpretação gráfica, esse resultado não foi incluído nas figuras apresentadas. Para todos os gráficos apresentados as linhas verticais a tracejado vermelho indicam a mudança de ciclo.

4.1 Atividade Catalítica e Seletividade

Na globalidade dos ciclos a atividade catalítica apresenta uma tendência decrescente, sendo que no teste A (Figura 4.1) é notório que o maior decréscimo dá-se nos ciclos iniciais (ciclos 1 a 10), continuando a diminuir ligeiramente até no último ciclo apresentar uma perda de 26% relativamente ao início do teste. No teste B e C é apresentada uma tendência homóloga, porém com o teste C a apresentar uma tendência mais suave (Figura 4.2).

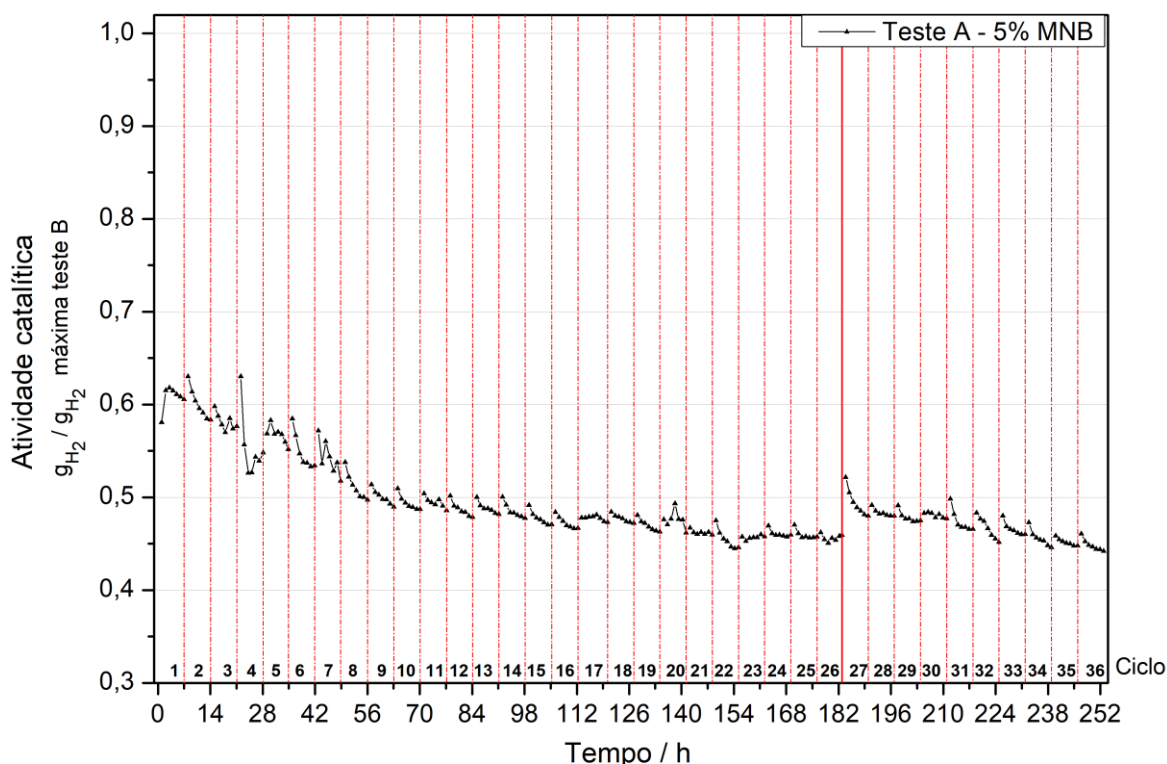


Figura 4.1 - Progressão da atividade catalítica na total extensão do teste A.

Comparando os diferentes testes verifica-se que o teste C apresenta valores superiores de atividade, indicando que no teste A e B, e talvez também no teste C, o catalisador não se encontrava inicialmente no seu potencial máximo de atividade. Seria necessário um teste com uma concentração de MNB na alimentação e/ou caudal de alimentação tal que o reagente não fosse todo consumido para confirmar se o catalisador se encontra ou não no seu máximo potencial no início do teste C; tal não foi possível devido a limitações de tempo. Analisando a Figura 4.2 é possível verificar que a relação entre o nível de atividade e a concentração de MNB na alimentação, apesar de homóloga, não é proporcional, uma vez que para o teste C (30% MNB) a atividade não é o triplo da do teste B (10% MNB).

No ciclo 9 do teste B e em vários do teste C ocorreram momentâneas perda de atividade catalítica, que rapidamente foi recuperada. Esta perda de atividade tem geralmente uma curta duração, sendo só identificada em 1/2 amostras. Nos respetivos períodos não houve alteração significativa das condições operacionais (pressão e temperatura) que pudesse explicar este fenómeno. Uma possível explicação para este acontecimento é o caudal de saída do produto reacional não ser suficientemente superior ao de alimentação, ou sofrer oscilações, e como tal não permitir a contínua entrada de hidrogénio no reator. Considerando esta hipótese, no ciclo 8 do teste C e nos ciclos consequentes realizou-se uma monitorização mais exaustiva do caudal de saída, sendo que no ciclo 8, 9 e 10 não se verificaram mais falhas. Como tal esta causa aparenta ser a responsável pelas falhas ocorridas. Adicionalmente, outra possível hipótese para

a perda de atividade é a entrada de N_2 no sistema decorrente da falha de alguma válvula, uma vez que este composto tem um efeito inibidor da atividade catalítica [49].

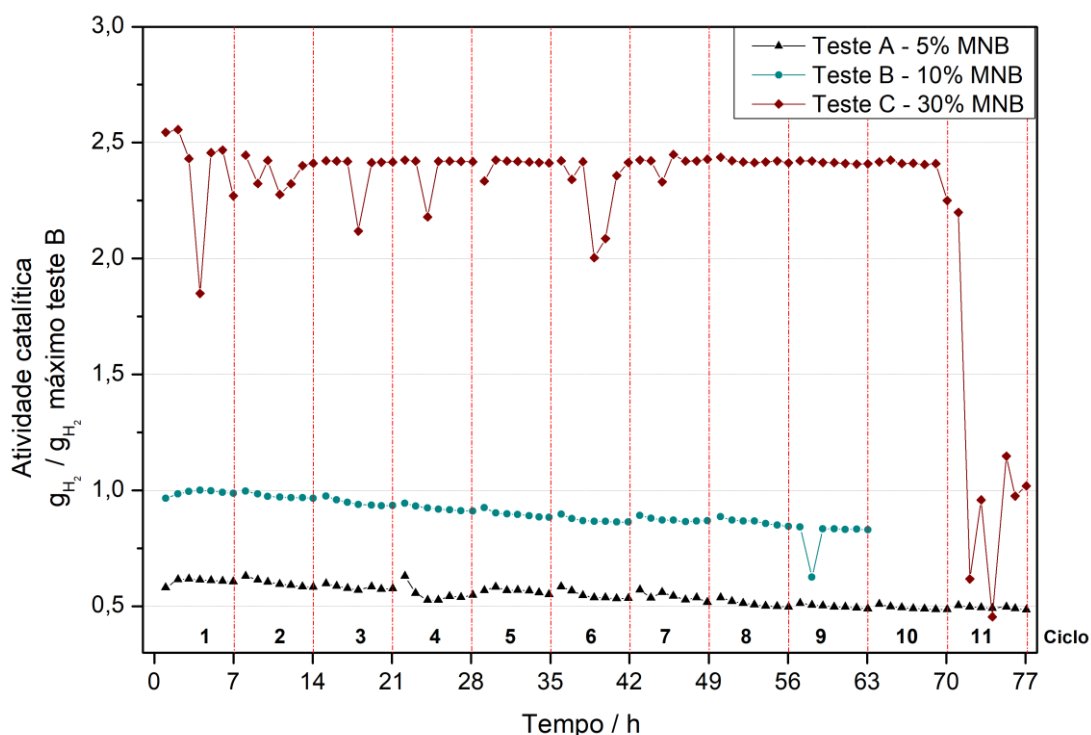


Figura 4.2 - Progressão da atividade catalítica nos testes A e B.

No último ciclo do teste C verificou-se uma perda contínua de atividade catalítica, que se iniciou no final do ciclo anterior. Foram realizadas tentativas de recuperação da atividade (através da paragem momentânea da alimentação de MNB/ANL no sistema), contudo a atividade não retomou os valores anteriores, mantendo o decréscimo. Isto indica que o catalisador está efetivamente em desativação catalítica, não sendo capaz de converter a totalidade do MNB alimentado.

Uma vez que no teste C e B houve uma maior atividade catalítica, mas também um menor número de ciclos realizados relativamente ao teste A, não é possível ter uma boa perspetiva do nível de atividade do catalisador entre ambos os testes. Para compreender se houve diferença na quantidade de H_2 consumida procedeu-se ao cálculo do integral da atividade catalítica no tempo para cada um dos testes, sendo que este resultado terá unidades de g_{H_2} / g_{cat} e cujo cálculo é explicado no Apêndice A. Este valor, apresentado na Tabela 4.1, representa a quantidade global de H_2 consumido por massa de catalisador, sendo que no teste A foi consumido ao longo dos 36 ciclos, no teste B ao longo de 9 ciclos e no teste C ao longo de 11 ciclos. O teste B, que teve uma duração de apenas 25% da do teste A, apresentou um consumo de H_2 correspondente a 46% do respetivo teste, isto mantendo um nível de atividade em média 63% superior, tal como visível na Figura 4.2. Já o teste C, apesar de ter uma duração inferior ao teste A, representou um

consumo global de hidrogénio 40% superior, com um nível de atividade catalítica 318% superior ao observado no teste A. Com isto é possível perceber que a desativação do catalisador no ciclo 11 do teste C ocorreu numa fase de operação posterior à atingida no teste A, em termos de conversão de MNB.

Tabela 4.1 - Consumo total de H_2 em cada teste catalítico.

	Teste A (253 horas)	Teste B (63 horas)	Teste C (77 horas)
Hidrogénio Consumido^a	1	0,460	1,40

^aValores normalizados pelo teste A

Os valores de seletividade foram determinados para cada amostra e encontram-se representados na Figura 4.3 para a total extensão do teste A e na Figura 4.4 para os restantes testes. É notório em todos os ensaios o aumento progressivo da seletividade para a produção de ANL, sendo que no teste A se verifica um aumento de 139% no final do teste relativamente ao início e novamente sendo a variação mais acentuada nos primeiros ciclos. No teste C o valor é mais estável a partir do 3º ciclo, o que leva a entender que provavelmente o catalisador se encontra no seu nível máximo de seletividade. Entre os diferentes testes é visível uma maior seletividade para os testes com maior concentração de MNB na alimentação. Este resultado reforça a importância da concentração de MNB na alimentação para favorecer a produção de ANL em detrimento de produtos secundários. Esta maior seletividade pode ser resultado de o catalisador ter uma maior quantidade de MNB para hidrogenar, ficando menos disponível para hidrogenar a ANL. Esta hipótese também explicaria o facto de ao longo dos ciclos se observar uma diminuição da atividade catalítica acompanhada do aumento da seletividade, uma vez que ao perder atividade o catalisador também fica menos disponível para hidrogenar a ANL, mantendo a hidrogenação completa do MNB, levando assim ao aumento da seletividade.

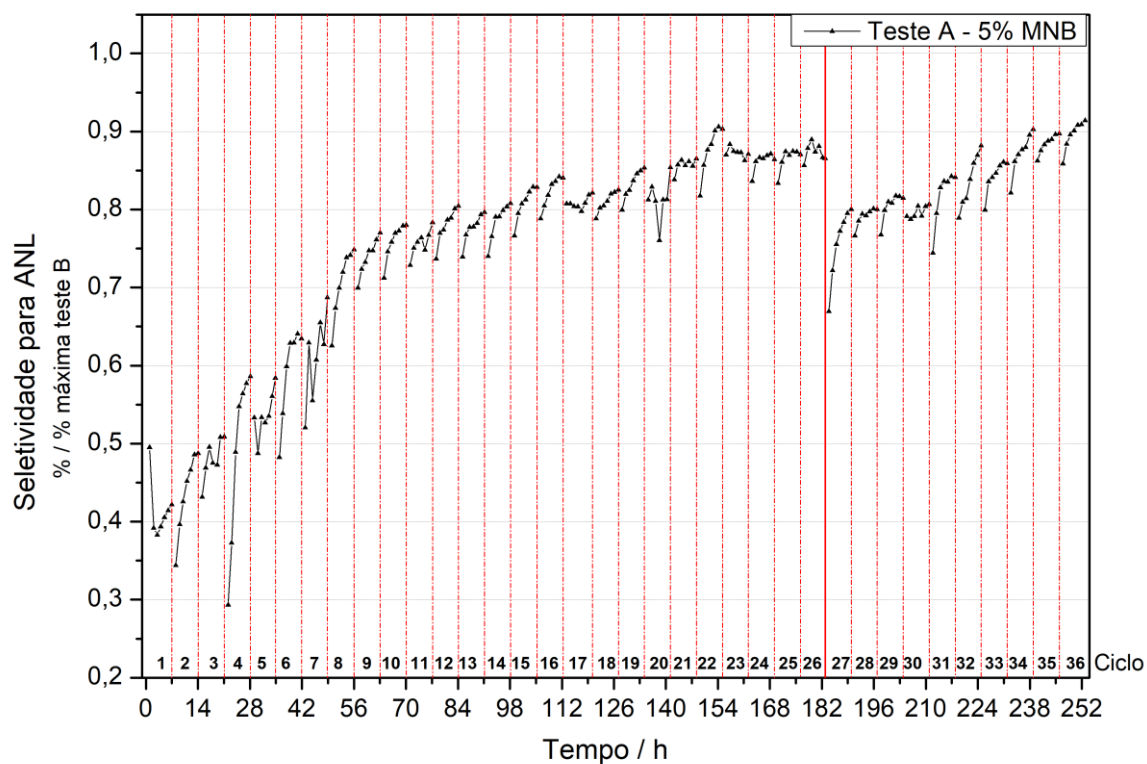


Figura 4.3 - Progressão da seletividade na total extensão do teste A.

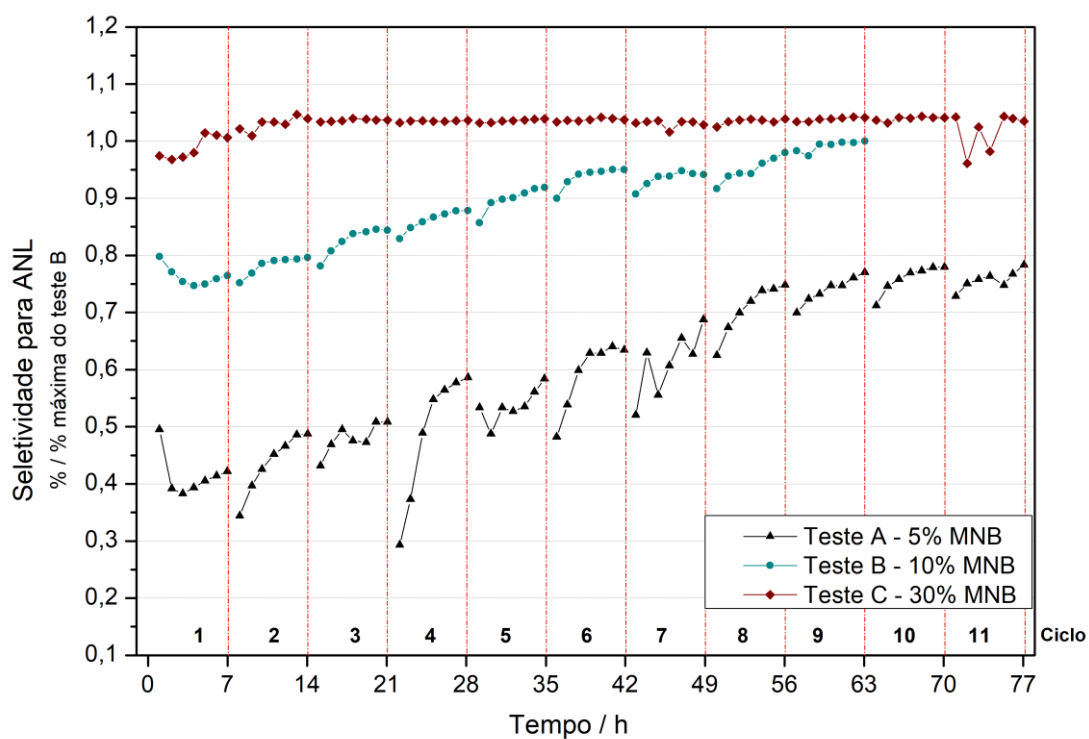


Figura 4.4 - Progressão da seletividade para os testes A, B e C.

4.2 Análises por GC-FID

Neste tópico é observada e interpretada a progressão das concentrações de produtos e reagente nas análises realizadas por GC-FID às amostras de produto reacional recolhidas no decorrer de cada teste catalítico. Para ser possível uma mais fácil interpretação gráfica foi removida a análise aos produtos da primeira amostragem de cada ciclo, uma vez que no período de interrupção ocorre um “afastamento” dos valores atingidos no ciclo anterior pelas razões anteriormente expostas. O sistema rapidamente reestabelece o estado anterior a partir da segunda amostragem. Também de modo a facilitar a interpretação gráfica os resultados da total extensão do teste A estão apresentados no Anexo C.

4.2.1 Concentração de Reagente - MNB

Começando por analisar a concentração de MNB nos produtos, verifica-se que este se mantém geralmente ausente, salvo algumas exceções, significando que é totalmente consumido na reação. Uma das exceções corresponde à primeira amostragem de cada ciclo; tal ocorre porque na fase de inertização do sistema reacional com N_2 (etapa vi. da paragem do ciclo reacional, detalhada na secção 3.2), a linha do azoto interceta-se com a linha de alimentação, impelindo a alimentação aí presente para o interior do reator numa fase em que o mesmo se encontra a baixa temperatura e sem alimentação de H_2 ; como no início do ciclo seguinte a primeira amostra é recolhida logo após o arranque do ciclo reacional, o MNB que se encontra dentro do reator é detetado na amostra pois não teve tempo de ser convertido, por vezes ainda sendo detetável na segunda amostra. Na Figura 4.5 podemos observar uma situação típica representativa da progressão da concentração de MNB ao longo de um ciclo reacional (correspondente ao ciclo 6 do teste A); os resultados de situações atípicas à aqui demonstrada encontram-se no Apêndice C.

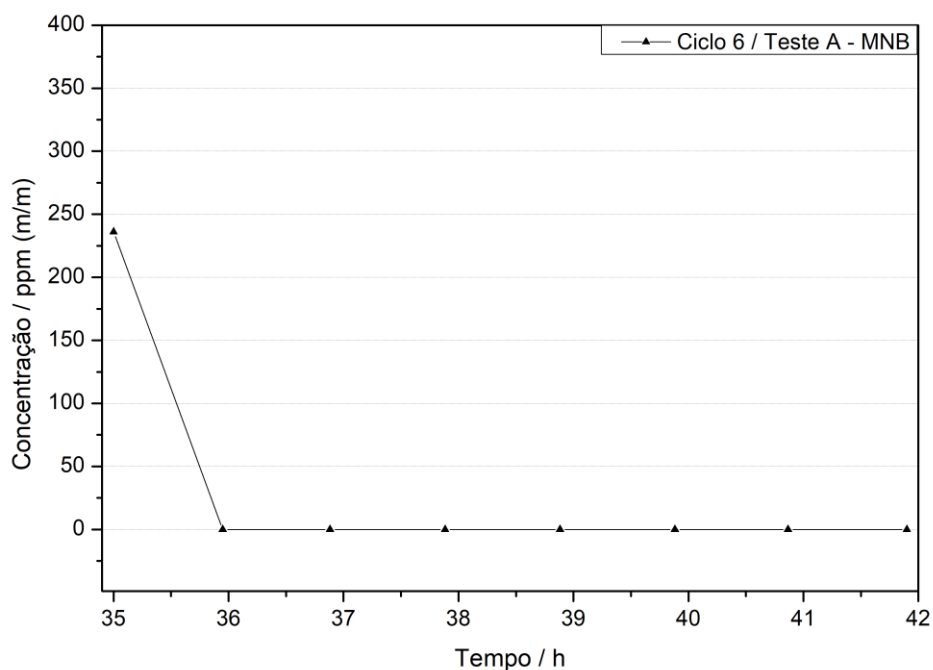


Figura 4.5 - Evolução típica da concentração de MNB (ciclo 6 do teste A).

4.2.2 Concentração do Produto Principal - ANL

A progressão da concentração de ANL (Figura 4.6) apresenta uma tendência crescente, tal como seria de esperar após análise da tendência da seletividade. Os resultados do teste C para a concentração de alguns produtos reacionais apresentam algumas irregularidades devido às falhas de atividade anteriormente explicadas; como tal será avaliada a tendência global. Entre os testes realizados verifica-se uma maior concentração de ANL nos testes B e C, o que reforça que uma maior concentração de MNB na alimentação além de levar a uma maior seletividade conduz também a uma mais elevada pureza de ANL no produto; de notar que tal podia não ser observado uma vez que para o teste B e C a concentração de ANL na alimentação (usada como solvente por motivos explicados na secção 2.3.2) é menor, e assim a maior seletividade observada neste teste poderia não ser suficiente para ultrapassar a menor concentração de ANL. No ensaio mais prolongado do teste A, representado na Figura C. 2 do Apêndice C, é visível o aumento mais acentuado até por volta do ciclo 10, continuando a aumentar progressivamente, mas com uma tendência para a estabilização. O comportamento mais atípico visível no ciclo 4 do teste A deveu-se a uma progressiva perda de pressão no sistema provocada pela diminuição da pressão na garrafa de H_2 utilizada, que foi substituída no ciclo seguinte. Porém, verifica-se que a concentração de ANL aparenta ter sido ligeiramente beneficiada pela diminuição da pressão. Este comportamento pode ser justificado pela hipótese já apresentada anteriormente relativamente ao aumento da seletividade com a diminuição da atividade, sendo que com pressões mais baixas de H_2 o catalisador perde capacidade de hidrogenação extensiva, o que o leva a perder capacidade de hidrogenar a ANL em produtos secundários.

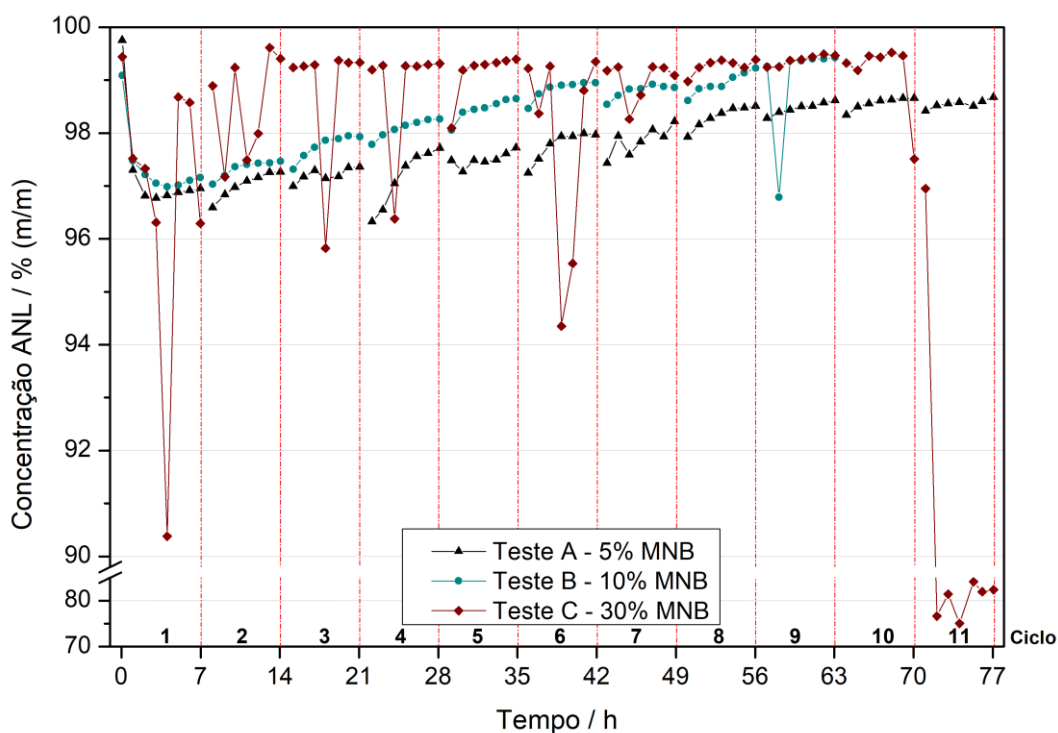


Figura 4.6 - Progressão da concentração de ANL.

4.2.3 Concentração de Produtos Secundários

O produto secundário dominante nos três testes é o CHA, representado na Figura 4.7. A concentração deste composto encontra-se numa gama de 0,07% a 2,80% (m/m) e apresenta uma tendência global decrescente, com um comportamento geralmente simétrico ao da ANL. Nos testes B e C foram obtidas as menores concentrações, sendo que é visível que para a maior concentração de MNB na alimentação (teste C) a progressão apresenta uma diminuição mais acentuada nos ciclos iniciais, o que também se verifica no teste B quando comparado com o teste A. Em termos médios, relativos ao teste A, a concentração de CHA foi 38% inferior no teste B e 76% inferior no teste C.

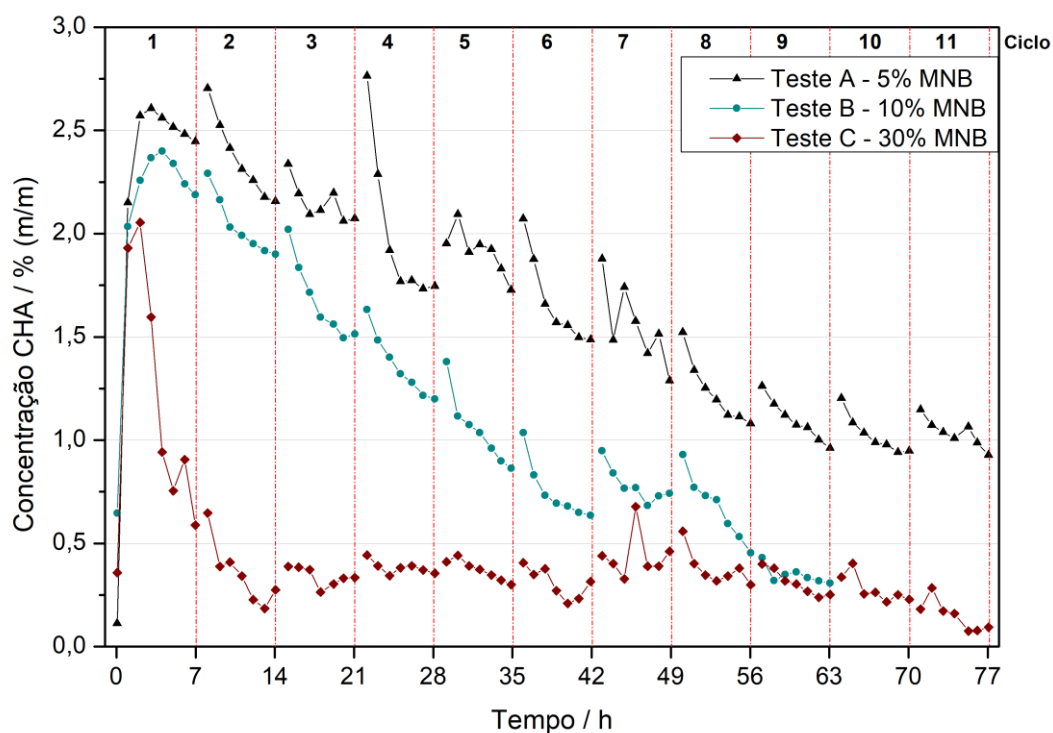


Figura 4.7 - Progressão da concentração de CHA.

Os seguintes produtos secundários presentes em maior quantidade são o CHANIL e o CHOL, com concentrações inferiores a 0,48% (m/m), sendo que o CHOL se mantém abaixo de 0,25% (m/m). Ambos os compostos apresentam uma tendência decrescente (Figura 4.8 e Figura 4.9), porém menos acentuada do que a observada no CHA. Em semelhança ao CHA, também a concentração de CHANIL apresenta uma diminuição mais acentuada no teste B e C, onde são observadas concentrações inferiores. A diferença média relativa deste composto entre o teste A e B passa de 10% nos 4 ciclos iniciais para 43% nos ciclos subsequentes, já no teste C verifica-se uma diferença de 80% relativamente ao teste A. A concentração de CHOL mantém-se, a partir do 4º ciclo, muito próxima entre os diferentes testes, e com um decréscimo mais suave. A maior estabilidade da concentração de CHOL está relacionada com a existência de um equilíbrio químico entre CHENO e CHONA, este último sendo o composto que hidrogena para originar o CHOL.

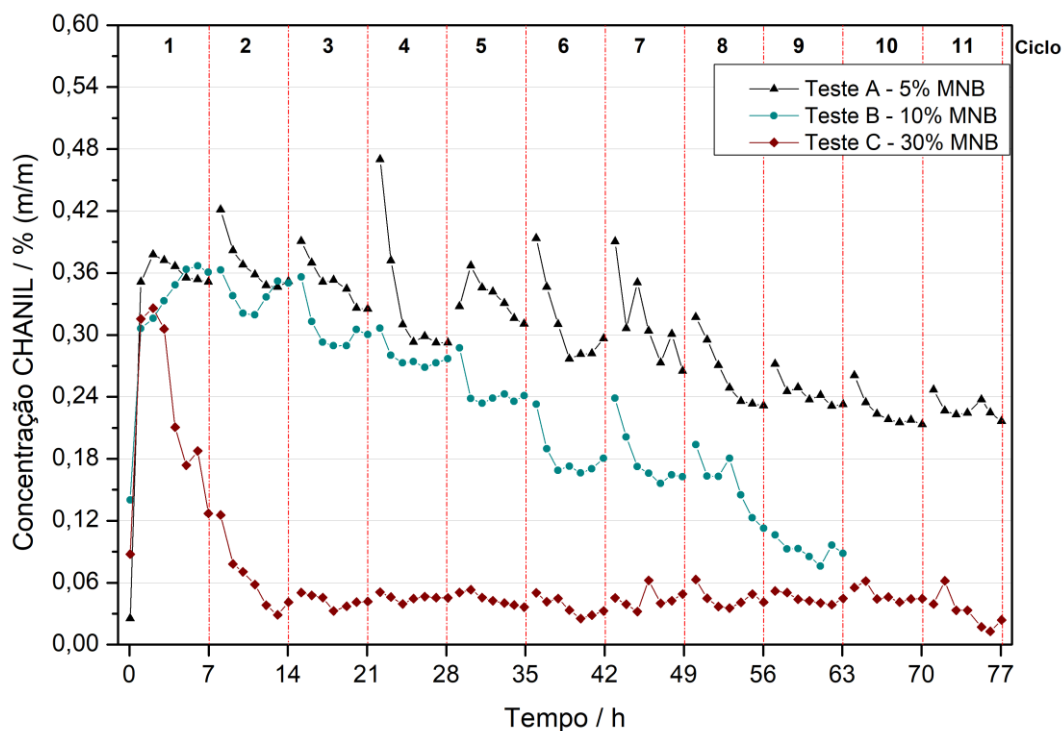


Figura 4.8 - Progressão da concentração de CHANIL.

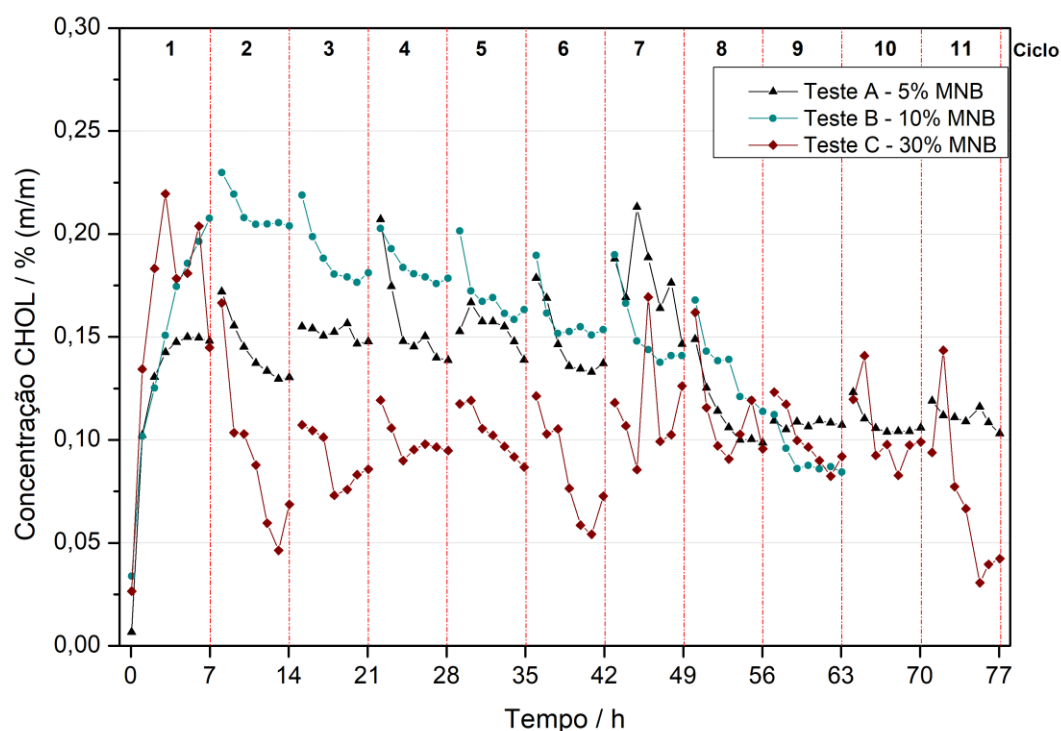


Figura 4.9 - Progressão da concentração de CHOL.

A concentração de DICHA, representada na Figura 4.10, apresenta também uma tendência decrescente, encontrando-se entre 20 e 700 ppm (m/m). A sua concentração é sempre inferior no teste C, onde após 7 horas de operação já se havia atingido uma concentração inferior a 100

ppm. No teste B só foi possível atingir tais concentrações após 55 horas de operação, enquanto que no teste A não foi possível atingir, mesmo na sua total extensão (ver Figura C. 5 no Apêndice C). Este composto, de elevada massa molecular, é indesejado em termos industriais dada a elevada complexidade para o separar do produto reacional. Como tal, a concentração de MNB na alimentação tem um papel importante para permitir obter concentrações inferiores de DICHA, sendo que no teste C esta foi 86% inferior relativamente ao teste A, e no teste B foi 54% inferior, também relativamente ao teste A.

A DICHA estabelece um equilíbrio químico com o CHANIL (conf. Figura 2.2), que se evidencia na representação gráfica da concentração de DICHA em função da concentração de CHANIL, aqui presente na Figura 4.11 (para o teste A apenas estão representados os dados relativos aos 9 ciclos iniciais para comparação com o teste B, a representação completa é possível verificar no Apêndice C). A dispersão dos dados aproxima-se de uma reta que cruza a origem, e cujo declive é inferior para maiores concentrações de MNB na alimentação, indicando um deslocamento do equilíbrio no sentido de formação de CHANIL. Uma explicação para este deslocamento é a maior formação de H_2O no meio reacional devido à maior quantidade de MNB convertido que origina H_2O através das reações em que é reagente (conf. Figura 2.2). Este efeito de diluição no interior do reator, que não é detetado nas análises realizadas em GC-FID uma vez que a esta análise só deteta compostos que contêm carbono na sua composição, leva a uma diminuição da concentração efetiva de CHANIL e consequentemente a uma menor conversão em DICHA. Por outro lado com a maior concentração de MNB também há uma menor disponibilidade de sítios ativos responsáveis pela hidrogenação, o que leva a uma diminuição da velocidade no sentido direto.

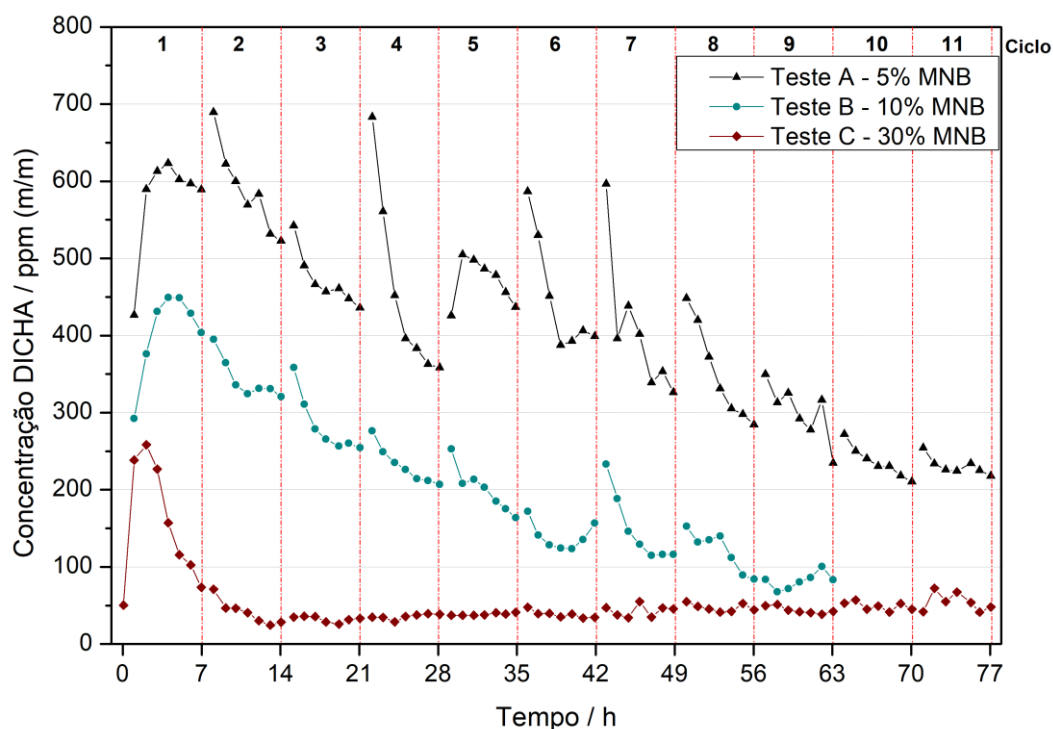


Figura 4.10 - Progressão da concentração de DICHA.

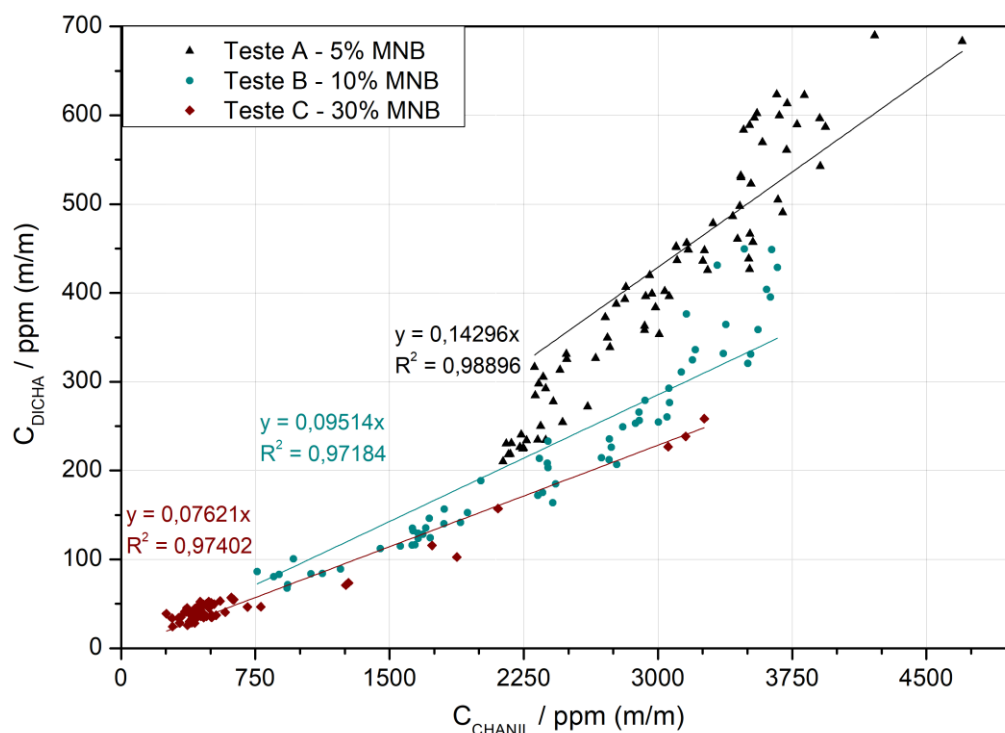


Figura 4.11 - Representação da relação DICHA vs. CHANIL.

Ao contrário dos restantes produtos secundários, as concentrações de CHONA e CHENO aumentam progressivamente ao longo de cada teste, sendo que o aumento é mais acentuado no caso da CHONA (Figura 4.12 e Figura 4.13). A maior concentração de MNB na alimentação

leva a maiores concentrações de CHONA no produto reacional, sendo na generalidade do teste C superior a 0,1% (m/m).

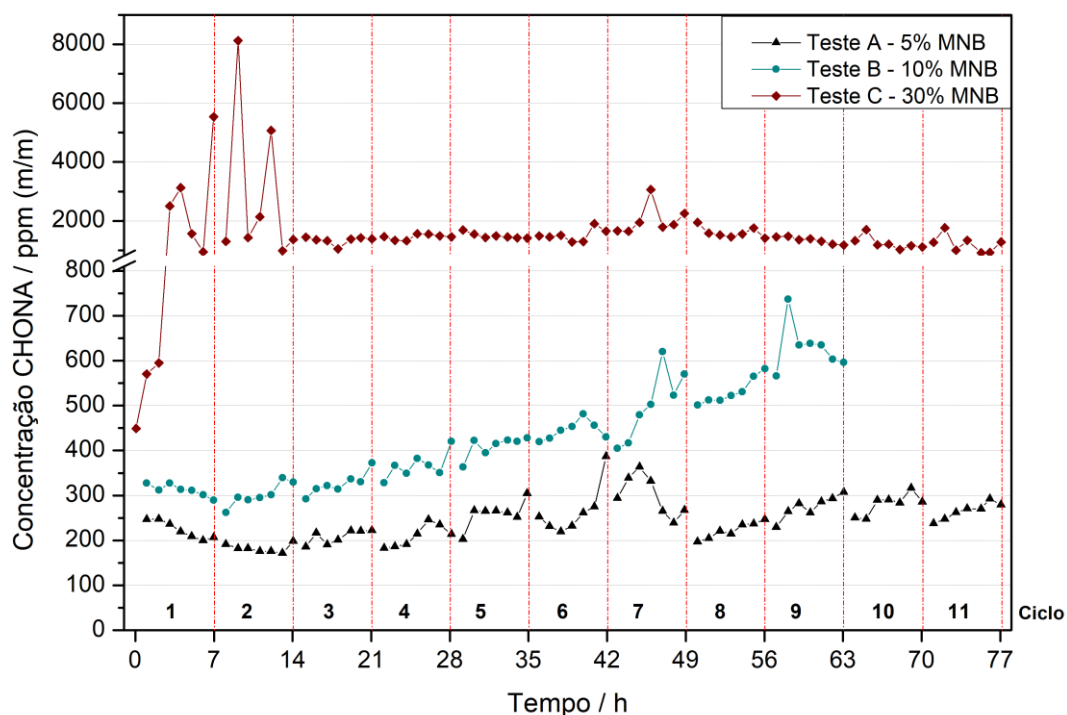


Figura 4.12 - Progressão da concentração de CHONA.

Já a concentração de CHENO (em menor concentração, ca. < 600 ppm), tem uma tendência de aumento menos acentuada, sendo que no teste C inclusivamente passa para uma tendência decrescente após o 8º ciclo. Comparando os valores absolutos de concentração entre os diferentes testes estes são próximos, pelo que a alimentação de MNB não provoca um efeito significativo na concentração deste composto.

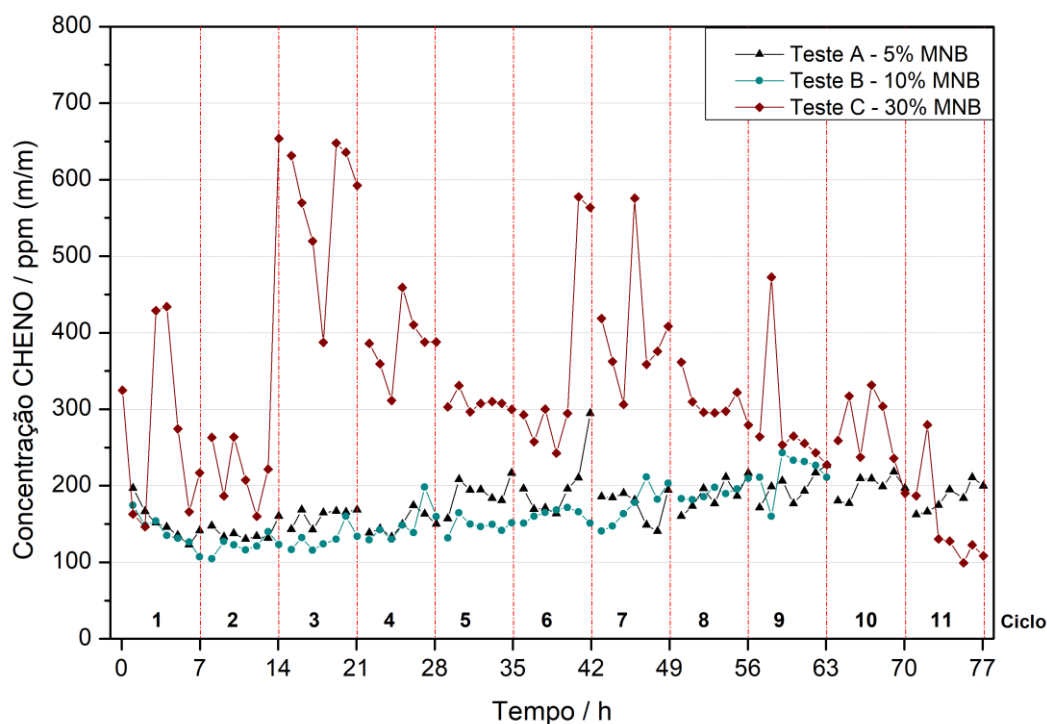


Figura 4.13 - Progressão da concentração de CHENO.

Também a CHONA e CHENO estabelecem uma relação de equilíbrio (conf. Figura 2.2). O aumento da concentração de CHONA observado anteriormente e não aumento da concentração de CHENO indica que houve um deslocamento do equilíbrio no sentido da CHONA provocado pelo aumento da água formada no interior do reator, tal como explicado anteriormente, deslocando-se assim o equilíbrio $\text{CHONA} + \text{ANL} \rightleftharpoons \text{CHENO} + \text{H}_2\text{O}$ no sentido de formação de CHONA, contribuindo também para uma maior formação de ANL. Este efeito torna-se evidente ao observar a representação da concentração de CHENO em função da concentração de CHONA presente na Figura 4.14 (para o teste C não foram considerados os pontos de ocorrência de falhas de atividade, uma vez que estas ocorrências originam destabilizações no equilíbrio; novamente para o teste A apenas foram incluídos 9 ciclos, representação completa no Apêndice C). É visível que os pontos formados por esta representação se aproximam de uma reta que passa na origem, com menor declive para o teste B e C (maiores concentrações de CHONA).

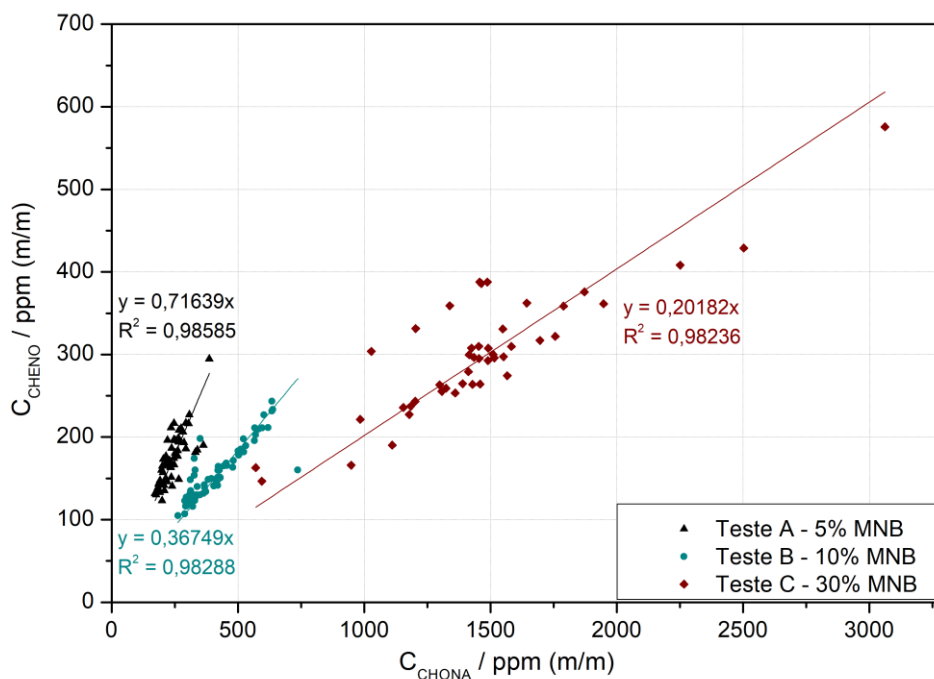


Figura 4.14 - Representação da relação CHENO vs. CHONA.

O BZ é o produto secundário proveniente da ANL formado em menor quantidade (ca. < 100 ppm). A sua concentração (Figura 4.15) é semelhante entre os três testes e em todos demonstra um decréscimo progressivo, tal como seria de esperar resultante da diminuição da atividade catalítica.

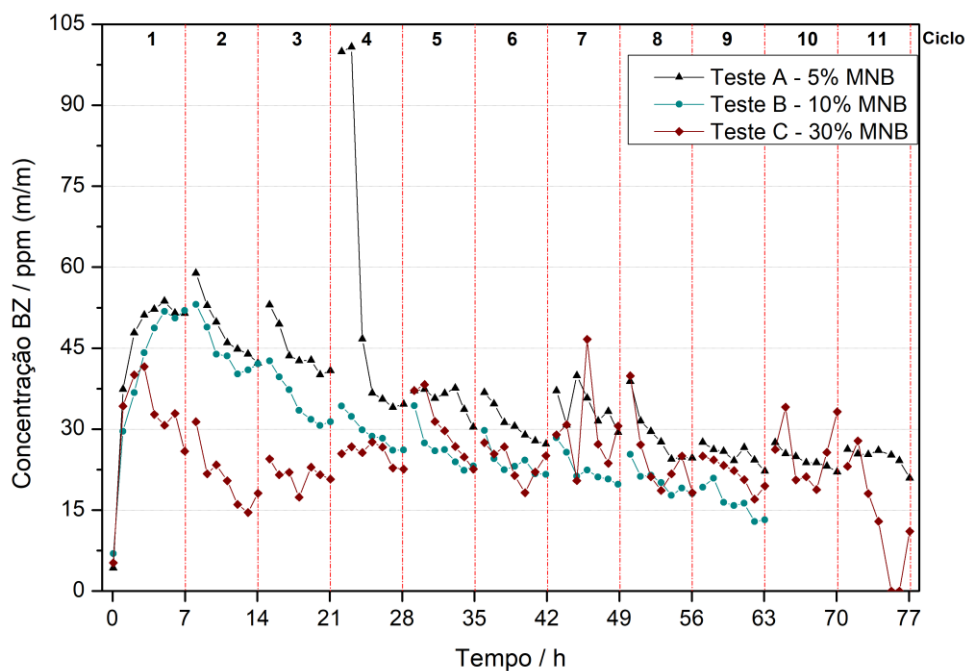


Figura 4.15 - Progressão da concentração de BZ.

A TOL, tal como explicado no Apêndice B, provém do tolueno presente no BZ utilizado pela Bondalti para obtenção do MNB, sendo que aí se encontra sob a forma de nitrotolueno e na ANL sob a forma de TOL. Como tal a sua concentração nas amostras (Figura 4.16) depende da recolha de MNB e/ou ANL utilizada na alimentação do respetivo ciclo, mantendo-se sempre abaixo de 50 ppm (m/m).

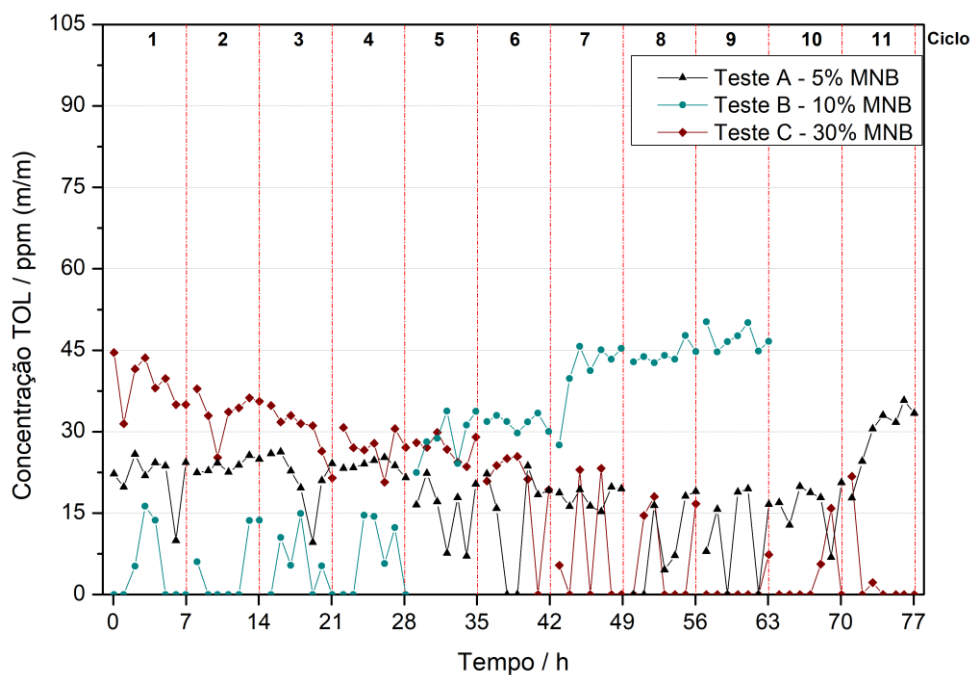


Figura 4.16 - Progressão da concentração de TOL

4.3 Caracterização do Catalisador Industrial

Às três amostras de catalisador, fresco, catalisador A (usado, proveniente do teste A) e catalisador B (usado, proveniente do teste B), foram realizadas diversas análises por forma a averiguar o estado do catalisador após operação e ainda poder aferir se a operação sob diferentes condições reacionais provoca efeitos significativos na morfologia do catalisador.

4.3.1 Área BET

O valor da área BET é um parâmetro importante na análise a catalisadores, uma vez que a reação se dá na interface líquido-sólido. É possível verificar (Tabela 4.2) que o catalisador A teve uma perda significativa de área superficial (33%), o que explica também a sua perda progressiva de atividade. Por outro lado, o catalisador B, que também apresentou uma perda progressiva de atividade, mantém uma área BET semelhante à do catalisador fresco. O aumento do diâmetro médio dos poros para ambos os catalisadores usados pode ser devido à deposição de compostos de elevada massa molecular nos poros mais pequenos do catalisador. Esta hipótese é suportada pela presença de carbono na análise SEM/EDS das amostras A e B.

Tabela 4.2 - Área BET e diâmetro médio de poro das amostras de catalisador.

	Catalisador fresco	Catalisador A	Catalisador B
Área BET ^a	1	0,667	1,04
Diâmetro médio poro ^a	1	1,13	1,11

^aValores normalizados pelo catalisador fresco

4.3.2 Análise Granulométrica

A análise granulométrica permite aferir a distribuição do tamanho de partículas (DTP) do catalisador. Os valores médios encontram-se na Tabela 4.3 enquanto na Figura 4.17 temos a distribuição (A) e distribuição cumulativa (B). Entre o catalisador fresco e os catalisadores usados é visível um aumento do declive da distribuição cumulativa nos últimos. Isto indica que as partículas são mais homogêneas, não existindo tanta discrepância de tamanhos, algo que também é visível na análise SEM/EDS. O que se verifica é consequência de um desgaste das partículas provocado pela agitação, levando a um deslocamento e alongamento do pico da distribuição (Figura 4.17 A) para a esquerda, mais evidente no catalisador A que operou por mais tempo.

Tabela 4.3 - Diâmetro médio das partículas de catalisador.

	Catalisador fresco	Catalisador A	Catalisador B
Diâmetro médio ^a	1	0,753	0,883

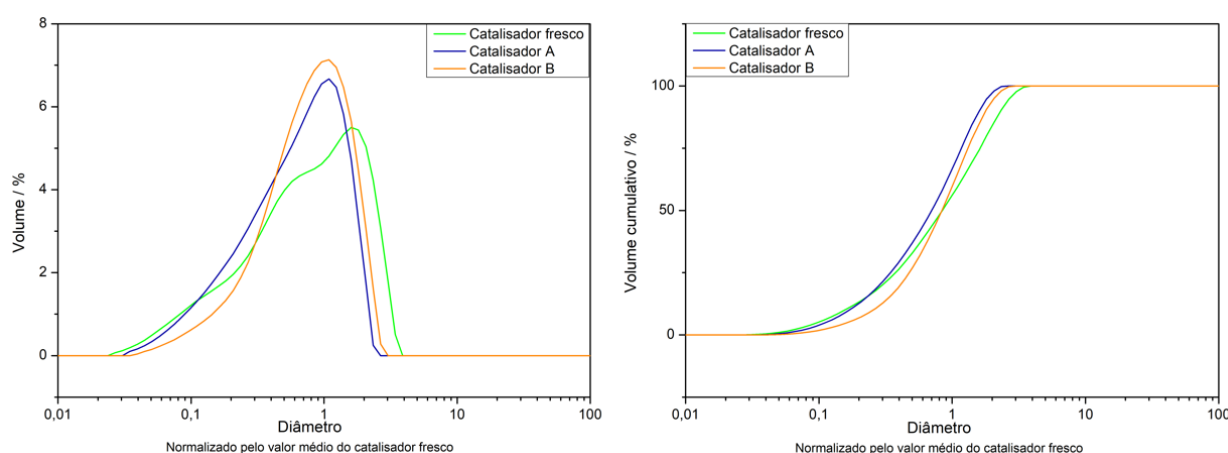
^aValores normalizados pelo catalisador fresco

Figura 4.17 - Distribuição granulométrica (A) e distribuição granulométrica cumulativa (B) das partículas de catalisadores.

4.3.3 SEM/EDS

A análise SEM/EDS permitiu obter uma imagem das partículas de catalisador à escala micrométrica bem como uma identificação dos elementos químicos aí presentes. Nas imagens

do catalisador usado (Figura 4.19 e Figura 4.20) as partículas aparentam ser mais uniformes e com arestas mais boleadas do que no catalisador fresco (Figura 4.18), particularmente no catalisador do teste A. Tal deve-se ao desgaste do catalisador no interior do reator, fortemente provocado pela agitação, e que foi mais extenso neste ensaio (253 h no teste A vs. 63 h no teste B). No catalisador fresco (Figura 4.18) são identificáveis partículas de grandes dimensões cuja composição é Si e O, sem Ni, que nas amostras após reação apresentam dimensões inferiores. Porém, após reação e particularmente no catalisador A (28,5% vs. 15,5% m/m no catalisador B) é detetado carbono provavelmente derivado da deposição de compostos de elevado peso molecular, como a DICHA cuja concentração é superior no teste A. Adicionalmente pode ocorrer formação de coque durante o processo reacional [50], porém a temperatura utilizada não favorece esta ocorrência ($T_0 < 200\text{ }^{\circ}\text{C}$). No catalisador fresco também é detetável carbono (7,1% m/m), todavia distribuído em partículas cuja composição é sílica e que poderá corresponder a carbonato de sílica originado sob elevadas temperaturas durante o método de síntese do catalisador [51]. No catalisador A e em menor quantidade no catalisador B, foi detetado alumínio que se julga ser proveniente de resíduos presentes no sistema reacional de testes anteriores. Adicionalmente no catalisador B foi detetado flúor, provavelmente proveniente da degradação de um vedante do sistema de alimentação ao reator.

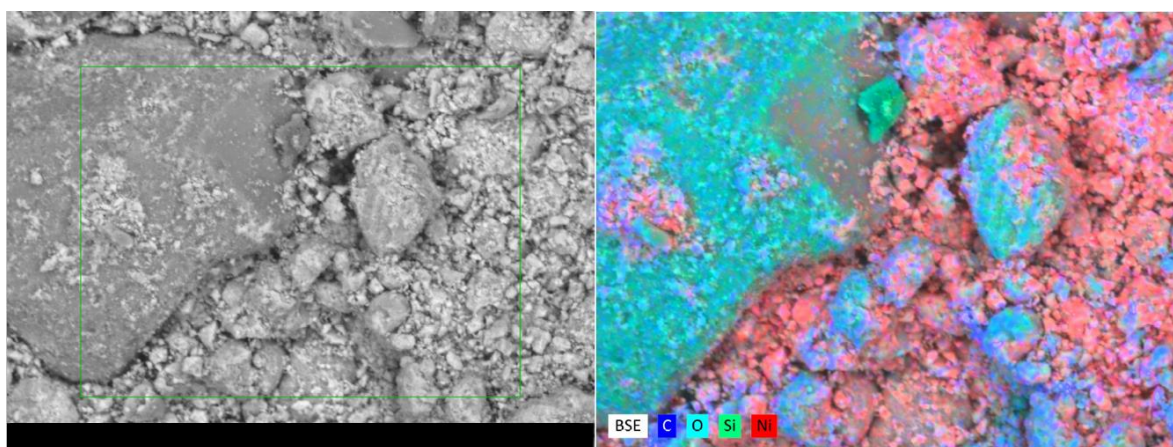


Figura 4.18 - Análise SEM/EDS ao catalisador fresco.

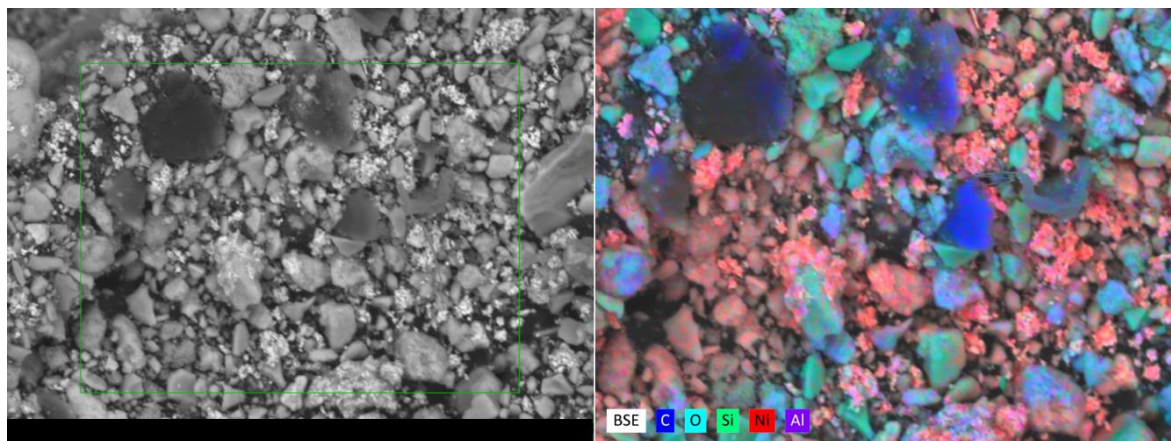


Figura 4.19 - Análise SEM/EDS ao catalisador A.

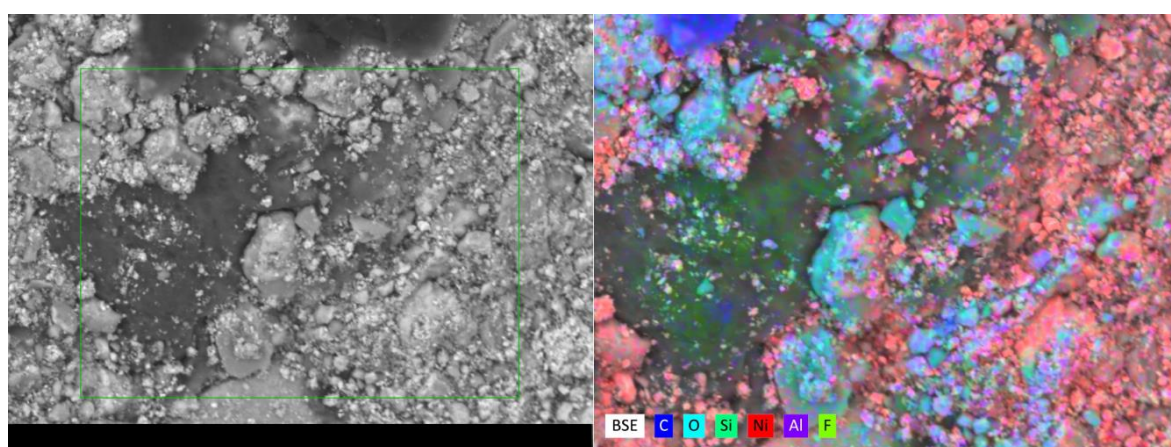


Figura 4.20 - Análise SEM/EDS ao catalisador B.

4.3.4 XRD

Através da caracterização XRD foi possível identificar sólidos cristalinos presentes no catalisador, nomeadamente SiO_2 (dióxido de silício), NiO (óxido de níquel) e Ni (níquel), este último a representar mais de 90% da composição em todas as amostras. Esta composição está de acordo com o que seria expectável obter neste tipo de catalisador. Analisando os difratogramas (Figura 4.21 a Figura 4.23) verifica-se que houve um estreitamento dos picos de níquel nos catalisadores usados quando comparados com o catalisador fresco, o que indica um aumento do tamanho dos cristais de níquel. A relação entre os diâmetros dos cristais foi estimada com base na equação de Scherrer e encontra-se na Tabela 4.4 [52]. Este aumento pode ser devido a fenómenos de sinterização a elevadas temperaturas, visto se tratar de uma reação altamente exotérmica e ainda é agravado pela presença de água. Este mecanismo de desativação catalítica, detalhado na secção 2.4.2, pode também ter contribuído para a diminuição do tamanho de poros e área BET observada acima, devido ao colapso dos poros mais pequenos. Visualmente é possível constatar a aglomeração dos cristais de níquel nas figuras de SEM/EDS, quando observadas as partículas de tonalidade vermelha, sendo que o processo foi mais intenso no catalisador A (aumento de 70% no catalisador A vs. 50% no catalisador B).

Tabela 4.4 - Relação entre tamanho dos cristais de níquel.

	Catalisador fresco	Catalisador A	Catalisador B
Diâmetro (relativamente ao catalisador fresco)	1	1,7	1,5

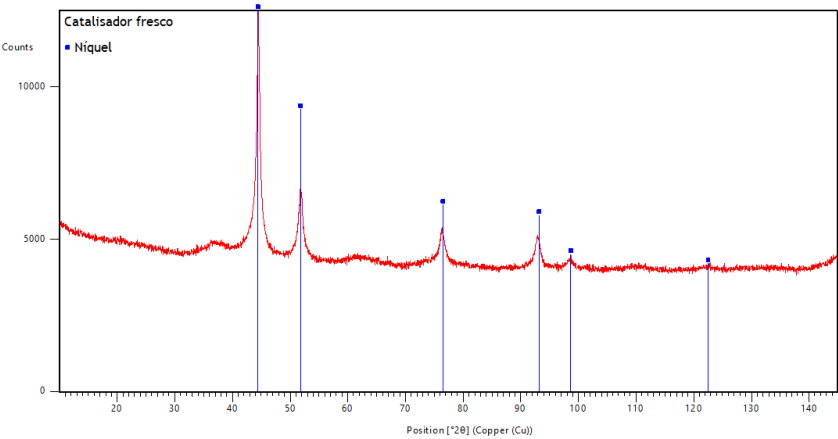


Figura 4.21 - Difratoograma de XRD do catalisador fresco.

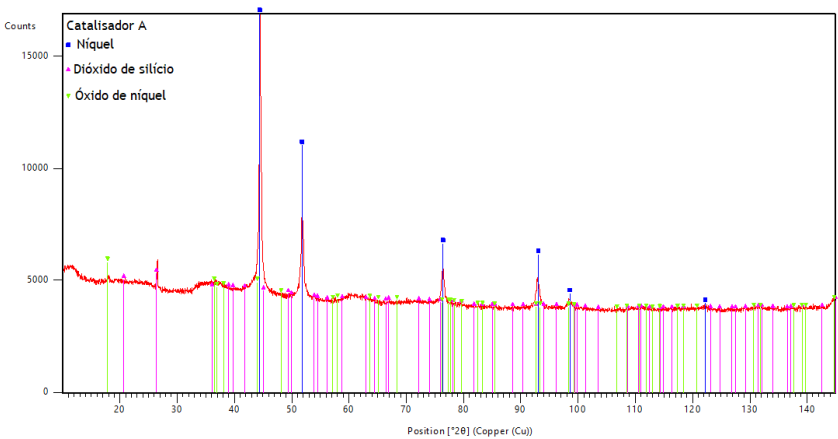


Figura 4.22 - Difratoograma de XRD do catalisador A.

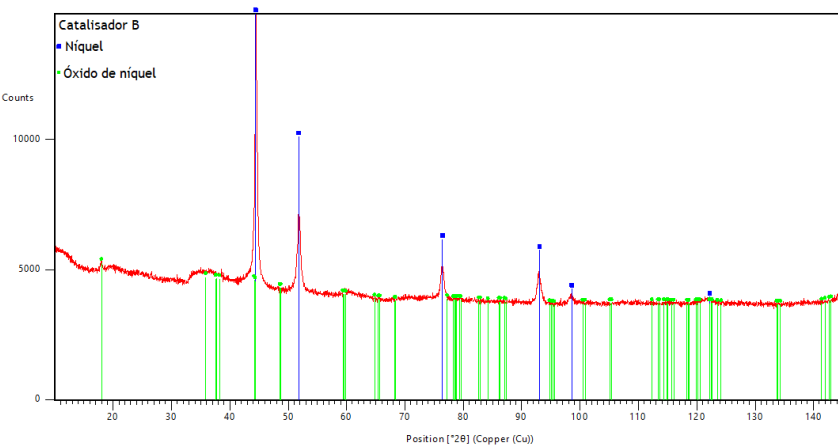


Figura 4.23 - Difratoograma de XRD do catalisador B.

5 Conclusões

Neste trabalho foi avaliado o desempenho de um novo catalisador industrial à base de níquel na hidrogenação de MNB em ANL através de dois testes catalíticos, utilizando catalisador fresco proveniente de uma mesma amostragem. Ao longo de cada ciclo reacional foram recolhidas e analisadas 8 amostras.

O primeiro teste catalítico (teste A) permitiu aferir a estabilidade do catalisador ao longo de 253 h de operação enquanto no teste B e teste C foi avaliado o efeito da maior concentração de MNB na alimentação (10% e 30% MNB m/m, respetivamente). Analisando individualmente a total extensão de cada teste, verificou-se uma diminuição progressiva da atividade catalítica (26% na totalidade do teste A) e um comportamento oposto na seletividade em ANL. Em termos de produto isto representou um aumento progressivo da concentração de ANL, CHONA e CHENO e diminuição da concentração de CHA, CHANIL, CHOL, DICHA e BZ. Esta progressão de concentrações julga-se ser devida à diminuição do poder de hidrogenação do catalisador, que progressivamente perde a capacidade de hidrogenar a ANL e a CHONA nos produtos secundários daí derivados.

Quando comparando os testes realizados verificou-se que a maior concentração de MNB na alimentação representou um aumento da atividade catalítica e da seletividade. Em particular no teste B verificou-se um aumento médio de 63% na atividade e 64% na seletividade relativamente ao teste A, sendo a diferença superior para o teste C. Estes fatores indicam que no teste A, B e talvez no teste C o catalisador não se encontrava inicialmente no seu potencial máximo de atividade (avaliado em termos de consumo horário de H_2 por massa de catalisador). Testes com maior concentração de MNB eram necessários para aferir o máximo potencial do catalisador. Em termos de produto reacional, a maior concentração de reagente resultou também num aumento da concentração da ANL e da CHONA, e diminuição dos restantes produtos secundários, em particular a DICHA e o CHANIL, tiveram uma redução superior a 40% no teste B relativamente ao teste A, sendo estes compostos indesejados a nível industrial devido à sua difícil separação do produto final. O CHA, produto secundário formado em maior quantidade, teve uma redução de 38% no teste B relativamente ao teste A, com uma diferença superior para o teste C. Posto isto, é possível aferir que em termos de produto reacional a maior concentração de MNB na alimentação teve um efeito benéfico na produção de ANL, apesar de também aumentar a concentração de CHONA.

Através das análises realizadas às amostras de catalisador, isto é, fresco, catalisador A (após teste A) e catalisador B (após teste B), são evidentes os indícios do desgaste sofrido durante a atividade reacional. Um dos efeitos detetados é uma diminuição do tamanho das

partículas, provocada pela agitação, resultando em partículas menores e mais homogêneas e boleadas. Apesar das partículas de catalisador usado apresentarem em média menores dimensões, os cristais de níquel, principal componente cristalino em todas as amostras (> 90%), apresentam dimensões maiores em ambos os catalisadores usados. Este resultado é coincidente com os efeitos da desativação catalítica por degradação térmica (sinterização), que resulta na aglomeração dos cristais de níquel de menores dimensões. Nas duas amostras de catalisador foi detetada a presença de carbono (28,5% no catalisador A vs. 15,5% no catalisador B), porém a deposição destes compostos de elevada massa molecular, como a DICHA, apenas levou a uma diminuição da área BET do catalisador A, em 33%. Contudo, em ambos os catalisadores houve um aumento do tamanho médio dos poros (13% no teste A e 11% no teste B) que, além da deposição de compostos, pode ter sido potenciado pelo colapso dos poros mais pequenos devido à elevada temperatura da reação fortemente exotérmica.

5.1 Objetivos Realizados

Neste trabalho foi avaliado com êxito o desempenho de um novo catalisador industrial através de três testes catalíticos, utilizando catalisador fresco proveniente de uma mesma amostragem. Avaliou-se a estabilidade do catalisador bem como a influência da concentração de MNB na alimentação. Foi analisada a progressão da composição do produto reacional através de análises GC-FID que permitiu determinar a atividade catalítica e seletividade. Adicionalmente foram caracterizadas as amostras de catalisador fresco e usado após o teste A e B e os seus resultados foram interpretados e correlacionados com os ensaios catalíticos.

5.2 Limitações e Trabalhos Futuros

É necessário referir o período de pandemia atravessado no decorrer deste trabalho, que representou uma grande limitação na execução do trabalho experimental.

Um inconveniente encontrado na realização dos testes é a necessidade de monitorização e controlo manual do caudal da água de arrefecimento e de produto. Para tal é sugerido a implementação de um sistema de controlo automático de ambos os caudais. Idealmente, e de forma a ir de encontro aquilo que são as condições industriais, a instalação poderia ser automatizada de forma a poder operar em 24 h, sendo apenas atribuído ao operador a reposição de alimentação e recolha de produto e amostras.

Para trabalhos futuros é proposto avaliar o efeito de um maior espectro de concentrações de MNB na alimentação, de modo a ser atingido o potencial máximo de atividade do catalisador e obter um melhor entendimento da relação deste parâmetro dos produtos reacionais. Era conveniente que os testes fossem realizados até se ter um consumo global de H_2 equivalente para que a comparação entre estados do catalisador fosse mais fidedigna.

Adicionalmente sugere-se aprofundar o conhecimento do efeito de armazenamento do catalisador em mistura reacional e/ou ANL, nomeadamente identificar quais as condições necessárias de pressão/composição para que o fenómeno de aumento da atividade catalítica se dê, tal como ocorrido no ciclo 27 do teste A e em trabalhos anteriores.

Em termos de análises catalíticas seria relevante poder determinar a área superficial da fase ativa, níquel, uma vez que a área BET, obtida para este trabalho, representa a superfície total do catalisador (níquel + sílica) porém a reação dá-se apenas na superfície metálica.

5.3 Apreciação Final

A realização deste trabalho permitiu obter um grande conhecimento da realidade industrial assim como contactar com diferentes técnicas laboratoriais. Permitiu desenvolver um pensamento crítico para identificar e resolver os problemas encarados no decorrer dos ensaios. Além disso foi estudada uma temática que, apesar de antiga, está amplamente presente na atualidade, a catálise, tendo-se obtido conclusões com interesse científico e empresarial.

De um modo geral esta experiência foi muito positiva e permitiu contactar com um ambiente diferente daquele que é o trabalho académico.

Referências Bibliográficas

1. Kahl, T., K.W. Schröder, F. Lawrence, W. Marshall, H. Höke, e R. Jäckh, *Aniline*. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2000.
2. Amini, B. e S. Lowenkron, *Aniline and its derivatives*. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 2000.
3. Maxwell, G.R., *Aniline and Nitrobenzene*. Synthetic Nitrogen Products: A Practical Guide to the Products and Processes, 2004: p. 361-371.
4. Vakula, N., G. Kuramshina, S. Makhmutova, e Y. Pentin, *DFT theoretical studies of anions of aniline and its several derivatives*. Structural Chemistry - STRUCT CHEM, 2011. 22: p. 345-356.
5. Patai, S., *Chemistry of the amino group*. PATAI'S Chemistry of Functional Groups. 1968: John Wiley & Sons Ltd.
6. IHS Markit. *Chemical Economics Handbook*. 2019 [Acedido em 12/03/2020]; Disponível em: <https://ihsmarkit.com/products/aniline-chemical-economics-handbook.html>.
7. Afshar, A.A., *Chemical Profile: Aniline*. 2014, TranTech Consultants, Inc.
8. Bondalti. *A Química no ADN da Bondalti*. [Acedido em 17/03/2020]; Disponível em: <https://www.bondalti.com/pt/bondalti/negocios/>.
9. Downing, R., P. Kunkeler, e H. Van Bekkum, *Catalytic syntheses of aromatic amines*. Catalysis Today, 1997. 37(2): p. 121-136.
10. Weissermel, K., H.-J. Arpe, C.R. Lindley, e S. Hawkins, *Industrial organic chemistry*. Vol. 2. 1997: Wiley Online Library.
11. Haber, F., *Gradual electrolytic reduction of nitrobenzene with limited cathode potential*. Elektrochem. Angew. Phys. Chem, 1898. 22: p. 506-514.
12. Machado, R., *Fundamentals of mass transfer and kinetics for the hydrogenation of nitrobenzene to aniline*. Air Products and Chemicals, 2007. 1: p. 1-14.
13. Nagata, T., K. Watanabe, Y. Kono, A. Tamaki, e T. Kobayashi, *Process for preparing high-purity aniline*. 1994, US Patent 5,616,806.
14. 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.
15. Narayanan, S., R. Unnikrishnan, e V. Vishwanathan, *Nickel-alumina prepared by constant and varying pH method: Evaluation by hydrogen-oxygen chemisorption and aniline hydrogenation*. Applied Catalysis A: General, 1995. 129(1): p. 9-19.
16. Relvas, J.D.M.V., *Tese de Doutoramento: Modelação cinética da reacção de hidrogenação do nitrobenzeno a anilina num reactor trifásico industrial*. 2008, Lisboa: IST.
17. Kralik, M., M. Turáková, I. Macak, e S. Wenchich, *Catalytic hydrogenation of aromatic compounds in the liquid phase*. Journal of Chemistry and Chemical Engineering, 2012. 6(12): p. 1074.
18. Sousa, J.D.T., *Tese de Doutoramento: Intensificação da Produção da Anilina: Estudo cinético da hidrogenação do nitrobenzeno*, em IST. 2015, Universidade de Lisboa.
19. Couto, C.S.R.S., *Tese de Doutoramento: Impure Hydrogen Valorization for Chemicals Production in a Tubular Reactor*. 2016.

20. Del Pesco, T.W., *Synthesis of aromatic amines by reaction of aromatic compounds with ammonia*. 1977, US Patent 4,001,260.
21. Coulson, D., *Amination of aromatic compounds in liquid hydrogen fluoride*. 1974, US Patent 3,832,364.
22. Wisniak, J. e M. Klein, *Reduction of nitrobenzene to aniline*. Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development, 1984. **23**(1): p. 44-50.
23. Sommer, K., I. Schwarz, S. Buchholz, F.-U. Von Gehlen, A. Lago, K.-H. Wilke, H. Orzesek, H.-G. Pirkl, P. Lehner, e S. Schubert, *Process for producing aromatic amines*. 2015, US Patent 9,067,864 B2.
24. Heinrich, S., P. Guenter, P.H. Joachim, e W. Anton, *Production of aniline*. 1964, US Patent 3,136,818.
25. Szigeth, L., *Method for the catalytic hydrogenation of organic nitro derivatives in the gaseous state to corresponding amines*. 1972, US Patent 3,636,152.
26. Kise, M.A., *Production of aromatic amines*. 1942, US Patent 2,292,879.
27. Vincent, C.E. e T.H. John, *Catalytic hydrogenation of nitro aromatic compounds to produce the corresponding amino compounds*. 1966, US Patent 3,270,057.
28. Cossaboon, K.F., *Hydrogenation of mixed aromatic nitro bodies*. 1980, US Patent 4,185,036.
29. Laidler, K.J., *A glossary of terms used in chemical kinetics, including reaction dynamics (IUPAC Recommendations 1996)*. Pure and applied chemistry, 1996. **68**(1): p. 149-192.
30. Twigg, M.V., *Catalyst handbook*. 2018: Routledge.
31. Hagen, J., *Industrial catalysis: a practical approach*. 2015: John Wiley & Sons.
32. Gelder, E.A., *Tese de Doutorado: The hydrogenation of nitrobenzene over metal catalysts*. 2005, University of Glasgow.
33. Bartholomew, C.H., *Mechanisms of catalyst deactivation*. Applied Catalysis A: General, 2001. **212**(1-2): p. 17-60.
34. Figueiredo, J. e F. Ribeiro, *Catálise Heterogênea*. 1989, Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian.
35. Guisnet, M., *Desativação e regeneração de catalisadores*. 2008: Fundação Calouste Gulbenkian. Serviço de Educação e Bolsas.
36. Lamy-Pitara, E., B. N'Zemba, J. Barbier, F. Barbot, e L. Miginiac, *Simple and competitive catalytic hydrogenation of nitrobenzene, allyl benzyl ether and benzyl crotyl ether in alkaline alcoholic media*. Journal of molecular catalysis A: Chemical, 1999. **142**(1): p. 39-50.
37. Toebes, M.L., F.F. Prinsloo, J.H. Bitter, A.J. van Dillen, e K.P. de Jong, *Influence of oxygen-containing surface groups on the activity and selectivity of carbon nanofiber-supported ruthenium catalysts in the hydrogenation of cinnamaldehyde*. Journal of Catalysis, 2003. **214**(1): p. 78-87.
38. Amorim, C., G. Yuan, P.M. Patterson, e M.A. Keane, *Catalytic hydrodechlorination over Pd supported on amorphous and structured carbon*. Journal of Catalysis, 2005. **234**(2): p. 268-281.
39. Nieto-Márquez, A., S. Gil, A. Romero, J.L. Valverde, S. Gómez-Quero, e M.A. Keane, *Gas phase hydrogenation of nitrobenzene over acid treated structured and amorphous carbon supported Ni catalysts*. Applied Catalysis A: General, 2009. **363**(1-2): p. 188-198.

40. Boudjahem, A.G., S. Monteverdi, M. Mercy, e M.M. Bettahar, *Study of nickel catalysts supported on silica of low surface area and prepared by reduction of nickel acetate in aqueous hydrazine*. Journal of Catalysis, 2004. **221**(2): p. 325-334.
41. Lee, S.-P. e Y.-W. Chen, *Nitrobenzene hydrogenation on Ni-P, Ni-B and Ni-P-B ultrafine materials*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2000. **152**(1): p. 213-223.
42. 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): p. 157-163.
43. Relvas, J., R. Andrade, F.G. Freire, F. Lemos, P. Araújo, M.J. Pinho, C.P. Nunes, e F.R. Ribeiro, *Liquid Phase hydrogenation of nitrobenzene over an industrial Ni/SiO₂ supported catalyst*. Catalysis Today, 2008. **133-135**: p. 828-835.
44. JoVE. *Gas Chromatography (GC) with Flame-Ionization Detection*. Science Education Database. Analytical Chemistry. Cambridge 2020 [Acedido em 02/07/2020]; Disponível em: <https://www.jove.com/science-education/10187/gas-chromatography-gc-with-flame-ionization-detection>.
45. Muller, P., *Glossary of terms used in physical organic chemistry (IUPAC Recommendations 1994)*. Pure and Applied Chemistry, 1994. **66**(5): p. 1077-1184.
46. Hwang, N. e A.R. Barron, *BET surface area analysis of nanoparticles*. The Connexions project, 2011: p. 1-11.
47. Wriedt, T., *Mie theory: a review*, em *The Mie Theory*. 2012, Springer. p. 53-71.
48. Giessen, B.C. e G.E. Gordon, *X-ray diffraction: new high-speed technique based on X-ray spectrography*. Science, 1968. **159**(3818): p. 973-975.
49. Beltramone, A., S. Crossley, D. Resasco, W. Alvarez, e T. Choudhary, *Inhibition of the hydrogenation and hydrodesulfurization reactions by nitrogen compounds over NiMo/Al₂O₃*. Catalysis Letters, 2008. **123**(3-4): p. 181.
50. Klemm, E., B. Amon, H. Redlingshöfer, E. Dieterich, e G. Emig, *Deactivation kinetics in the hydrogenation of nitrobenzene to aniline on the basis of a coke formation kinetics—investigations in an isothermal catalytic wall reactor*. Chemical engineering science, 2001. **56**(4): p. 1347-1353.
51. Gubernat, A., W. Pichór, R. Lach, D. Zientara, M. Sitarz, e M. Springwald, *Low-temperature synthesis of silicon carbide powder using shungite*. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 2017. **56**(1): p. 39-46.
52. Muniz, F.T.L., M.A.R. Miranda, C. Morilla dos Santos, e J.M. Sasaki, *The Scherrer equation and the dynamical theory of X-ray diffraction*. Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances, 2016. **72**(3): p. 385-390.
53. Huang, Y., Q. Ou, e W. Yu, *Characteristics of flame ionization detection for the quantitative analysis of complex organic mixtures*. Analytical Chemistry, 1990. **62**(18): p. 2063-2064.
54. Soares, J.P.d.S., *Tese de Mestrado: Avaliação do envelhecimento de catalisadores industriais*, em FEUP. 2015, Universidade do Porto.
55. Morais, R.G., *Tese de Mestrado: Avaliação do Envelhecimento de Catalisadores Industriais (Fase II)*, em FEUP. 2017, Universidade do Porto.
56. Turáková, M., T. Salmi, K. Eränen, J. Wärnå, D.Y. Murzin, e M. Králik, *Liquid phase hydrogenation of nitrobenzene*. Applied Catalysis A: General, 2015. **499**: p. 66-76.

Apêndices

A. Procedimentos e Cálculos

Cálculo do Consumo Global de Hidrogénio

Para o cálculo do consumo global de H_2 em cada teste realizado recorreu-se à regra dos trapézios, representada na Equação A.1, onde A_i representa a atividade catalítica na amostra i , t_i o tempo de recolha da amostra i , m_{cat} a massa de catalisador presente no reator e N o número total de amostras.

$$Consumo\ H_2\ (g) = \sum_{i=1}^N \frac{(A_i + A_{i+1}) (t_{i+1} - t_i)}{2} m_{cat} \quad (\text{Equação A.1})$$

Cálculo da Relação de Tamanho dos Cristais de Níquel

Recorreu-se à equação de Scherrer (Equação A.2) [52] para relacionar o tamanho dos cristais de níquel a partir da Análise XRD, onde D é o tamanho médio das partículas, K é um factor de dimensionamento adimensional, λ é o comprimento de onda do XRD, β a largura do pico a meia altura e θ o ângulo de Bragg.

$$D = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{Equação A.2})$$

B. Soluções Padrão para Calibração do GC-FID

Para a correta calibração do equipamento de análise recorreu-se a uma série de soluções com concentrações conhecidas dos compostos que queremos analisar, presentes na Tabela B. 2. As soluções são analisadas no equipamento e à área de cada pico obtido fez-se corresponder a concentração conhecida do respetivo composto, sabendo os respetivos tempos de retenção, indicados na Tabela B. 1. A presença de toluidina (TOL) nas análises advém da origem do MNB utilizado. Este é produzido pela Bondalti através de BZ, o qual pode conter tolueno que sofre nitração aquando da produção do MNB. Assim gera-se nitrotolueno que é alimentado junto com o MNB e sofre hidrogenação dando origem a TOL.

Tabela B. 1 - Tempos de retenção médios dos compostos na coluna cromatográfica.

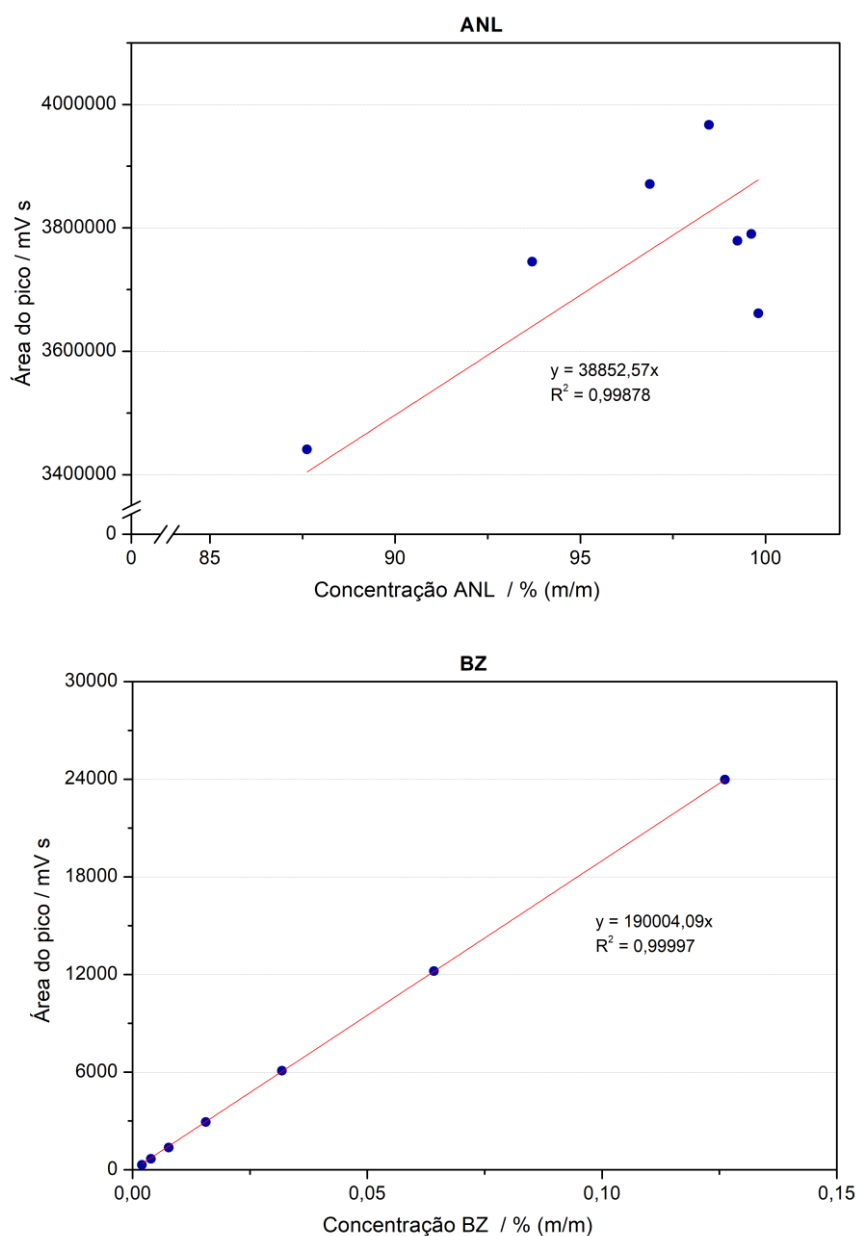
Composto	Tempo (min)	Composto	Tempo (min)
BZ	2,972	TOL	5,954
CHA	3,956	MNB	6,218
CHOL	4,094	DICHA	10,269
CHONA	4,269	CHENO	11,445
ANL	5,029	CHANIL	12,094

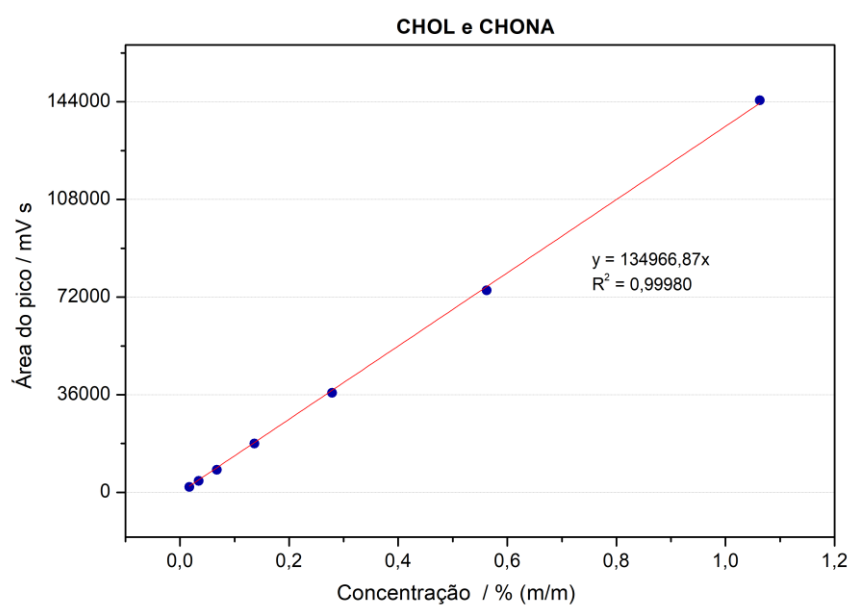
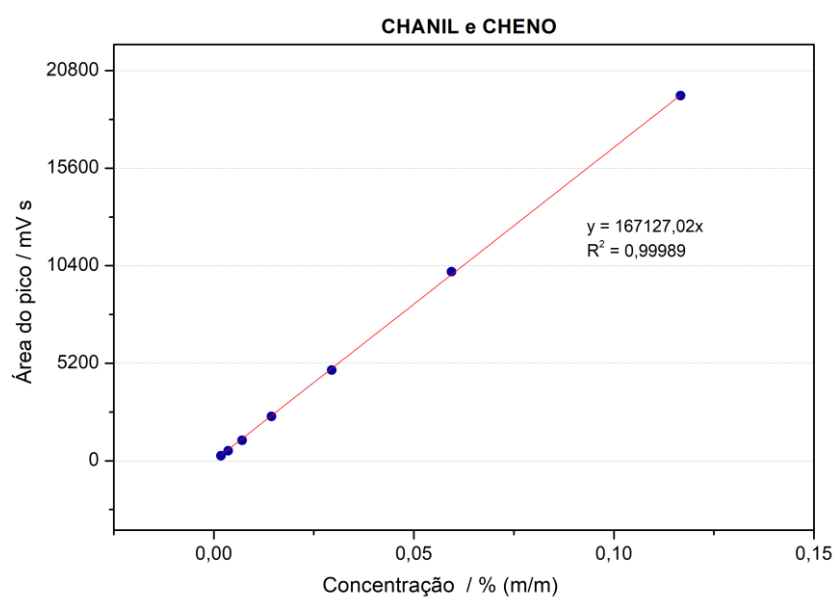
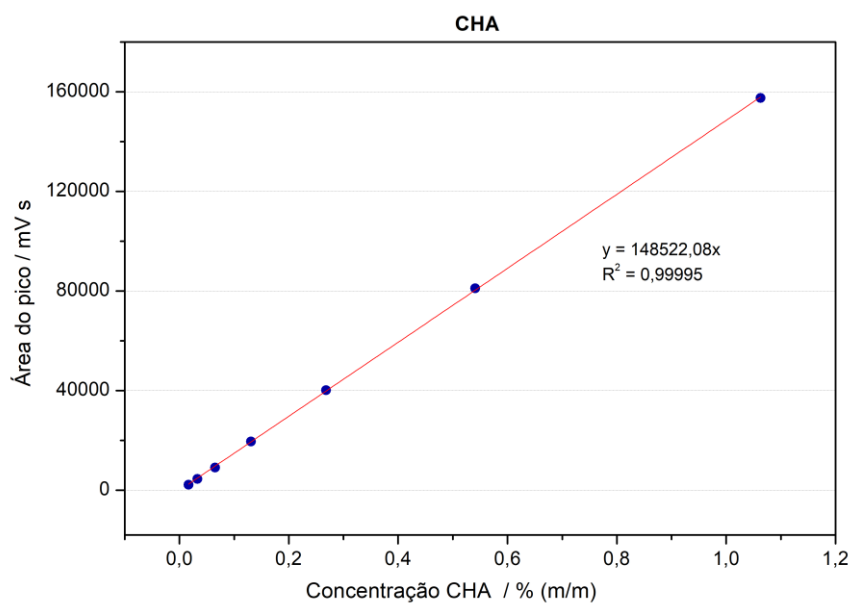
Tabela B. 2 - Concentração das soluções utilizadas para calibrar o GC-FID.

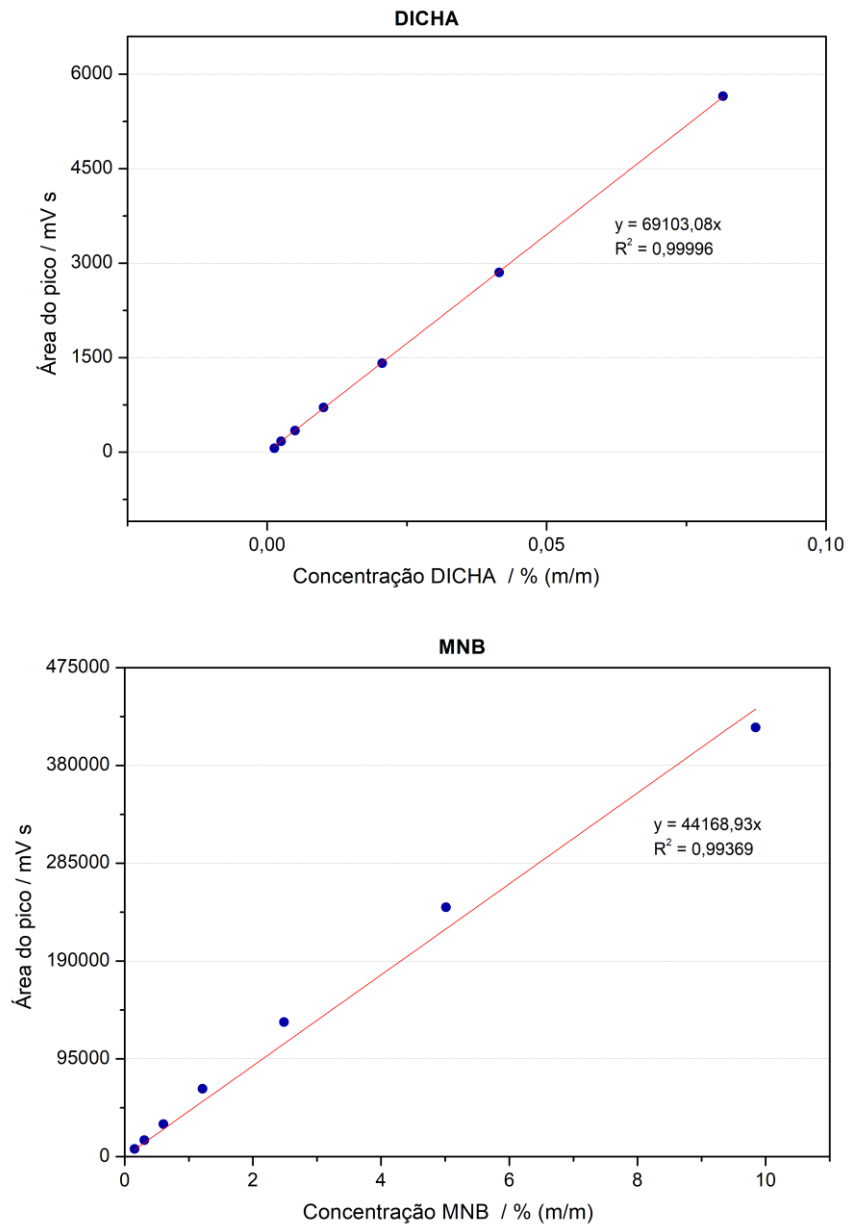
Concentração (% m/m)	Composto							
Padrão	BZ	CHA	CHOL	ANL	TOL	MNB	DICHA	CHANIL
1	0,0020	0,0165	0,0171	99,8079	0,0006	0,1528	0,0013	0,0018
2	0,0039	0,0330	0,0342	99,6163	0,0012	0,3053	0,0025	0,0036
3	0,0077	0,0650	0,0676	99,2429	0,0024	0,6022	0,0050	0,0071
4	0,0156	0,1311	0,1363	98,4729	0,0048	1,2147	0,0101	0,0144
5	0,0318	0,2682	0,2787	96,8766	0,0099	2,4846	0,0206	0,0295
6	0,0642	0,5409	0,5621	93,7011	0,0199	5,0107	0,0415	0,0594

7	0,1262	1,0628	1,0628	87,6243	0,0392	9,8448	0,0816	0,1167
---	--------	--------	--------	---------	--------	--------	--------	--------

Nas soluções padrão não foi misturada CHONA nem CHENO dado que o primeiro composto reagiria com a ANL para formar CHENO e água, estabelecendo um equilíbrio químico e assim alterando as concentrações conhecidas. Para a calibração destes dois compostos foi tido em consideração que os parâmetros mais significativos para obtenção da área do pico de resposta GC-FID são o número de átomos de carbono no composto e as ligações químicas que estabelecem. Assim foi considerado para a CHONA a mesma calibração que o CHOL e para o CHENO a mesma do CHANIL [53]. Na Figura B. 1 estão representados os ajustes lineares para cada respectivo composto. De notar que a ordem de grandeza da ANL é superior e o gráfico não inicia na origem.







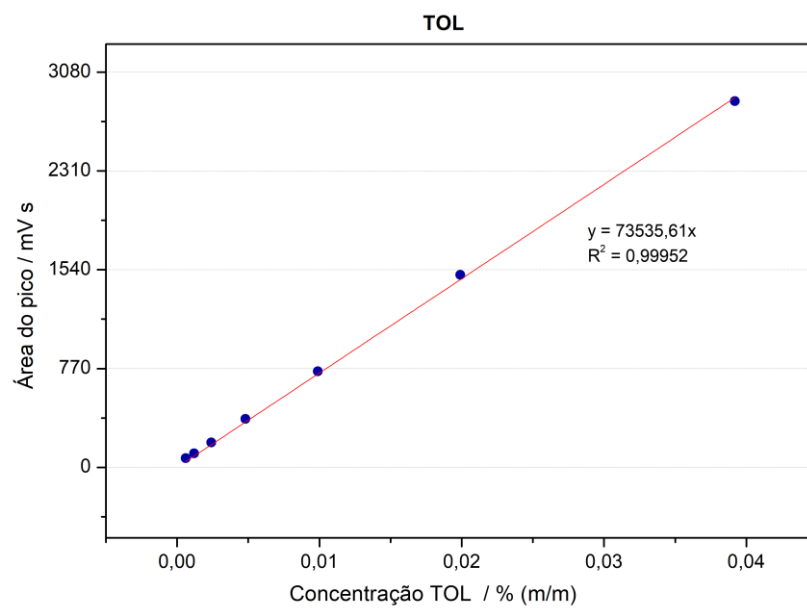


Figura B. 1 - Retas de calibração dos diferentes compostos para o GC-FID.

C. Resultados dos Testes A e B

Em seguida são apresentadas as progressões da concentração dos diferentes compostos em toda a extensão do teste A (Figura C. 1 a Figura C. 11). No gráfico da concentração do MNB (Figura C. 1) só estão representados os ciclos nos quais houve uma detecção atípica de MNB no produto, ou seja, quando foi detectado para além da primeira e segunda amostragem. Nos ciclos 3, 4, 5, 6, 7, 8, 11, 13, 16, 17, 20, 21, 22 e 17 do teste A ocorreram falhas no sistema de alimentação em que ocorre cavitação da bomba para cuja resolução é necessário momentaneamente aumentar significativamente o caudal, provocando uma perturbação no sistema que por vezes se reflete nas análises aos produtos, originando inconsistências.

Após o ciclo 26 do teste A foi necessário proceder à abertura do reator para limpeza do filtro metálico, uma vez que devido ao seu entupimento houve uma diminuição do caudal de saída. Nesta intervenção o reator ficou aberto durante um período de 6 horas, com o catalisador submerso na mistura reacional e exposto ao ar. O filtro foi limpo em ultrassons e o reator novamente montado, sendo o ciclo 27 o primeiro após este procedimento. Neste ciclo verificou-se um aumento significativo da atividade catalítica em paralelo com diminuição da seletividade e suas consequências nas concentrações de produtos; a destacar a diminuição da concentração de ANL e aumento dos produtos secundários, nomeadamente de CHA e CHANIL, onde estes mantiveram a tendência anterior, de aumento para a ANL e diminuição para o CHA e CHANIL, contudo só após 7/8 ciclos retomaram os valores anteriores. Considerando uma perturbação nas concentrações decorrente deste procedimento, semelhante à observada durante o período de interrupção do reator entre ciclos, e com base no tempo médio de passagem para as condições de operação, a normalidade deveria ser reestabelecida após 8 horas, sendo que tal não se verificou. Assim é possível averiguar que alguma etapa deste procedimento teve um efeito na atividade catalítica, aumentando-a temporariamente. Estudos anteriores realizados por Soares [54] e Moraes [55] observaram que a armazenagem de catalisador de níquel, utilizado em hidrogenação de MNB, em meio reacional ou ANL incitava o aumento da atividade catalítica, tal como ocorrido nesta situação, considerando um “armazenamento” de 6 horas. Uma vez que tal não se verifica nos períodos de interrupção, com o reator pressurizado com N_2 , é possível constatar que o fenómeno existente só ocorre a pressão atmosférica e/ou com composição semelhante à atmosférica.

Na representação das relações entre compostos para a globalidade do teste A (Figura C. 8 a Figura C. 10) verifica-se que se mantém a mesma tendência observada nos 9 ciclos iniciais, com declives do ajuste linear muito próximos. Na representação DICHA vs. CHANIL com $1000 \text{ ppm} < C_{\text{CHANIL}} < 2000 \text{ ppm}$ e na representação DICHA vs. CHA com $5000 \text{ ppm} < C_{\text{CHA}} < 10000 \text{ ppm}$

verifica-se um afastamento da tendência. Este corresponde às amostras iniciais do ciclo, sendo que no decorrer do ciclo a relação das concentrações aproxima-se da tendência linear.

Nos gráficos estão assinalados com linhas verticais a tracejado as trocas de ciclo, e a cheio está assinalada a troca de ciclo que incluiu a abertura do reator (final do ciclo 26).

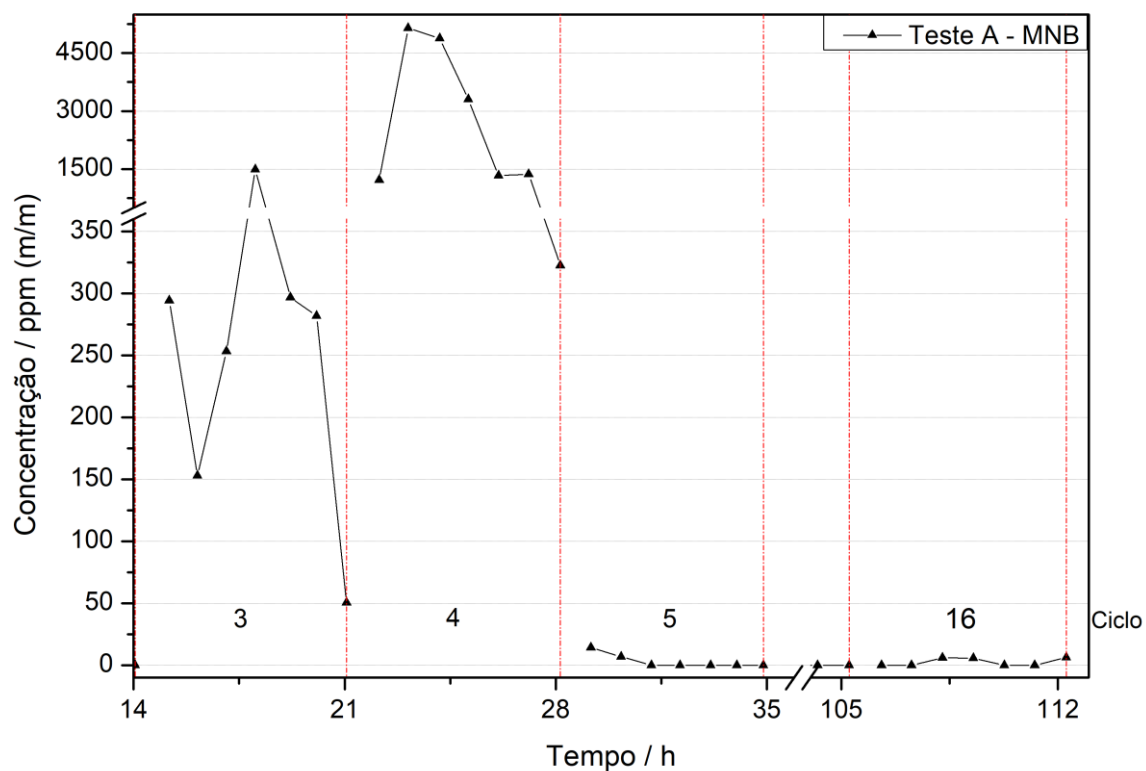


Figura C. 1 - Concentração de MNB nos ciclos atípicos do teste A.

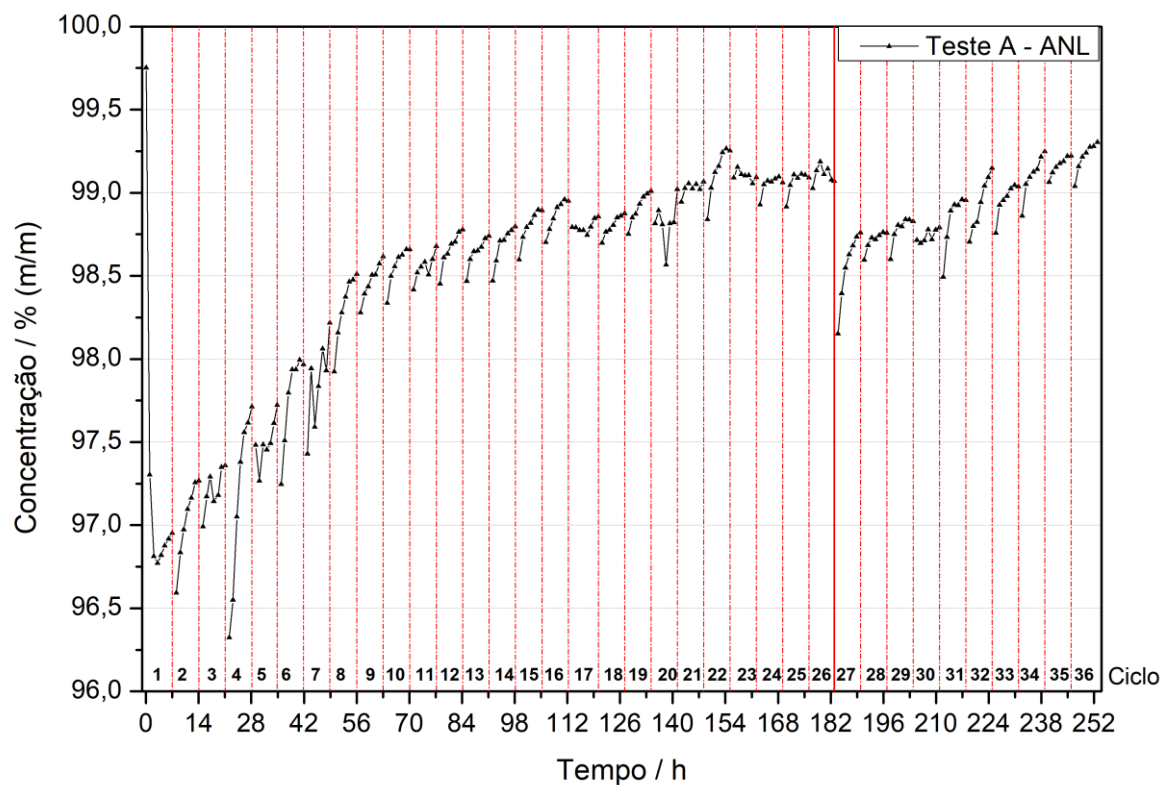


Figura C. 2 - Progressão da concentração de ANL no teste A.

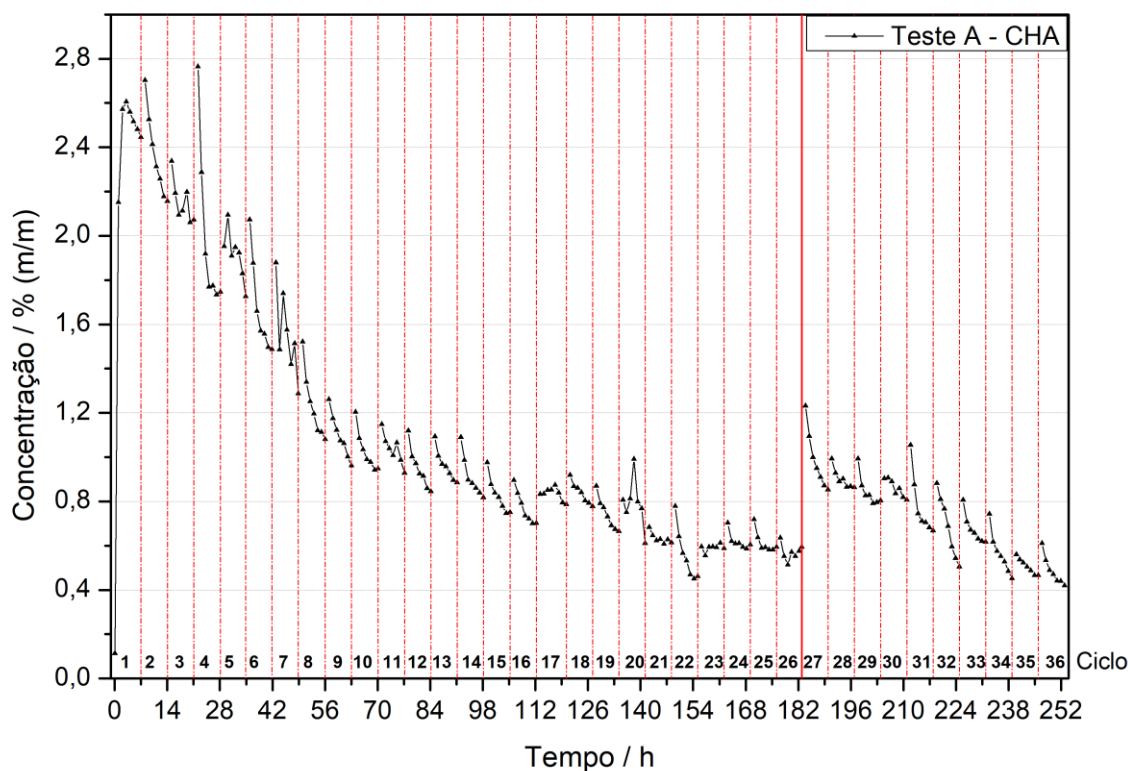


Figura C. 3 - Progressão da concentração de CHA no teste A.

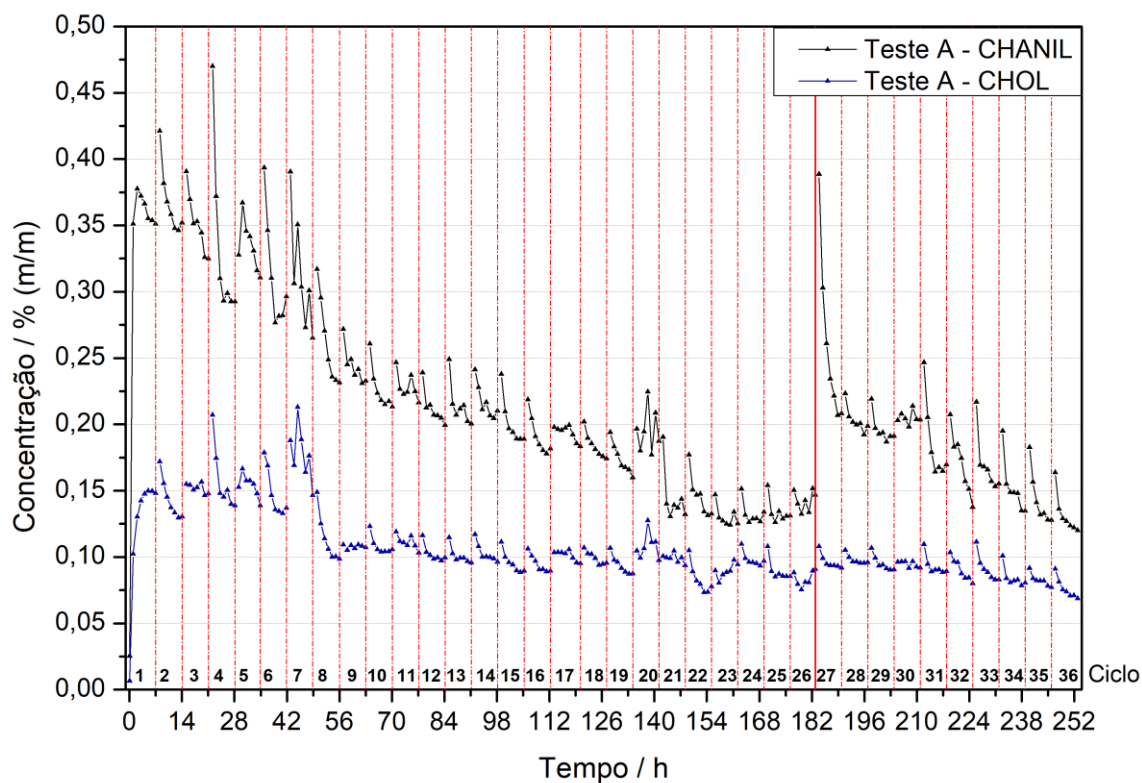


Figura C. 4 - Progressão da concentração de CHANIL e CHOL no teste A.

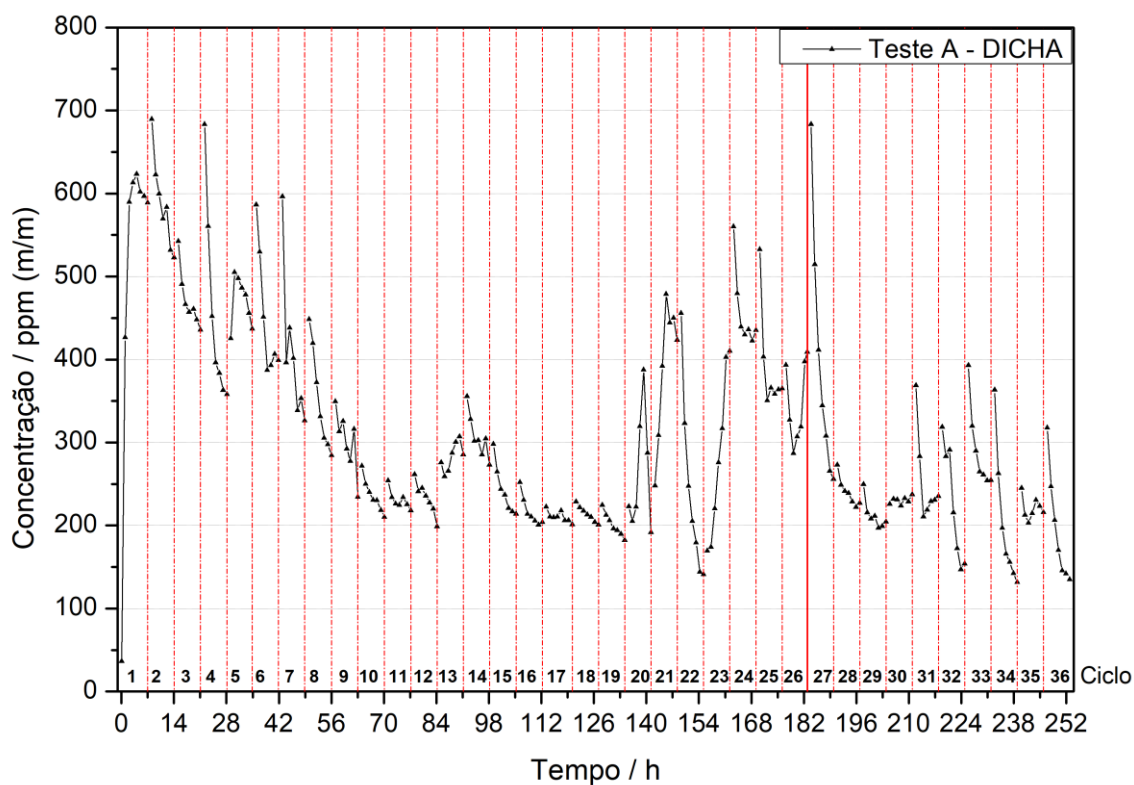


Figura C. 5 - Progressão da concentração de DICHA no teste A.

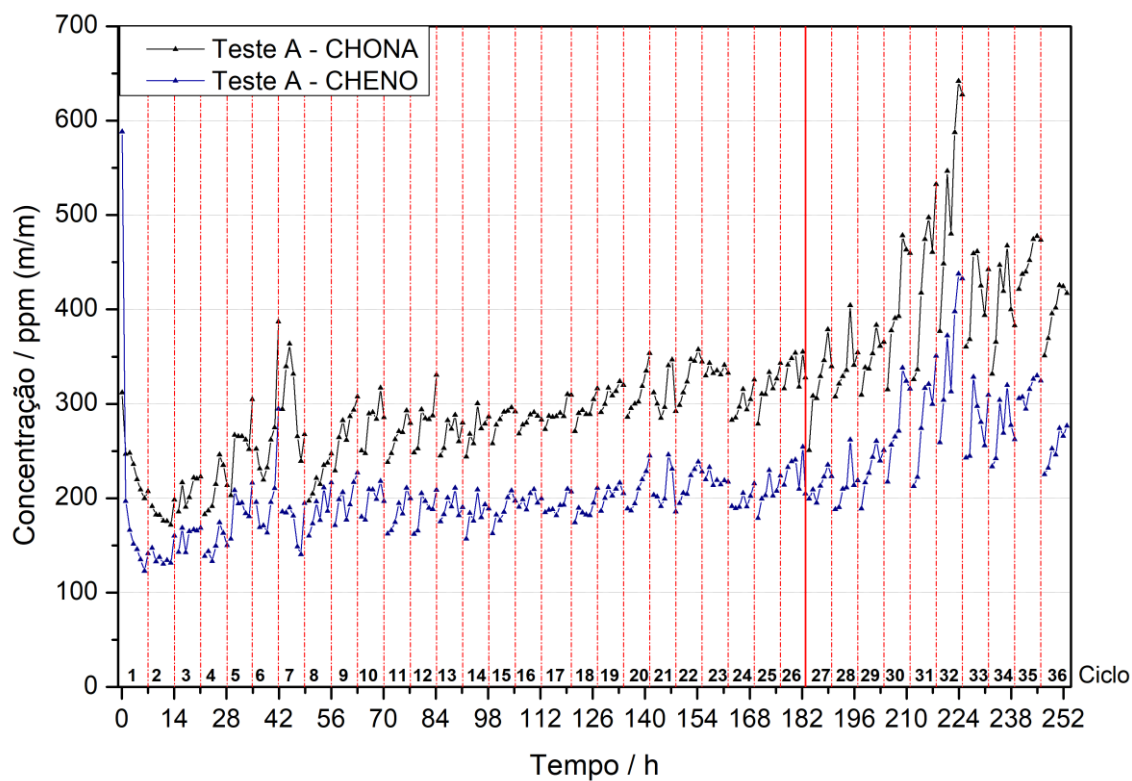


Figura C. 6 - Progressão da concentração de CHONA e CHENO no teste A.

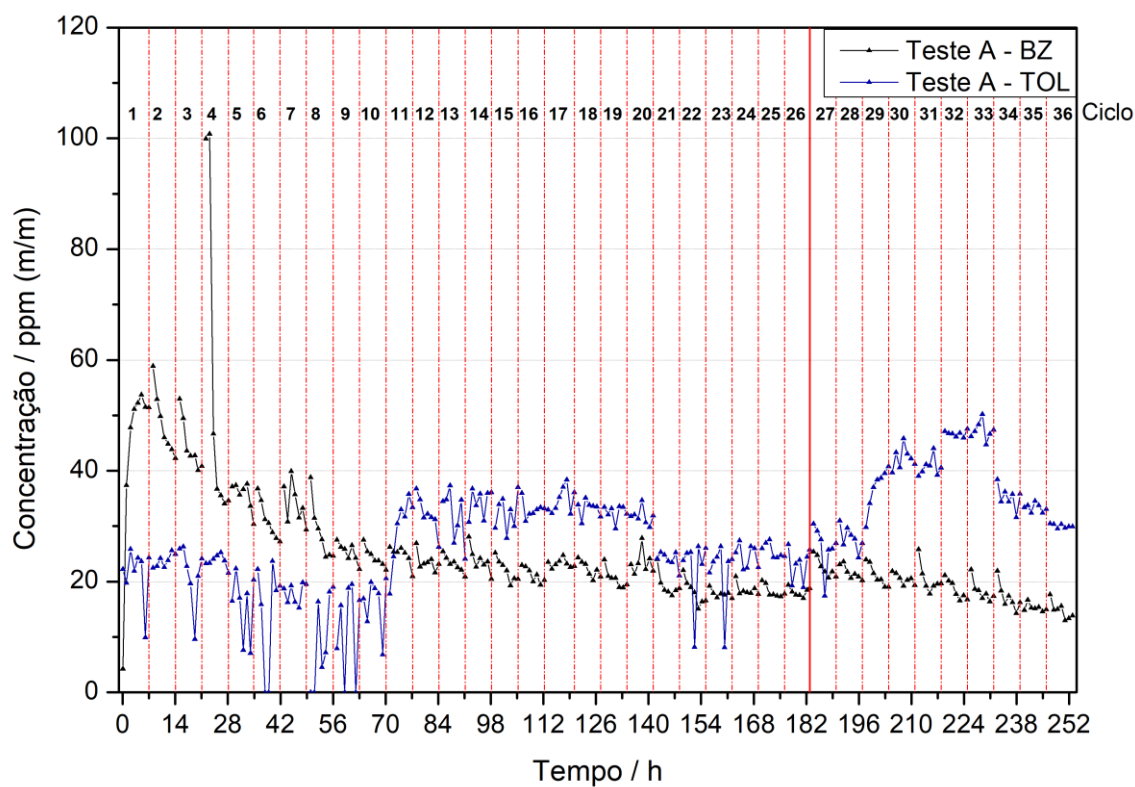


Figura C. 7 - Progressão da concentração de BZ e TOL no teste A.

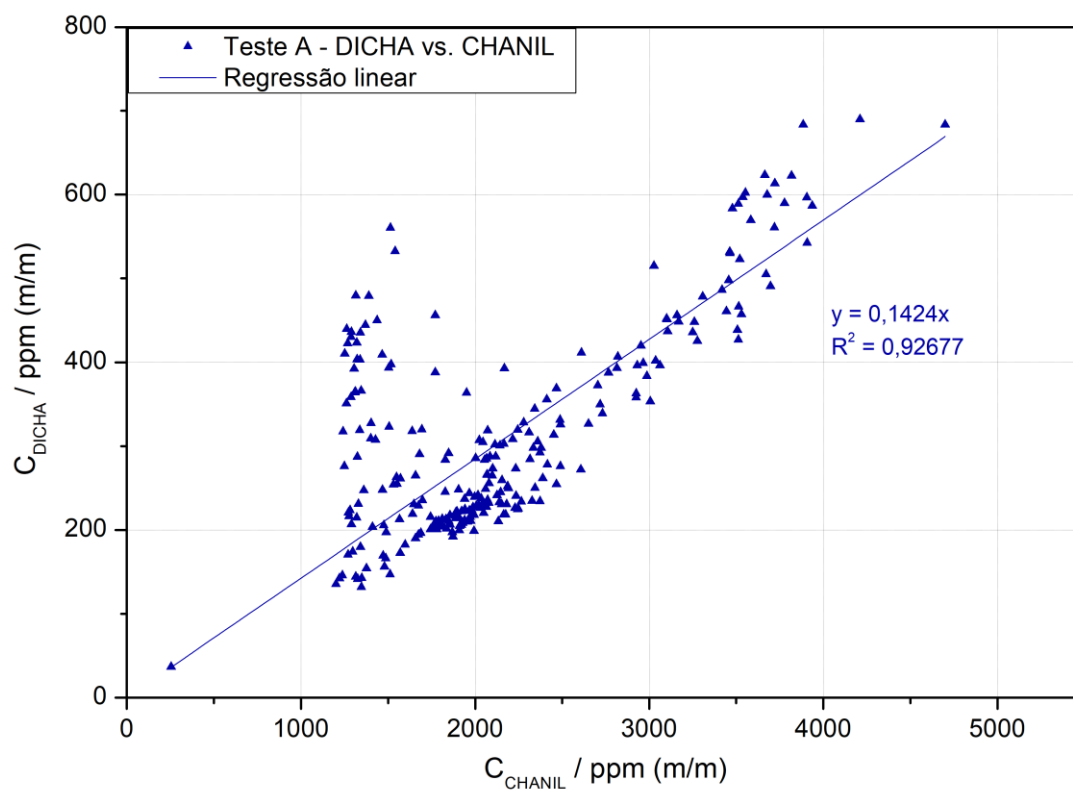


Figura C. 8 - Representação da relação DICHHA vs. CHANIL para o teste A.

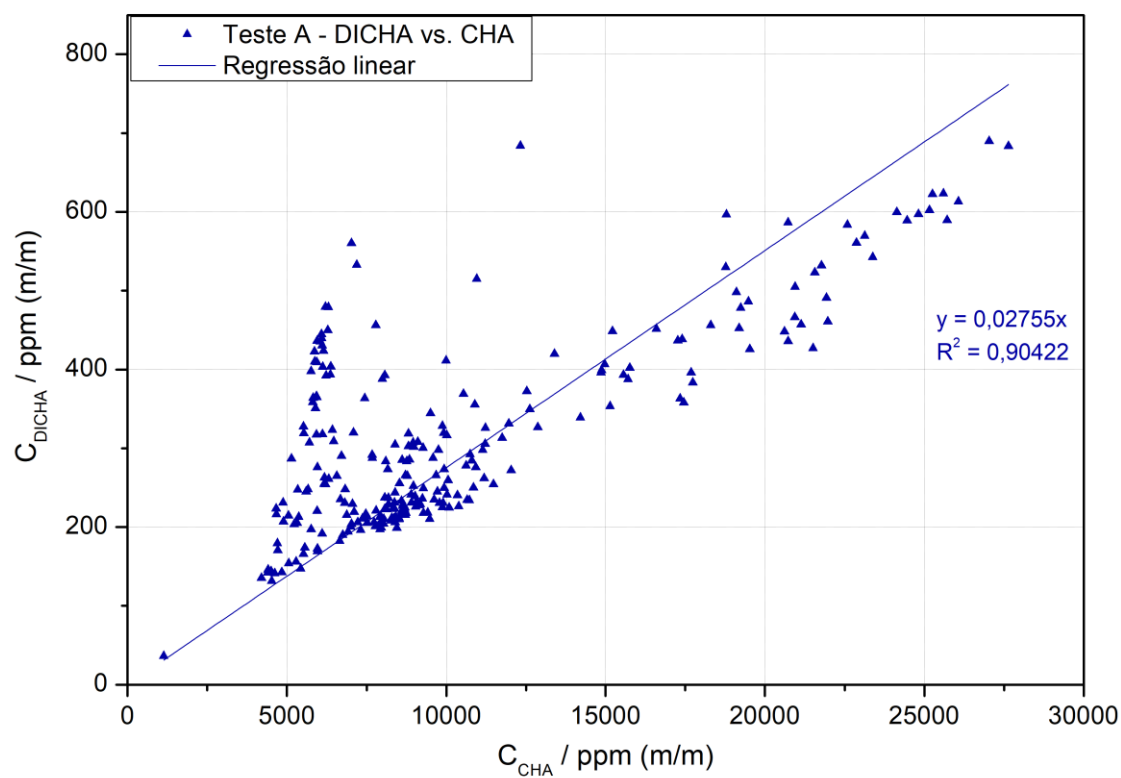


Figura C. 9 - Representação da relação DICHHA vs. CHA para o teste A.

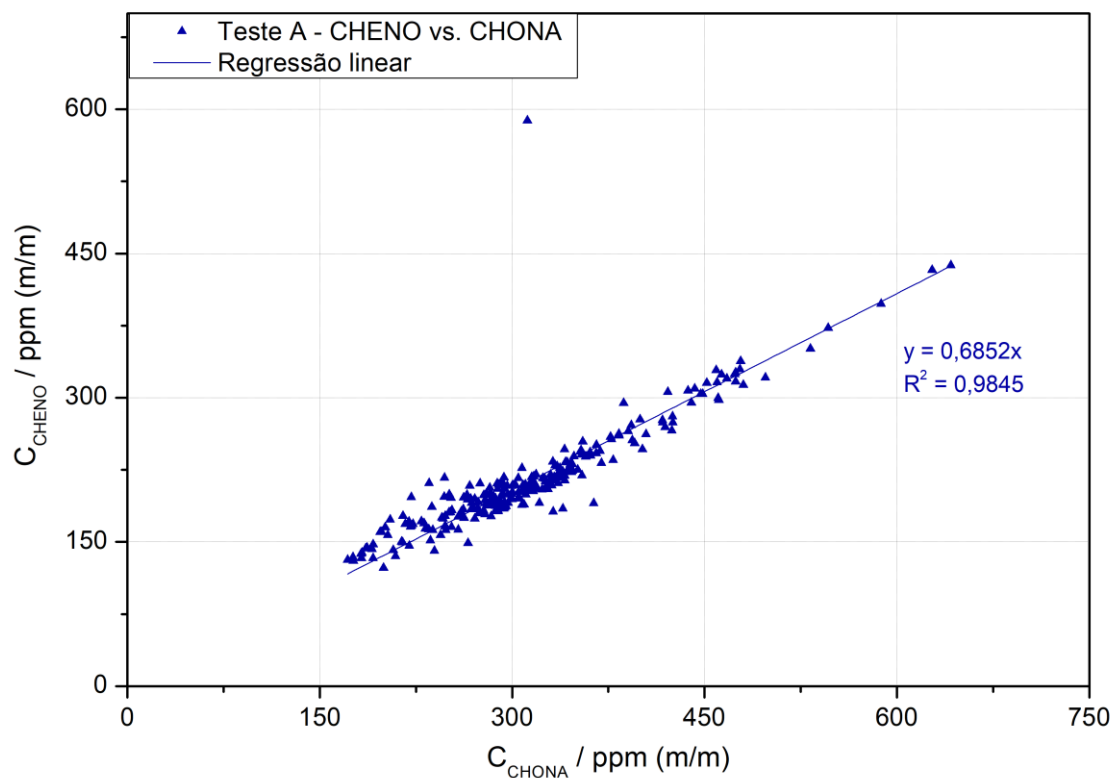


Figura C. 10 - Representação da relação CHENO vs. CHONA para o teste A.

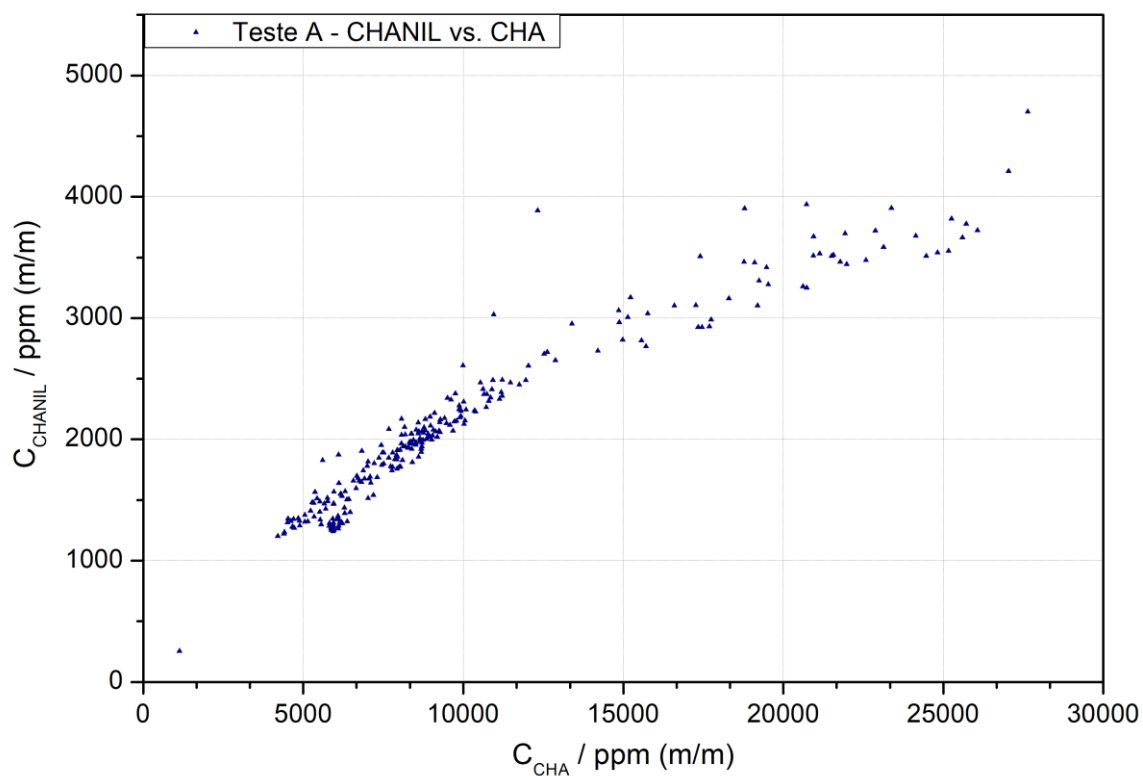


Figura C. 11 - Representação da relação CHANIL vs. CHA para o teste A.

Em seguida (Figura C. 12 e Figura C. 13) são apresentados gráficos adicionais de relações entre compostos nos três testes. Nestas representações é evidente as baixas concentrações destes produtos secundários com o aumento da concentração de MNB na alimentação, particularmente no teste C onde a alimentação contém 30% MNB (m/m).

Apesar da DICHA não apresentar um equilíbrio químico com o CHA nos mecanismos até então propostos, a relação entre ambos é próxima da linearidade (Figura C. 12), sendo que através do ajuste linear se obtém que: $C_{DICHA} = 0,02449 C_{CHA}$ no teste A; $C_{DICHA} = 0,01758 C_{CHA}$ no teste B e $C_{DICHA} = 0,01241 C_{CHA}$ no teste C, em ambos com um coeficiente de correlação, R^2 , superior a 0,95. Este comportamento leva a indicar que o catalisador apresenta uma relação constante ao longo dos ciclos e da sua atividade entre as vias reacionais que levam à formação de CHA e as que levam à formação de DICHA, sendo que tal relação é afetada pela concentração de MNB na alimentação.

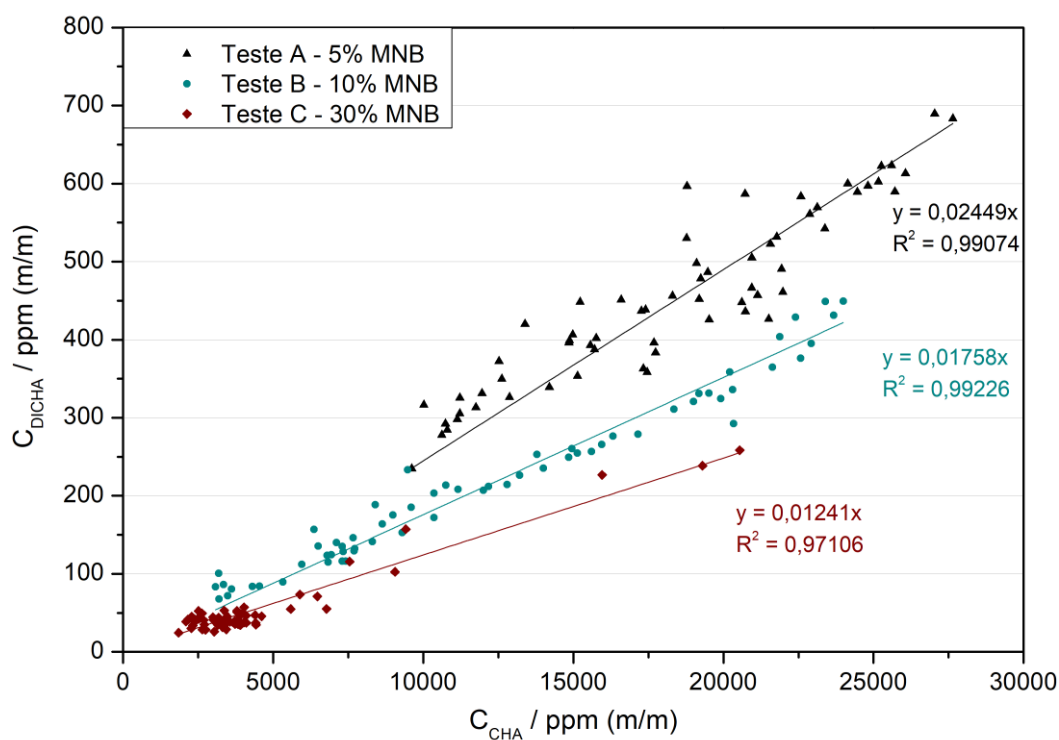


Figura C. 12 - Representação da relação DICHA vs. CHA para os três testes.

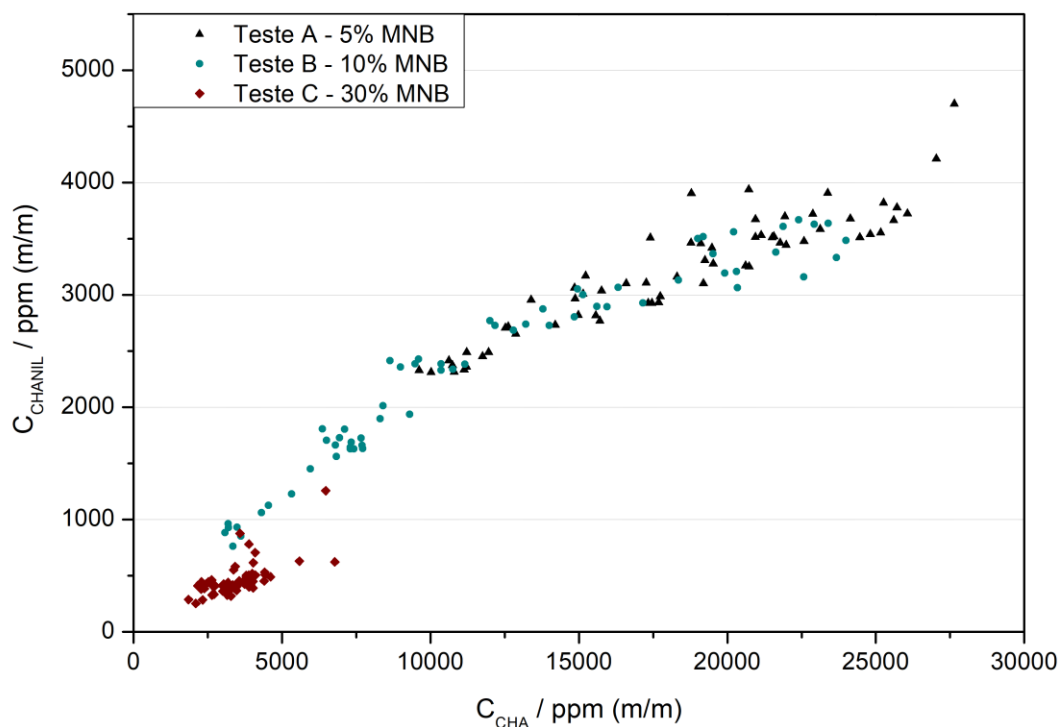


Figura C. 13 - Representação da relação CHANIL vs. CHA para os três testes.

Na Figura C. 14 e Figura C. 15 está representada a progressão da concentração de MNB nos ciclos atípicos do teste B e na totalidade do teste C.

Para o teste C, apenas nos ciclos 5, 8 e 9 se verificou a tendência esperada uma vez que nos restantes ciclos se verificaram falhas de atividade que levaram à não conversão total de MNB. No ciclo final, 11, verificou-se a perda progressiva de atividade catalítica, que iniciou na última amostragem do ciclo anterior, o que indica que o catalisador está numa fase de desativação tal que a sua capacidade hydrogenante já não é capaz de converter a totalidade do MNB, como tal a concentração deste no produto é crescente.

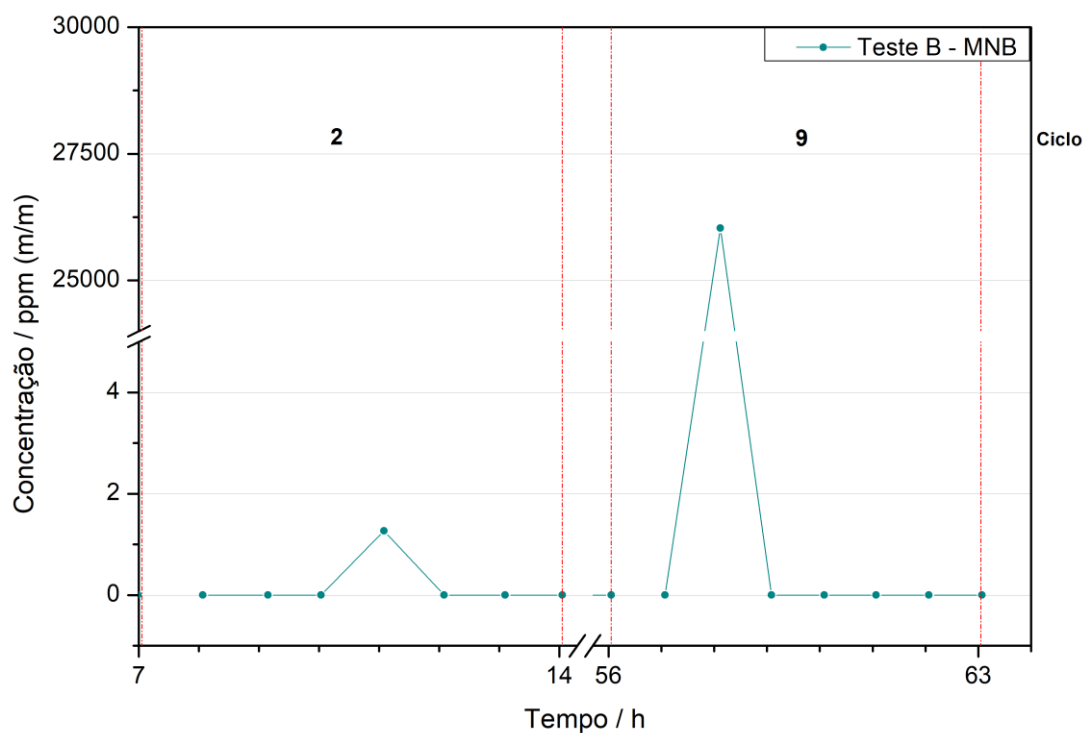


Figura C. 14 - Casos atípicos da concentração de MNB no teste B.

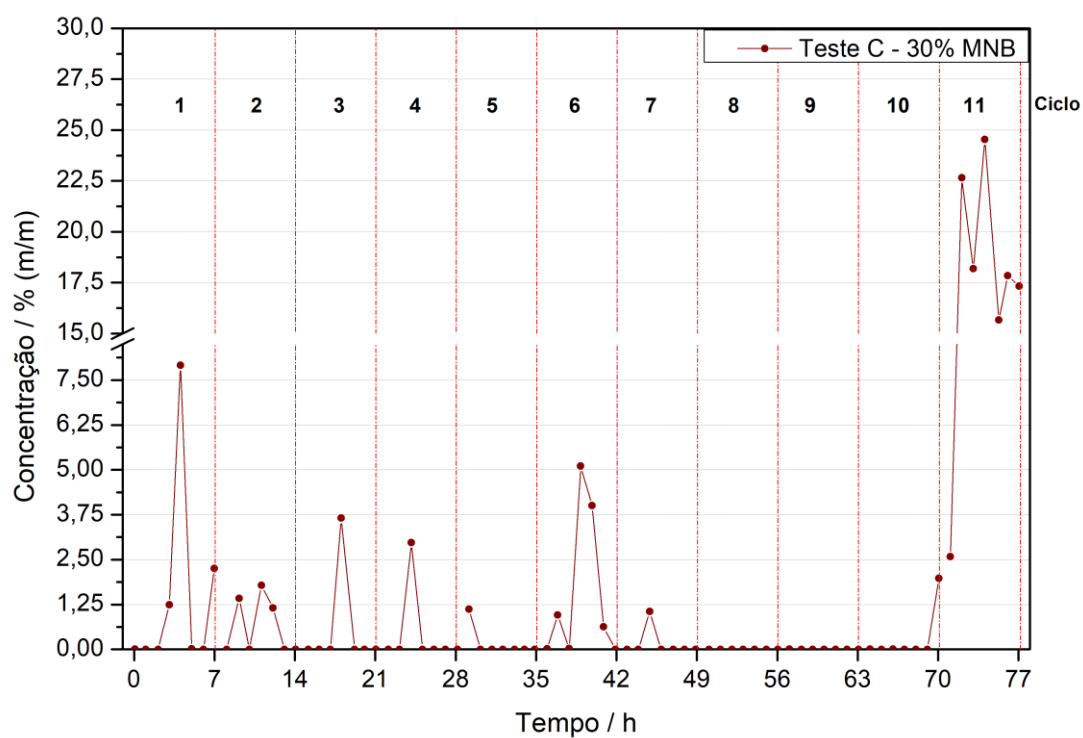


Figura C. 15 - Progressão da concentração de MNB no teste C.

Anexos

A. Mecanismos Reacionais de Hidrogenação do MNB

Em 1984 foi proposto um novo mecanismo, quando Wisniak e Klein [22] analisaram a hidrogenação de MNB em ANL em fase líquida sobre um catalisador de níquel *Raney*. Assumiram que o processo é mais complexo do que previamente antecipado por Haber. Apesar de detetarem apenas a presença de dois intermediários, AZXB e AZB, propuseram o mecanismo presente na Figura D. 1, assumindo que não descreve o processo de forma satisfatória dado estarem a prever o envolvimento de espécies [22].

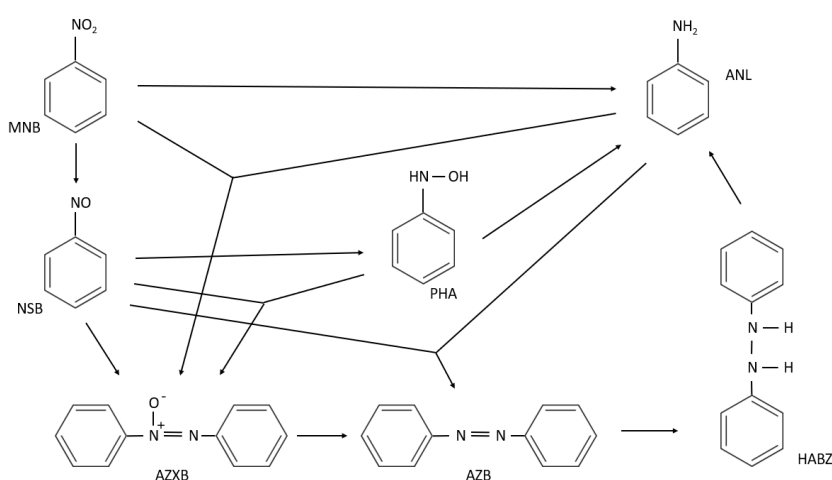


Figura D. 1 - Mecanismo reacional proposto por Wisniak e Klein. Adaptado de [23].

Em 2005, Gelder [32] investigou a hidrogenação catalítica de MNB e NSB sobre um catalisador de paládio e de níquel *Raney*. Propôs um novo mecanismo reacional, representado na Figura D. 2, em que a hidrogenação de MNB e NSB possuem um mecanismo idêntico, unido por um intermediário adsorvido comum, C_6H_5NOH . Esta hipótese vai de encontro às perspectivas de Wisniak e Klein, de que deveriam ser considerados fenómenos à superfície do catalisador. Quando utilizou MNB como reagente, verificou que a etapa controlante era a formação do composto intermediário adsorvido, o que consequentemente implicava uma baixa formação de AZXB. Já partindo de NSB como reagente, verificou que este adsorvia fortemente na superfície do catalisador, levando a uma maior formação de AZXB que viria a originar ANL [32].

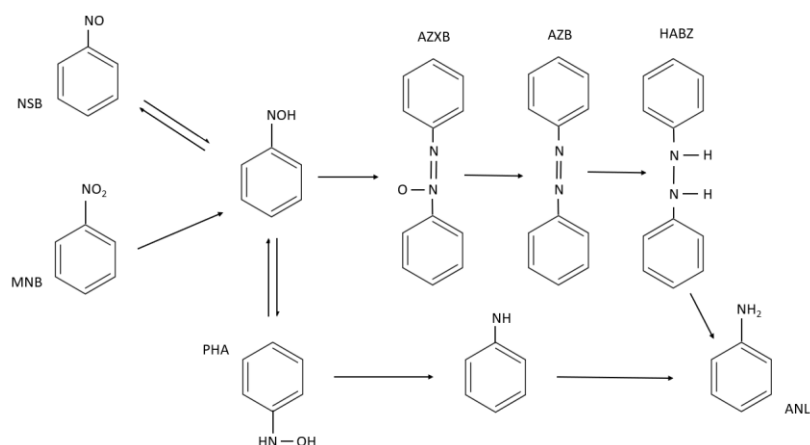


Figura D. 2 - Mecanismo reacional proposto por Gelder et al.. Adaptado de [33].

Mais recentemente, em 2015, Turáková *et al.* [56], apresenta um novo mecanismo para a hidrogenação de MNB sobre um catalisador de paládio (Figura D. 3). Neste estudo, realizado em meio de metanol, foi possível aferir que o NSB não origina PHA. Verificaram ainda que as concentrações de AZB e HABZ eram muito baixas, sendo a de AZXB elevada. Consequentemente foi sugerido que este último hidrogenava dando origem a dois compostos intermediários, C₆H₅NOH e C₆H₅NH. Este último por sua vez dá origem a ANL, sendo este o percurso preferencial para a decomposição de AZXB. Contudo, é de salientar as condições operacionais utilizadas, sendo reconhecido pelos autores que a temperaturas mais elevadas a via de condensação (AZXB → AZB → HABZ → ANL) é preferencial na formação de ANL [56].

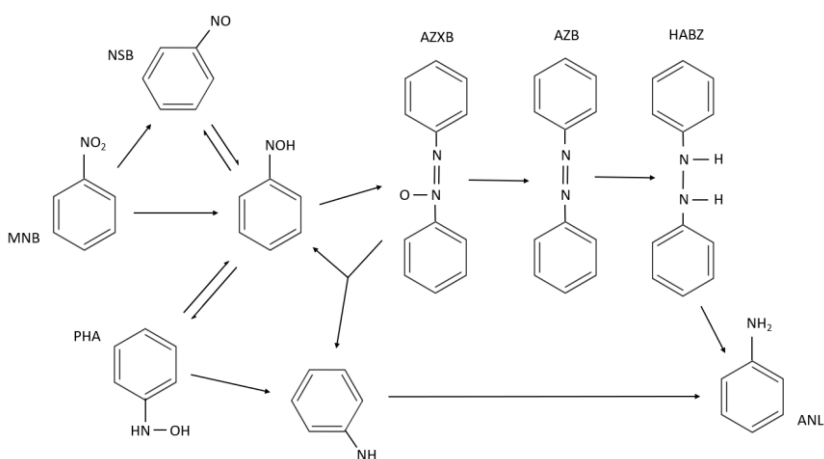


Figura D. 3 - Mecanismo reacional proposto por Turáková et al.. Adaptado de [57].

B. Mecanismos Reacionais de Hidrogenação da Anilina

Em 1994 surgiu a publicação do primeiro mecanismo de hidrogenação da ANL (Figura E. 1), realizado por Nagata *et al.* [13], onde utilizaram um catalisador de paládio-platina. Neste trabalho os autores demonstraram a formação de diversos produtos secundários decorrentes da hidrogenação da ANL, esses são: CHA, ciclo-hexanona (CHONA), ciclo-hexilidenoanilina (CHENO) e N-ciclo-hexilanilina (CHANIL) [13].

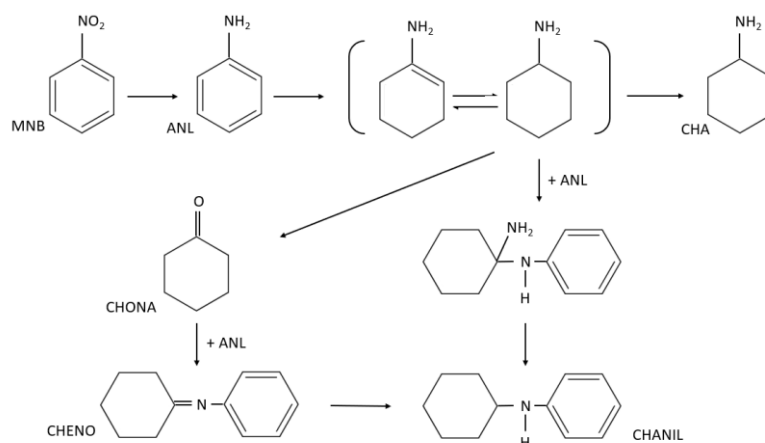


Figura E. 1 - Mecanismo de hidrogenação da ANL proposto por Nagata *et al.*. Adaptado de [14].

Em 1995, Narayanan *et al.* [15] realizaram um estudo dos impactos da percentagem de níquel nos catalisadores, bem como as condições de pH em que foram preparados, sobre a hidrogenação de ANL em meio gasoso. Os autores identificaram como produtos da reação ciclo-hexano (CH), CHA, diciclo-hexilamina (DICHA), e CHANIL, este último sendo o produto predominante. A temperaturas mais elevadas verificaram que era favorecida a formação de CHA, DICHA e CH [15]. Mais tarde, Narayanan *et al.* [14], realizaram outro estudo em que puderam verificar que para tempos mais curtos havia maior percentagem de CHA nos produtos, e para tempos mais longos tal verificava-se para a DICHA e CH [14].

Em 2008, Relvas [16] realizou um estudo laboratorial da hidrogenação de MNB com catalisador de níquel. Propôs um novo mecanismo de formação de produtos secundários que surge como adaptação ao previamente proposto por Nagata *et al.*, acrescentando a este a formação de DICHA e ciclo-hexanol (CHOL). Para além da formação destes dois compostos, Relvas demonstra ainda no seu mecanismo (Figura E. 2) a possível hidrogenação direta de MNB em CHONA [16].

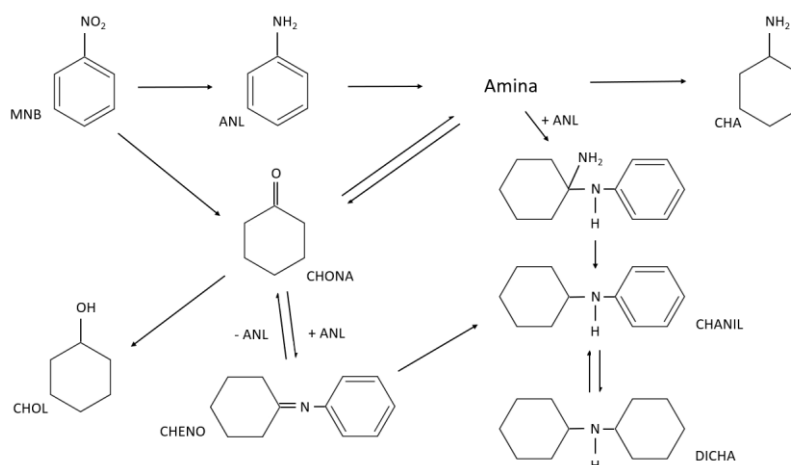


Figura E. 2 - Mecanismo reacional de hidrogenação proposto por Relvas. Adaptado de [17].

Králík *et al.* [17] estudaram em 2012 a hidrogenação de MNB em estado líquido com catalisador de rutênio. Os autores verificaram que num meio moderadamente alcalino a ANL poderiam levar a diversos produtos secundários, e propuseram o mecanismo representado na Figura E. 3. Este contempla a formação de dois novos produtos, o benzeno (BZ) e o HBZ [17].

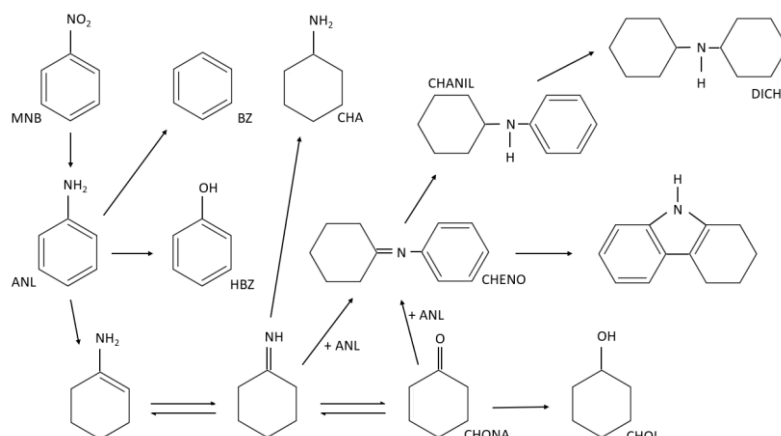


Figura E. 3 - Mecanismo de hidrogenação da ANL proposto por Králík *et al.*. Adaptado de [18].

Mais recentemente, em 2015, Sousa [18] analisou a formação de produtos secundários na hidrogenação de MNB em ANL com catalisador de níquel. A abordagem utilizada passou por adicionar à mistura reacional alguns produtos secundários já conhecidos, de modo a compreender as interações que estes teriam. Esta metodologia permitiu ao autor aferir que a CHONA e a ANL estabelecem um equilíbrio químico formando CHENO e água (Figura E. 4). Esta última espécie demonstrou criar dois cenários distintos no meio reacional, sendo que na sua ausência é favorecida a formação de CHA, CHANIL, CHENO e DICHA. No caso de existência de água no meio, é favorecida a formação de CHONA e CHOL [18].

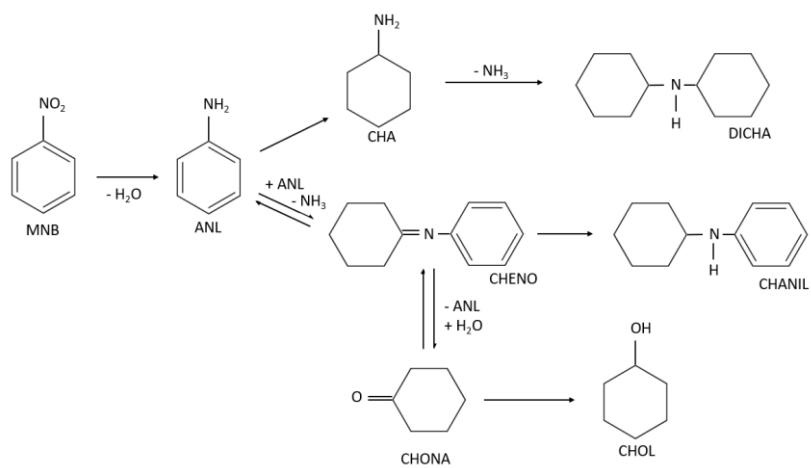


Figura E. 4 - Mecanismo de hidrogenação da ANL proposto por Sousa. Adaptado de [19].