



M 2016

DESATIVAÇÃO DE CATALISADORES INDUSTRIAIS NUM PROCESSO DE HIDROGENAÇÃO

CLÁUDIO DA SILVA ROCHA

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

Mestrado Integrado em Engenharia Química

***Desativação de Catalisadores Industriais num
Processo de Hidrogenação***

Tese de Mestrado

de

Cláudio da Silva Rocha

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

CUF-Químicos Industriais, S.A.



Orientador na FEUP: Prof. Luís Miguel Madeira

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



Departamento de Engenharia Química

Julho de 2016

Agradecimentos

A realização desta tese de dissertação era impossível sem o auxílio e apoio de várias pessoas, a quem estimo os meus sinceros reconhecimentos:

Ao meu orientador académico, Professor Luís Miguel Madeira, pela orientação, preocupação, ajuda e por todos os conhecimentos transmitidos durante toda a dissertação.

Ao meu orientador Engenheiro Rui Manuel Andrade, pela orientação, auxílio na instalação laboratorial e pela disponibilidade em diversos assuntos.

À CUF-Químicos Industriais, S.A. pela disponibilização das instalações e documentos para a realização deste trabalho. A toda a sua equipa que me auxiliou com a manutenção do equipamento e nas análises das amostras.

À Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto pela disponibilização de equipamentos para a realização de análises.

Ao Engenheiro Paulo Araújo por todo o auxílio prestado e pelos conhecimentos transmitidos.

A todos os professores da FEUP que durante estes 5 anos me ensinaram a raciocinar e ajudaram no meu desenvolvimento académico e pessoal, especialmente àqueles que estiveram presente nestes últimos 6 meses.

À Engenheira Clara Sá Couto, por toda a ajuda na realização dos ensaios catalíticos e pelos conhecimentos transmitidos.

Ao Engenheiro Luís Carlos por todo o apoio na FEUP e motivação dada.

À Doutora Salomé Soares, por todo o apoio na realização de análises e pela sua grande disponibilidade em todo o seu processo. Ao Laboratório de Catálise e Materiais (na FEUP) por ter disponibilizado o equipamento para as análises.

Às minhas “amigas de viagem”, Ana Trigo (“Penas”) e Ana Rita Matos, por todos os momentos de descontração, partilha de ideias e desabafos.

Aos meus amigos e colegas, pela amizade, palavras de motivação, divertimento e pelos momentos de descontração proporcionados. Era impossível conseguir ultrapassar todas as dificuldades sem eles.

À Ana Pereira, por ser a minha luz, a minha motivação, o meu suporte, a minha fase ativa, o meu promotor, o meu catalisador com maior atividade catalítica.

À minha família, especialmente aos meus pais, Margarida Rocha e Lino Rocha, por me terem permitido chegar a este patamar, sem eles seria completamente impossível.

Resumo

A CUF-Químicos Industriais, S.A. é uma empresa produtora de anilina a partir do processo de hidrogenação catalítica do mononitrobenzeno em fase líquida. Nas empresas como esta em que se utilizam processos catalíticos, a desativação do catalisador apresenta-se como um ponto fulcral.

Esta dissertação englobou a recolha de amostras de catalisador de quatro diferentes reatores industriais, com dinâmicas reacionais distintas. Após essas recolhas, realizaram-se ensaios catalíticos a nível laboratorial que avaliaram o estado de ativação e seletividade dos catalisadores. Verificou-se que de ensaio para ensaio a atividade catalítica aumentava em cada uma das amostras, até esta se manter aproximadamente constante, evidenciando uma ativação das amostras ao longo da série de ensaios. Para entender os comportamentos catalíticos das amostras de catalisador, estas foram caracterizadas quimicamente (*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry* e *Temperature Programmed Reduction*) e fisicamente (análise granulométrica e área BET). Constatou-se que a distribuição de tamanho de partículas não apresenta qualquer influência na atividade, contrastando com a área BET, que quanto maior for, maior será a atividade catalítica. As análises químicas foram inconclusivas. Sobre a concentração de produtos secundários foi possível averiguar que o catalisador, em todas as amostras, é bastante seletivo à formação de anilina, existindo maior formação de secundários quando a conversão de mononitrobenzeno é elevada e a amostra é mais ativa.

Apurou-se que as amostras de catalisador que apresentaram maior atividade catalítica são as retiradas dos reatores industriais que apresentam menor concentração de MNB na sua saída e maiores caudais de MNB alimentado, podendo ser um fator que influencia bastante estas variáveis industriais. A atividade catalítica é superior nas amostras retiradas das misturas reacionais/reatores a operar na fábrica com menor concentração de catalisador.

Por fim, realizou-se um estudo acerca da influência dos ensaios catalíticos consecutivos nas características do catalisador; foi possível constatar que a amostra não sofre alterações na distribuição de tamanho de partículas ao longo dos ciclos, a área BET vai aumentando e a percentagem de fase ativa+suporte aumenta ao longo dos ensaios catalíticos explicando o aumento da atividade catalítica ao longo da série de testes.

Palavras Chave: Anilina, Hidrogenação, Catalisadores Industriais, Atividade Catalítica, Desativação, Seletividade, Condições Reacionais.

Abstract

CUF-Químicos Industriais, S.A. is an aniline producing company from the catalytic hydrogenation of mononitrobenzene in liquid phase. In companies like this that use catalytic processes, the use and deactivation of the catalyst is a crucial point.

This work included the collection of catalyst samples from four different industrial reactors with different reaction dynamics. After these samples were collected, catalytic tests at lab scale were made, to evaluate the activation state and selectivity of the catalyst. It was found that from test to test, the activity increased until it remains nearly constant in each of the samples, highlighting an activation of the sample along the test series. To understand the catalytic behavior of the catalyst samples, these were characterized chemically (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry and Temperature Programmed Reduction) and physically (particle size and BET area). It was found that the distribution of the particle size, doesn't have any influence on activity, in contrast to the BET - the bigger the surface area, the higher is the catalytic activity. The chemical analysis didn't show assertive conclusions. About the concentration of secondary products, it was possible to verify that, for all the catalyst samples, the catalyst is quite selective to the formation of aniline, with bigger formation of secondary products when conversion of MNB is high and the sample is more active.

It was found that the catalyst samples that had higher catalytic activity are also those taken from the industrial reactors that have a lower outlet concentration of mononitrobenzene and higher fed MNB flowrates, so it is perhaps a factor that influences these industrial variables. The catalytic activity is higher in samples taken from the reaction mixtures/reactors operating with smaller concentrations of catalyst.

Finally, it was studied the influence of the consecutive catalytic tests on the characteristics of the catalyst sample; it was found that the sample does not change the particle size distribution along the reaction cycles, the BET area increases and the percentage of active phase+support increases over the catalytic tests explaining the increase of the catalytic activity over the tests.

Keywords: Aniline, Hydrogenation, Industrial Catalysts, Catalytic Activity, Deactivation, Selectivity, Reaction Conditions.

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.



Cláudio da Silva Rocha, julho de 2016

Índice

1	Informações Gerais sobre a Anilina.....	1
1.1	Propriedades Físicas.....	1
1.2	Propriedades Químicas.....	2
1.3	Principais Aplicações.....	3
1.4	Quantidades Produzidas e Consumidas	3
1.4.1	Capacidade das Instalações Industriais	4
1.4.2	Quantidades Consumidas de ANL	5
1.5	Apresentação do Projeto	5
1.6	Apresentação da Empresa	6
1.7	Contributos do Trabalho	7
1.8	Organização da Dissertação	8
2	Contexto e Estado da Arte	9
2.1	Mecanismos Reacionais de Formação da Anilina	9
2.2	Mecanismos Reacionais de Formação de Produtos Secundários.....	13
2.3	Processos Industriais de Produção de Anilina.....	17
2.3.1	Hidrogenação Catalítica do MNB.....	17
2.4	Catalisadores	21
2.4.1	Propriedades dos Catalisadores	21
2.5	Lei Cinética da Reação.....	24
3	Descrição Técnica	25
3.1	Amostras de Catalisadores Industriais	25
3.2	Reator Laboratorial.....	25
3.3	Análise das Amostras Recolhidas por GC-FID	28
3.4	Técnica de Pesagem de Catalisador Industrial	30
3.5	Caracterização dos Catalisadores Industriais	30
3.5.1	ICP-MS.....	30
3.5.2	TPR.....	30

3.5.3	Área BET	31
3.5.4	Análise Granulométrica	31
4	Apresentação e Discussão de Resultados.....	32
4.1	Atividade Catalítica	32
4.2	Caraterização dos Catalisadores Industriais	34
4.2.1	ICP-MS / TPR.....	34
4.2.2	Área BET.....	36
4.2.3	Análise Granulométrica	36
4.3	Análise proveniente do GC-FID.....	39
4.3.1	Concentração e Conversão de MNB.....	39
4.3.2	Formação de ANL e de Produtos Secundários	40
4.4	Relações entre Atividade Catalítica e Variáveis Industriais	42
4.5	Influência dos Ensaio Catalíticos nas Propriedades do Catalisador	43
5	Conclusões	45
5.1	Objetivos Cumpridos	46
5.2	Limitações e Trabalho Futuro	47
5.3	Apreciação Final	47
	Referências Bibliográficas.....	48
	Anexos	51
A.	Propriedades Físicas e Químicas da ANL.....	51
B.	Empresas Produtoras de ANL.....	53
C.	Outras Informações.....	55
D.	Outros Mecanismos Reacionais de Formação de ANL/Secundários	57
E.	Processos de Produção de ANL.....	60
	Redução do Mononitrobenzeno com ferro e sais de ferro.....	60
	Produção da ANL através do Fenol	60
F.	Comparação entre Vias de Produção de ANL	64
G.	Desativação Catalítica	65

H.	Procedimento Aplicado nos Ensaios Catalíticos [2]	66
I.	Balanço de Massa	67
J.	Padrões para a Calibração com Padrão Externo.....	68
K.	Retas de Calibração para a GC-FID.....	69
L.	Validação da Técnica de Pesagem.....	72
M.	Área BET	76
N.	Cálculo do Consumo de MNB	77
O.	Consumo de MNB e Oscilação da Temperatura	78
P.	Velocidade de Reação.....	81
Q.	Velocidade de Reação VS. Volume Mistura Reacional	84
R.	Diminuição do Consumo de MNB Vs. Atividade Catalítica.....	86
S.	Análises TPR	90
T.	Distribuição de Tamanhos de Partículas.....	92
U.	Concentração e Conversão de MNB.....	93
V.	Concentração dos Produtos Secundários	98
W.	Influência dos Ensaios Catalíticos nas Propriedades do Catalisador	105

Índice de Figuras

Figura 1.1: Estrutura molecular da ANL.	1
Figura 1.2: Estruturas de ressonância da ANL [2].	2
Figura 1.3: Reações com intervenção da ANL [4].	2
Figura 1.4: Aplicações da ANL [2].	3
Figura 1.5: Consumo mundial de ANL em 2014 [6].	5
Figura 1.6: Complexo Químico de Estarreja [10, 11].	7
Figura 2.1: Mecanismo reacional proposto por Haber [11, 14].	9
Figura 2.2: Mecanismo reacional proposto por Debus <i>et al.</i> [Adaptado de [16]].	10
Figura 2.3: Mecanismo reacional proposto por Wisniak <i>et al</i> [17].	11
Figura 2.4: Mecanismo reacional proposto por Gelder <i>et al</i> [17].	11
Figura 2.5: Mecanismo reacional proposto por Rakitin <i>et al.</i> [18].	12
Figura 2.6: Mecanismo reacional proposto por Turáková <i>et al.</i> [19].	12
Figura 2.7: Mecanismo reacional de formação de produtos secundários proposto por Nagata <i>et al.</i> [21, 22].	13
Figura 2.8: Mecanismo reacional de formação de produtos secundários proposto por Narayana <i>et al.</i> [23].	14
Figura 2.9: Mecanismo reacional de formação de produtos secundários proposto por Králik <i>et al.</i> [24].	14
Figura 2.10: Mecanismo reacional da hidrogenação do MNB em fase líquida proposto por Králik <i>et al.</i> [24].	15
Figura 2.11: Mecanismo reacional de formação de produtos secundários proposto por Rubio <i>et al.</i> [25].	15
Figura 2.12: Mecanismo reacional de formação de produtos secundários proposto por Sousa [16].	16
Figura 2.13: Mecanismo reacional de formação de produtos secundários proposto por Sá Couto <i>et al.</i> [26].	16
Figura 2.14: Hidrogenação catalítica do MNB.	17
Figura 2.15: Processo de hidrogenação catalítica do MNB [4].	17
Figura 2.16: Perfil de concentrações no meio reacional e dentro do catalisador [38].	24

Figura 3.1: Esquema da montagem da instalação laboratorial [3].....	28
Figura 3.2: Programa de temperaturas utilizado no GC-FID.	29
Figura 4.1: Consumo de MNB em função do tempo dos ensaios catalíticos em <i>batch</i> da amostra do reator A.	33
Figura 4.2: Oscilação da temperatura no reator laboratorial durante os ensaios catalíticos em <i>batch</i> da amostra do reator A.....	33
Figura 4.3: Distribuição a) (e distribuição cumulativa b)) do tamanho de partículas para amostras associadas ao reator A.....	37
Figura 4.4: Distribuição a) (e distribuição cumulativa b)) do tamanho de partículas para as amostras iniciais de catalisador.	38
Figura 4.5: Distribuição a) (e distribuição cumulativa b)) do tamanho de partículas para as amostras finais de catalisador.	38
Figura 4.6: Concentrações medidas (análise) e calculadas (analítico) de MNB no ensaio <i>Batch_1</i> da amostra do reator B.	39
Figura 4.7: Conversão ao longo do tempo de MNB dos ensaios laboratoriais em <i>batch</i> da amostra do reator A.	40
Figura 4.8: Evolução da concentração de ANL nos ensaios laboratoriais em <i>batch</i> da amostra do reator B.....	40
Figura 4.9: Evolução da concentração de produtos secundários nos ensaios catalíticos em <i>batch</i> da amostra do reator D.....	41
Figura 4.10: Relação entre a atividade catalítica e concentração de MNB/caudal de MNB/concentração de catalisador nos reatores industriais.	42
Figura 4.11: Distribuição a) (e distribuição cumulativa b)) do tamanho de partículas para as amostras AM 1659, AM 1667 e AM 1668.....	44
Figura D.1: Mecanismo reacional proposto por Corma <i>et al.</i> [58].	58
Figura E.1: Redução do MNB com ferro e solução de cloreto de ferro (II) - processo de Béchamp [4].	60
Figura E.2: Aaminação do fenol [4].....	61
Figura E.3: Esquema de animação do fenol [4].....	61
Figura E.4: Esquema industrial da hidrogenação catalítica do MNB em fase de vapor [28]. ...	62
Figura E.5: Esquema industrial da redução de MNB com ferro e cloreto de ferro (II) [28].	62

Figura E.6: Esquema industrial da hidrogenação catalítica do MNB em fase de líquida [28].	.62
Figura E.7: Esquema industrial da aminação do fenol [28].	63
Figura K.1: Retas de calibração para análise GC-FID.	71
Figura L.1: Resultados obtidos para a validação do método de pesagem de catalisador industrial.	74
Figura L.2: Resultados obtidos para a validação do método de pesagem de catalisador industrial - 1º ensaio.	74
Figura L.3: Resultados obtidos para a validação do método de pesagem de catalisador industrial - 2º ensaio.	75
Figura L.4: Erros médios das medições realizadas.	75
Figura O.1: Consumo de MNB em função do tempo dos ensaios catalíticos em <i>batch</i> da amostra do reator B.	78
Figura O.2: Oscilação da temperatura no reator laboratorial durante os ensaios catalíticos em <i>batch</i> da amostra do reator B.	78
Figura O.3: Consumo de MNB em função do tempo dos ensaios catalíticos em <i>batch</i> da amostra do reator C.	79
Figura O.4: Oscilação da temperatura no reator laboratorial durante os ensaios catalíticos em <i>batch</i> da amostra do reator C.	79
Figura O.5: Consumo de MNB em função do tempo dos ensaios catalíticos em <i>batch</i> da amostra do reator D.	80
Figura O.6: Oscilação da temperatura no reator laboratorial durante os ensaios catalíticos em <i>batch</i> da amostra do reator D.	80
Figura P.1: Concentração mássica de MNB em função do tempo dos ensaios catalíticos em <i>batch</i> da amostra do reator A.	81
Figura P.2: Concentração mássica de MNB em função do tempo dos ensaios catalíticos em <i>batch</i> da amostra do reator C.	81
Figura P.3: Concentração mássica de MNB em função do tempo dos ensaios catalíticos em <i>batch</i> da amostra do reator B.	83
Figura P.4: Concentração mássica de MNB em função do tempo dos ensaios catalíticos em <i>batch</i> da amostra do reator D.	83
Figura Q.1: Concentração mássica de MNB em função do tempo no estudo da influência do volume reacional.	85

Figura Q.2: Relação entre a concentração inicial de MNB (%(m/m)) e velocidade de reação.	85
Figura R.1: Zona de descida da velocidade de reação para os ensaios catalíticos em <i>batch</i> da amostra do reator D.	86
Figura R.2: Relação entre atividade catalítica e declive da descida de velocidades para ensaios catalíticos em <i>batch</i> da amostra do reator D.	86
Figura R.3: Zona de descida da velocidade de reação para os ensaios catalíticos em <i>batch</i> da amostra do reator A.	87
Figura R.4: Relação entre atividade catalítica e declive da descida de velocidades para ensaios catalíticos em <i>batch</i> da amostra do reator A.	87
Figura R.5: Zona de descida da velocidade de reação para os ensaios catalíticos em <i>batch</i> da amostra do reator B.	88
Figura R.6: Relação entre atividade catalítica e declive da descida de velocidades para ensaios catalíticos em <i>batch</i> da amostra do reator B.	88
Figura R.7: Zona de descida da velocidade de reação para os ensaios catalíticos em <i>batch</i> da amostra do reator C.	89
Figura R.8: Relação entre atividade catalítica e declive da descida de velocidades para ensaios catalíticos em <i>batch</i> da amostra do reator C.	89
Figura R.9: Relação entre Atividade Catalítica e descida da velocidade de reação de todas as amostras.	89
Figura S.1: Análises TPR para as amostras associadas ao reator A.	90
Figura S.2: Análises TPR para as amostras associadas ao reator B.	90
Figura S.3: Análises TPR para as amostras associadas ao reator C.	90
Figura S.4: Análises TPR para as amostras associadas ao reator D.	91
Figura T.1: Distribuição a) (e distribuição cumulativa b)) do tamanho de partículas para amostras associadas ao reator B.	92
Figura T.2: Distribuição a) (e distribuição cumulativa b)) do tamanho de partículas para amostras associadas ao reator C.	92
Figura T.3: Distribuição a) (e distribuição cumulativa b)) do tamanho de partículas para amostras associadas ao reator D-1ª série.	92
Figura U.1: Concentração mássica de MNB (calculada e medida) em função do tempo dos ensaios catalíticos em <i>batch</i> da amostra do reator A.	94

Figura U.2: Concentração mássica de MNB (calculada e medida) em função do tempo dos ensaios catalíticos em <i>batch</i> da amostra do reator B.	94
Figura U.3: Conversão de MNB em função do tempo dos ensaios catalíticos em <i>batch</i> da amostra AM 1641.....	95
Figura U.4: Concentração mássica de MNB (calculada e medida) em função do tempo dos ensaios catalíticos em <i>batch</i> da amostra do reator C.	96
Figura U.5: Conversão de MNB em função do tempo dos ensaios catalíticos em <i>batch</i> da amostra AM 1649.....	96
Figura U.6: Concentração mássica de MNB (calculada e medida) em função do tempo dos ensaios catalíticos em <i>batch</i> da amostra do reator D.	97
Figura U.7: Conversão de MNB em função do tempo dos ensaios catalíticos em <i>batch</i> da amostra AM 1659.....	97
Figura V.1: Concentrações dos produtos secundários em função do tempo dos ensaios catalíticos em <i>batch</i> da amostra do reator A.	99
Figura V.2: Concentrações dos produtos secundários em função do tempo dos ensaios catalíticos em <i>batch</i> da amostra do reator B.	100
Figura V.3: Concentrações dos produtos secundários em função do tempo dos ensaios catalíticos em <i>batch</i> da amostra do reator C.	102
Figura V.4: Concentrações dos produtos secundários em função do tempo dos ensaios catalíticos em <i>batch</i> da amostra do reator D.....	103
Figura V.5: Evolução da concentração de produtos secundários nos ensaios laboratoriais em <i>batch</i> da amostra do reator A.....	104
Figura V.6: Evolução da concentração de produtos secundários nos ensaios laboratoriais em <i>batch</i> da amostra do reator B.....	104
Figura V.7: Evolução da concentração de produtos secundários nos ensaios laboratoriais em <i>batch</i> da amostra do reator C.....	104
Figura W.1: Consumo de MNB em função do tempo dos ensaios catalíticos em <i>batch</i> que originam as amostras AM 1667 e AM 1668.	105
Figura W.2: Oscilação da temperatura no reator laboratorial durante os ensaios catalíticos em <i>batch</i> que originam as amostras AM 1667 e AM 1668.	105
Figura W.3: Conversão de MNB em função do tempo dos ensaios catalíticos em <i>batch</i> que originam as amostras AM 1667 e AM 1668.	105

Índice de Tabelas

Tabela 1.1: Principais propriedades físicas da ANL [3, 4].	2
Tabela 1.2: Ranking das empresas com maior capacidade de produção de ANL [7].	4
Tabela 1.3: Ranking dos países com maior capacidade de produção de ANL [9].	4
Tabela 3.1: Massa de catalisador utilizado em cada série de ensaios associado à recolha respetiva.	25
Tabela 3.2: Tempo de retenção médio dos componentes.	29
Tabela 4.1: Atividade catalítica das amostras dos reatores A, B, C e D (em $\text{g}_{\text{H}_2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$).	33
Tabela 4.2: Análise das amostras dos reatores A, B, C e D por ICP-MS.	35
Tabela 4.3: Análise das amostras do reator A, B, C e D por TPR.	35
Tabela 4.4: Análise das áreas BET das amostras dos reatores A, B, C e D.	36
Tabela 4.5: Caracterização ICP-MS das amostras AM 1659, AM 1667 e AM 1668.	44
Tabela 4.6: Análise das áreas BET e análise TPR das amostras AM 1659, AM 1667 e AM 1668.	44
Tabela A.1: Solubilidade da ANL em água [4].	51
Tabela A.2: Propriedades físicas da ANL [2-4].	51
Tabela B.1: Produção de algumas empresas que produzem ANL em 2015 [7].	53
Tabela C.1: Especificações usuais da ANL [4].	55
Tabela C.2: Preço da ANL na Ásia e na Europa em 2015 [54].	56
Tabela F.1: Comparação entre as quatro vias de produção de ANL [4].	64
Tabela G.1: Diferentes tipos de desativação catalítica [34].	65
Tabela J.1: Concentrações utilizadas nos padrões de calibração.	68
Tabela L.1: Massas teóricas medidas dos padrões nos dois ensaios.	73
Tabela L.2: Massas empíricas medidas dos padrões nos dois ensaios.	73
Tabela P.1: Velocidades de reação dos ensaios laboratoriais em <i>batch</i> das amostras dos reatores A e C.	82
Tabela P.2: Velocidades de reação dos ensaios catalíticos em <i>batch</i> das amostras dos reatores B e D.	83
Tabela Q.1: Velocidades de reação dos ensaios catalíticos em <i>batch</i> com amostra do reator D.	84

Notação e Glossário

Variáveis

C	Concentração de composto químico	$\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ / ppm / %(m/m)
M	Massa do composto químico	g
$[MNB]$	Concentração molar de MNB	$\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$
n^a	Quantidade adsorvida	mol
p	Pressão total	bar
p_0	Pressão parcial do gás adsorvido	bar
P_{H_2}	Pressão parcial de H_2	bar
r_{MNB}	Velocidade de consumo de MNB	$\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ / $\text{g}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$
S_{BET}	Área específica de catalisador	$\text{m}^2\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$
V	Volume do composto químico	mL
X_{CL}	Fração de centros ativos livres	(adimensional)

Constantes

k	Constante cinética na lei cinética de consumo de MNB	(dependente de n_x)
K_{MNB}	Constante de Adsorção de MNB nos centros ativos	(dependente de n_x)
K_{H_2}	Constante de Adsorção de H_2 nos centros ativos	(dependente de n_x)
n_x	Ordens aparentes do componente químico x	(adimensional)
W_{cat}	Massa de catalisador	g
N_A	Número de Avogadro	$6,022\times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
n_m^a	Quantidade de adsorvido que cobre uma monocamada	mol
a_m	Área ocupada por uma molécula de adsorvido	m^2
c	Constante BET	(adimensional)
M_m	Massa molar	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
V_m	Volume molar	$\mu\text{L}\cdot\mu\text{mol}^{-1}$
$\frac{T_{\text{ref}}}{T_{\text{Loop}}}$	Quociente de temperaturas - análise TPR	(adimensional)
K_{H_2}	Constante utilizada na análise TPR	μL^{-1}
f_c	Fator corretivo	$\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$

Letras gregas

ρ	Massa volúmica	$\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$
Δ	Variação de massa	g

Índices

x	Índice do componente químico na lei cinética
---	--

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
CUF-QI	CUF - Químicos Industriais, S.A.
DCS	<i>Distributed Control System</i>
DTP	Distribuição Tamanho de Partículas
DICHA	Diciclo-hexilamina
GC-FID	Cromatografia Gasosa com Detetor FID
HABZ	Hidroazobenzeno
ICP-MS	<i>Inductively coupled plasma mass spectrometry</i>
IV	Infravermelho
MDA	4,4'-metilenodianilina
MDI	Diisocianato de Difenilmetano
MNB	Mononitrobenzeno
NSB	Nitrosobenzeno
O-TOL	O-Toluidina
PHA	Fenil-hidroxilamina
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
TPR	<i>Temperature Programmed Reduction</i>
UV	Ultravioleta

1 Informações Gerais sobre a Anilina

A Anilina (ANL), também denominada por aminobenzeno ou fenilamina, é uma substância orgânica da família das aminas com a fórmula química $C_6H_5NH_2$, onde o seu grupo amino se encontra ligado a um anel benzénico, conferindo-lhe o nome de amina aromática. O anel benzénico é constituído por um anel cíclico com ligações duplas alternadas e um grupo amino que contém um átomo de azoto e dois átomos de hidrogénios [1].

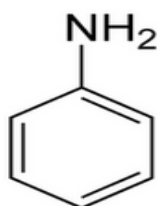


Figura 1.1: Estrutura molecular da ANL [2].

A maior parte dos episódios na história da ANL devem-se a experiências acidentais com corantes. A ANL foi descoberta em 1826, na sequência da destilação da planta índigo, à qual se deu o nome de cristalina, pois rapidamente formava cristais na presença de ácidos.

A estrutura de ANL foi estabelecida em 1843 com a demonstração que se poderia sintetizar pela redução do mononitrobenzeno (MNB) [3]. Em 1856, Von Hofmann e Perkin começaram por oxidar a ANL utilizando um agente oxidante forte como o dicromato de potássio, obtendo-se um produto com uma cor roxa na presença de álcool. Este facto levou à criação da primeira indústria de corantes produzidos a partir da ANL em Inglaterra. Atualmente, além da indústria dos corantes, a ANL é também utilizada como matéria-prima na indústria química (poliuretanos e polianilinas) e farmacêutica. Estas aplicações serão descritas de forma mais aprofundada na secção 1.3 [1].

1.1 Propriedades Físicas

A ANL, no seu estado puro e à temperatura ambiente, é um líquido incolor, oleoso, tóxico e com cheiro característico. Não é corrosivo e com a exposição à luz solar e/ou ao ar poderá oxidar-se e adquirir uma cor amarelada/acastanhada [1]. Esta substância quando é decomposta produz compostos tóxicos, corrosivos e vapores bastante inflamáveis.

A ANL é miscível em solventes orgânicos, como o etanol, benzeno (BZ), acetona, tolueno, solventes clorados e éter dietílico [2, 3]. Na Tabela 1.1 encontram-se mencionadas as suas propriedades físicas mais relevantes (mais informações são mencionadas no Anexo A).

Tabela 1.1: Principais propriedades físicas da ANL [2, 4].

Massa molar ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	93,2	Calor vaporização a 1 atm ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$)	479
Massa volúmica a 20 °C ($\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	1,02	Calor específico a 25 °C ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}$)	2,10
Ponto de fusão (°C)	-6,20	Viscosidade a 20 °C (cP)	4,35
Ponto de ebulição a 1 bar (°C)	184	Calor de combustão ($\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$)	36,4
Temperatura crítica (°C)	426	pH a 20 °C ($3,6 \text{ g}_{\text{ANL}}\cdot\text{L}^{-1}$)	8,80
Ponto <i>Flash</i> - vaso fechado (°C)	70,0	Pressão crítica (bar)	53,0
Temperatura de auto ignição (°C)	540	Pressão de vapor a 100 °C (bar)	0,0700

1.2 Propriedades Químicas

A ANL é considerada uma base mais fraca que a amina alifática correspondente, uma vez que há deslocalização do par de eletrões não ligantes através do sistema π do anel aromático. A ANL é estabilizada pela partilha desse par de eletrões do azoto com o anel aromático como se constata na Figura 1.2 [1]. As reações químicas nas quais a ANL pode participar constituem um vasto campo na síntese orgânica. As reações podem dar-se com o anel aromático ou com o grupo amino. Alguns exemplos são proporcionados na Figura 1.3 e incluem: N-Alquilação (1), Acilação do grupo amino (2), Condensação (3), Redução (4), Halogenação (5), Sulfonação (6) e Acilação + Nitração (7). Informações mais detalhadas destas reações no Anexo A.

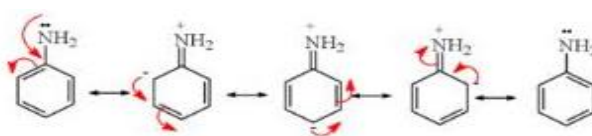


Figura 1.2: Estruturas de ressonância da ANL [3].

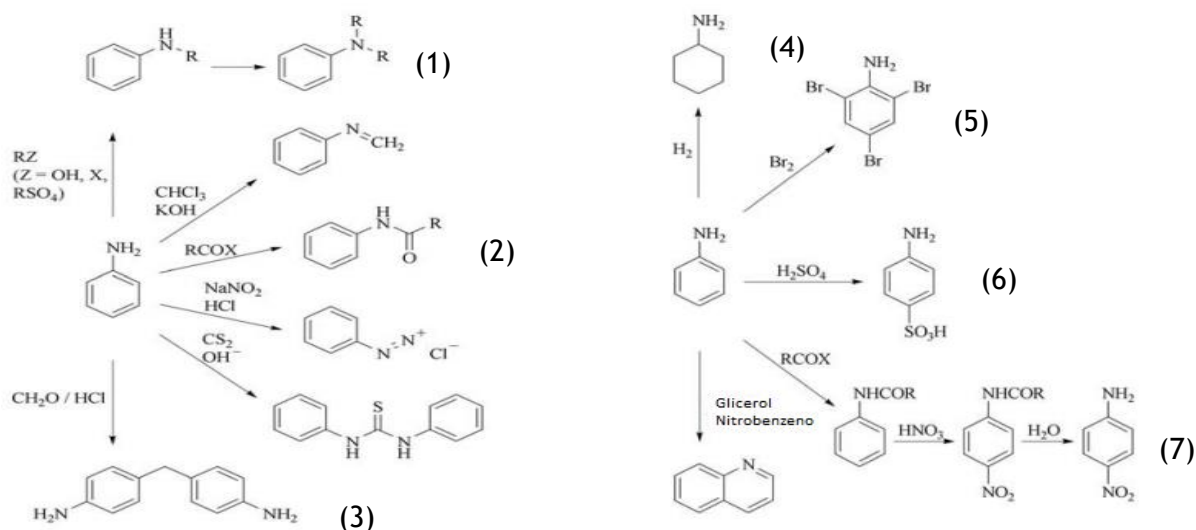


Figura 1.3: Reações com intervenção da ANL [4].

1.3 Principais Aplicações

A ANL distingue-se da maioria dos compostos orgânicos pela sua vasta versatilidade e pelas suas inúmeras aplicações.

O diisocianato de difenilmetano (MDI) é a matéria-prima da produção de espuma rígida de poliuretano e de elastómeros de poliuretano. O poliuretano é, posteriormente, utilizado no fabrico de plásticos, espumas de isolamento térmico de edifícios e fibras para roupas desportivas [5]. O MDI é produzido a partir de uma fosgenação da 4,4'-metilenodianilina (MDA) formada pela condensação da ANL na presença de formaldeído e catalisada por ácido clorídrico.

Por outro lado, a ANL tem um papel muito importante na indústria dos corantes caracterizando-se por serem moléculas bastantes complexas que têm como fim tingir sedas, lãs e outras fibras proteicas [4, 5]. Muitos pesticidas, herbicidas e borrachas têm na sua constituição a ANL, sendo também vastamente utilizada na indústria farmacêutica. Outras aplicações da ANL estão presentes no fabrico de explosivos, resinas, fibras e filamentos, produtos químicos para fotografias, reguladores de pH, floculantes, agentes precipitantes e de neutralização [6]. Na Figura 1.4 apresenta-se a comparação da utilização da ANL nos diferentes ramos, em valores médios.

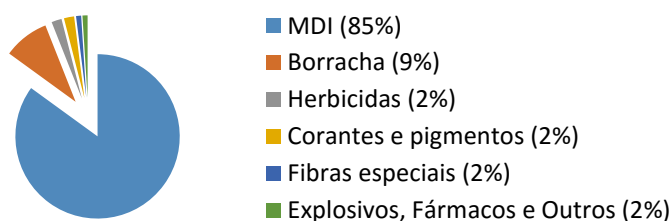


Figura 1.4: Aplicações da ANL [3].

1.4 Quantidades Produzidas e Consumidas

Com a sua vasta aplicação em diversas indústrias, a capacidade de produção da ANL tem tido um crescimento promissor em vários países.

Sendo uma matéria-prima importante na produção de um vasto número de produtos químicos, a produção de ANL iniciou-se na China em 1958, mantendo um forte crescimento desde os anos 80. No entanto, em 2004 a capacidade de produção não era suficiente para a procura desta, obrigando à sua importação. De forma a contrariar esta tendência, a capacidade subiu exponencialmente, entrando numa fase de excesso de capacidade em 2007. Somando o impacto da crise económica mundial em 2008 e 2009, a procura e produção da ANL na China caiu durante este período. Contudo, após fornecidos apoios ao desenvolvimento

da indústria deste composto por parte do governo chinês, esta indústria começou a recuperar desde então [6]. A partir de 2011, a capacidade mundial de produção de ANL ultrapassou as 6,47 milhões de toneladas, das quais 45 % pertence à Ásia, valor este que representa um crescimento de 5,4 % comparado com o ano anterior. Em 2011, os cinco principais países de produção de ANL - China, Estados Unidos da América, Bélgica, Japão e Alemanha - compunham cerca de 78 % do volume de produção mundial deste composto [6].

1.4.1 Capacidade das Instalações Industriais

De acordo com os dados obtidos pela ICIS, os quais contabilizam apenas as empresas que produzem mais de 20 mil toneladas por ano, é possível saber-se quais as cinco maiores empresas produtoras de ANL mundialmente no ano de 2013 (Tabela 1.2). No Anexo B encontra-se a Tabela B.1 que especifica para cada empresa produtora de mais de 20 mil toneladas por ano quais os países em que está presente e a sua capacidade de produção.

Tabela 1.2: Ranking das empresas com maior capacidade de produção de ANL [7].

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

Em 4º lugar a nível europeu encontra-se a CUF-Químicos Industriais, S.A. (CUF-QI), que é o único produtor no sul da Europa. Este lugar foi conquistado no ano de 2009, após a duplicação da capacidade total anual de produção, atingindo o número de 200 mil toneladas [8]. Na Tabela 1.3 apresenta-se o ranking de países com maior produção de ANL.

Tabela 1.3: Ranking dos países com maior capacidade de produção de ANL [9].

Posição	Países	Capacidade (ton·ano ⁻¹)
1º	China	3 427 000
2º	EUA	1 390 000
3º	Bélgica	825 000
4º	Alemanha	578 000
5º	Inglaterra	450 000

1.4.2 Quantidades Consumidas de ANL

O consumo mundial de ANL cresceu a uma taxa média anual de 3 % durante o período compreendido entre 2006 e 2010, e em cerca de 7 % ao ano entre 2009 e 2014 [6]. Este crescimento do consumo de ANL foi impulsionado pela forte recuperação económica, assim como a ampliação da produção de MDI.

O consumo mundial de ANL deverá crescer a uma taxa média anual de cerca de 6,5 % durante os anos de 2014 a 2019 [6]. Na Figura 1.5 pode-se visualizar a distribuição mundial do consumo de ANL no ano de 2014.

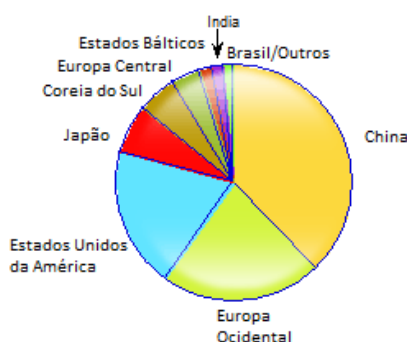


Figura 1.5: Consumo mundial de ANL em 2014 [6].

Está previsto que o Médio Oriente e a China aumentem a procura de ANL durante o período entre 2014 e 2019, com taxas de crescimento médias anuais acima de 10 %, seguido pelos Estados Unidos da América (4,6 %), Índia (3,6 %) e Europa Ocidental (2,7 %). Europa Central, Japão e Coreia do Sul são mercados que irão ter pequenas quedas (menos de 1 % ao ano) na procura de ANL no mesmo período de tempo [6].

O rápido crescimento da procura em algumas regiões, particularmente na China, Índia, Oriente Médio, Europa Ocidental e América do Norte, vai equilibrar o crescimento moderado/negativo nos mercados no Japão, Europa Central, e Coreia do Sul.

Outras informações (especificações do produto, métodos analíticos de deteção de ANL, condições de manuseamento/armazenamento e preço no mercado) podem ser consultadas no Anexo C.

1.5 Apresentação do Projeto

Atualmente, na Indústria Química, a otimização de processos e diminuição de custos de operação são dois dos maiores objetivos, sobretudo no setor de produtos químicos de base. Por conseguinte, nas empresas que utilizam processos catalíticos a utilização de catalisador necessita ser racional e controlada. Desta forma, é necessário ter perceção do seu estado de ativação e os motivos da sua desativação, percebendo quando é necessário substituí-lo, regenerá-lo ou mesmo adicioná-lo ao reator industrial. A compreensão dos fenómenos de

desativação catalítica é ainda limitada a nível industrial, sendo indispensável um grande investimento na investigação nesta temática. Adquirindo este conhecimento será possível melhorar o controlo/eficiência dos processos químicos e de todas as ações inerentes ao uso do catalisador, assim como diminuir a produção de resíduos.

Esta dissertação tem como objetivo principal estudar a atividade/seletividade dos catalisadores industriais usados na produção da ANL durante a hidrogenação catalítica do MNB em fase líquida na CUF-QI, relacionando o seu comportamento catalítico com as suas características físicas e químicas. Além disso, este trabalho constituirá o início do estudo da otimização das condições reacionais dos reatores industriais.

1.6 Apresentação da Empresa

A CUF-Químicos Industriais, S.A. é uma empresa que se situa no Complexo Químico de Estarreja e que pertence ao Grupo José de Mello. Esta empresa produz e comercializa uma grande diversidade de compostos orgânicos e inorgânicos tais como ANL, MNB, ciclohexilamina (CHA), ácido sulfanílico, ácido nítrico, cloro, hipoclorito de sódio e soda cáustica. A unidade fabril é dividida em 2 polos: Produção de Anilina e Derivados e Produção de Cloro-Alcalis, sendo a primeira a de interesse para esta dissertação.

Até 2009, a CUF-QI produzia 100 mil toneladas de ANL, ano em que esta empresa e a DOW, situada também em Estarreja, promoveram uma parceria para que a produção de ANL duplicasse, num negócio que envolveu cerca de 125 milhões de euros e foi considerada de interesse nacional pelo governo português. A CUF-QI alcançou, assim, uma produção próxima de 200 mil toneladas de ANL por ano. Com esta parceria, a CUF-QI ficaria encarregue de fornecer à DOW parte da sua produção para esta produzir o seu produto principal, o MDI. Atualmente, a quantidade de ANL vendida à DOW é de cerca de 60 % da produção [10]. A ANL é sintetizada através da hidrogenação catalítica em fase líquida do MNB. A Figura 1.7 ilustra a interação entre a CUF-QI e a DOW e as restantes empresas do Complexo Químico de Estarreja.

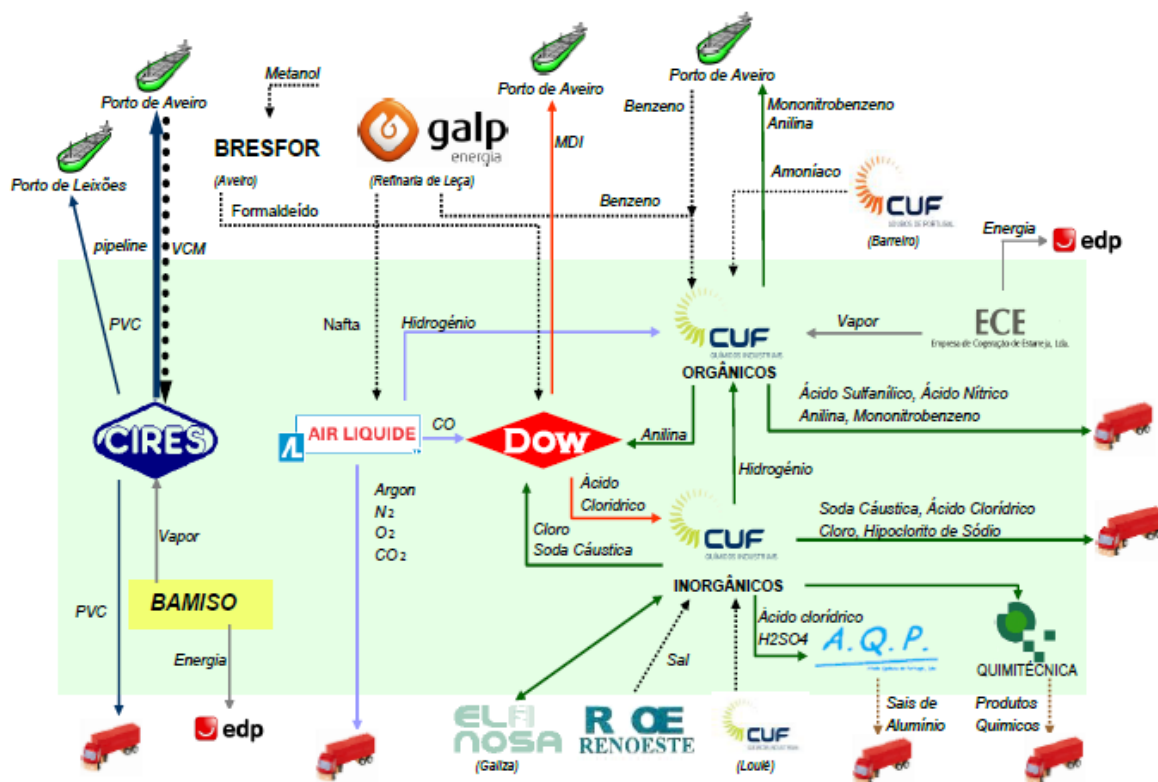


Figura 1.6: Complexo Químico de Estarreja [10, 11].

1.7 Contributos do Trabalho

O objetivo primário desta dissertação é a avaliação do estado de atividade e a compreensão das razões do envelhecimento de catalisadores industriais utilizados na hidrogenação da ANL, nomeadamente o estudo da relação da atividade do catalisador com variáveis industriais. Desta forma, será feita a avaliação da atividade catalítica e da seletividade de amostras de catalisadores de quatro diferentes reatores industriais.

Para tal, efetuaram-se testes consecutivos com catalisador retirado de reatores industriais. No final de cada conjunto de testes de uma certa amostra procedeu-se à sua caracterização química e física (antes e após os ensaios catalíticos). Realizou-se também uma análise às amostras da mistura reacional recorrendo à cromatografia gasosa com detetor FID (GC-FID) de forma a estudar a seletividade do catalisador e a formação de produtos secundários da reação. Os resultados da atividade catalítica dos catalisadores foram depois relacionados com algumas condições de processo.

Foi também realizado um estudo sobre a influência dos testes laboratoriais nas características do catalisador, visto não ser uma temática até agora desenvolvida nos trabalhos anteriores.

1.8 Organização da Dissertação

Este documento encontra-se dividido em 5 capítulos e vários subcapítulos de uma forma que se espera intuitiva e clara.

No capítulo 1 são apresentadas as principais características da ANL, as suas aplicações e o seu mercado global, fazendo no final deste capítulo uma pequena descrição da empresa CUF-QI e do projeto desenvolvido.

No capítulo 2 é apresentado o Estado de Arte da temática: são abordados os esquemas reacionais propostos tanto para a formação de ANL como para a formação de produtos secundários. Na segunda parte apresentam-se os vários processos de produção de ANL. No final deste capítulo contextualiza-se a utilização de catalisadores industriais, tendo em conta as suas características, propriedades e limitações, assim como a lei cinética considerada ao longo da dissertação.

No capítulo 3 são descritos os procedimentos experimentais adotados quer a nível do reator laboratorial, quer a nível da análise por GC-FID, assim como a validação da nova técnica de pesagem da amostra de catalisador industrial. Neste capítulo também se referem as técnicas empregues para a caracterização química e física das amostras de catalisador.

No capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados dos ensaios catalíticos no que diz respeito à atividade das amostras de catalisador, assim como a sua caracterização química e física. Na segunda parte deste capítulo são apresentados e discutidos os resultados da análise às amostras recolhidas da mistura reacional por GC-FID. Isto pressupõe a observação da conversão de MNB no interior do reator e a formação de todos os produtos secundários (análise da seletividade). Por fim, são realizadas as relações entre as variáveis industriais monitorizadas e a atividade catalítica do catalisador. É também realizado um estudo acerca da influência dos ensaios laboratoriais nas características físicas e químicas do catalisador.

No capítulo 5 são apresentadas as conclusões sobre este estudo, discutindo todas as limitações presentes ao longo da elaboração da dissertação e propondo trabalho para o futuro.

2 Contexto e Estado da Arte

Em 1826, a ANL foi sintetizada pela primeira vez por Unverdorben. A sua estrutura foi estabelecida em 1843 por Von Hofmann, que demonstrou que poderia ser produzido este composto a partir da redução do MNB. A partir deste ano, foram propostos vários mecanismos reacionais, assim como processos industriais, para a formação da ANL.

2.1 Mecanismos Reacionais de Formação da Anilina

Em 1898, Haber propôs pela 1ª vez um esquema reacional complexo dividido em três etapas que descreve a redução de MNB a ANL, apresentando como intermediários o nitrosobenzeno (NSB) e a fenil-hidroxilamina (PHA). Estas etapas ainda previam a formação de azobenzeno (AZB), azoxibenzeno (AZXB) e hidroazobenzeno (HABZ). Este esquema está representado na Figura 2.1 [12]. Na primeira etapa do mecanismo forma-se o NSB através de uma hidrogenólise da ligação azoto-oxigénio do MNB. Após isso, são adicionados dois átomos de hidrogénio à ligação dupla azoto-oxigénio formando assim o composto PHA. Na última etapa, com a perda do último oxigénio do segundo intermediário, forma-se ANL (favorecida a baixas concentrações de MNB). Este mecanismo também explicou que a formação de AZXB, AZB e HABZ se deve à reação entre NSB e PHA. Por fim, é possível formar duas moléculas de ANL através do rearranjo molecular do HABZ (favorecida por concentrações mais altas de MNB) [13].

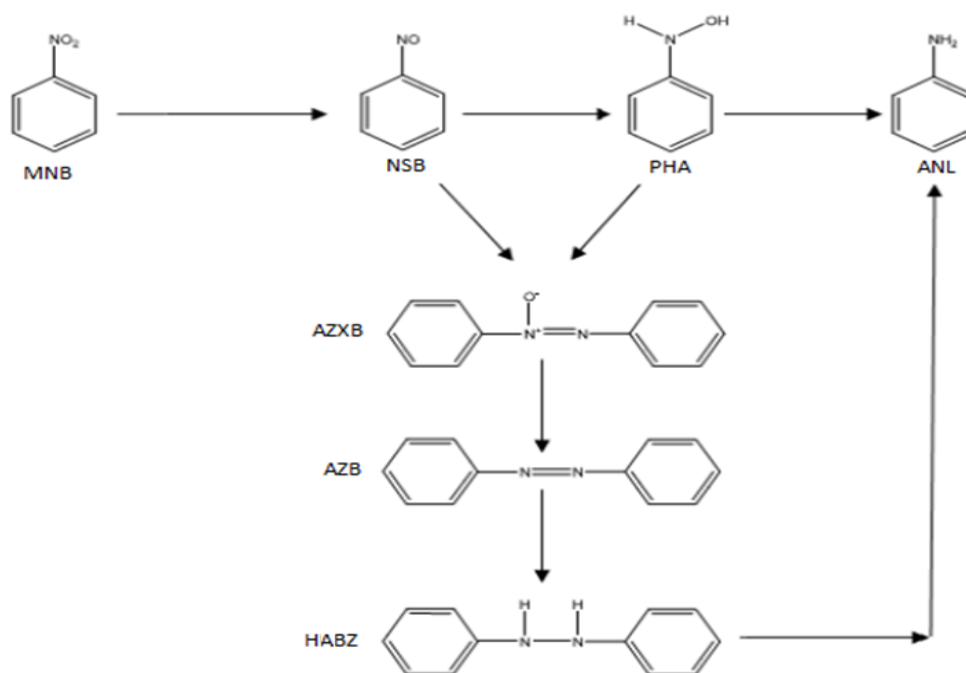


Figura 2.1: Mecanismo reacional proposto por Haber [11, 14].

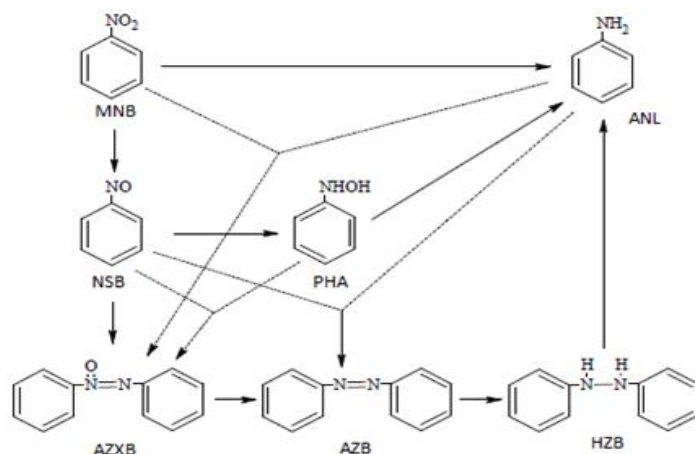


Figura 2.3: Mecanismo reacional proposto por Wisniak *et al.* [17].

Gelder *et al.* [13], no ano de 2005, propuseram que o mecanismo de reação de formação da ANL seria mais complexo e bastante diferente do até então adotado. Analisando os resultados experimentais, foi possível concluir que o NSB não é um produto intermédio no processo de formação de ANL, visto que a velocidade de hidrogenação de NSB é inferior às velocidades monitorizadas da hidrogenação do MNB, assim como os efeitos dos isótopos de H_2 na velocidade de reação nas duas situações são distintos. Os autores deste mecanismo também constataram que o conhecimento deste interfere na escolha do tipo de catalisador utilizado e no *design* do reator. Também concluíram que para se obter uma elevada atividade e seletividade é essencial que o fluxo de H_2 na superfície do catalisador seja mantido constante, com acesso facilitado aos centros ativos e sem limitações de difusão dentro dos poros do catalisador [13]. Ou seja, quando o MNB é hidrogenado a ANL, o mecanismo reacional assume-se bastante mais complexo e existem alguns produtos intermediários, como o NSB, AZXB, AZB, PHA e HZB.

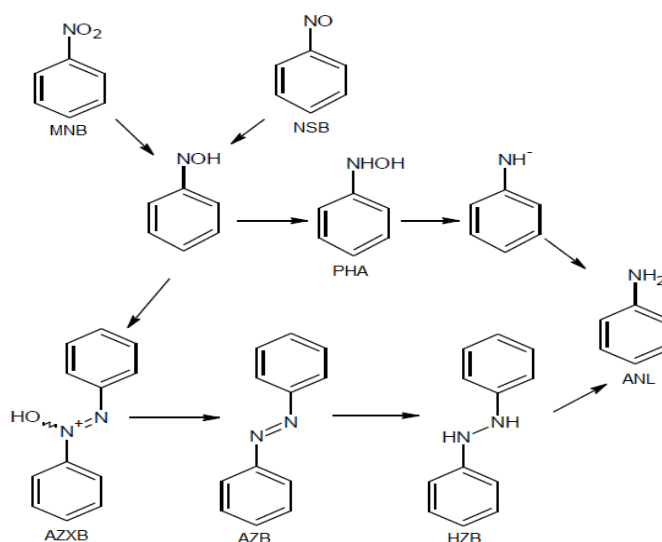


Figura 2.4: Mecanismo reacional proposto por Gelder *et al.* [17].

Rakitin *et al.* [18], em 2014, usaram um catalisador de Pd para estudar a hidrogenação do MNB, propondo um novo esquema reacional (Figura 2.5). Este estudo foi realizado num meio de CO₂ supercrítico [18].

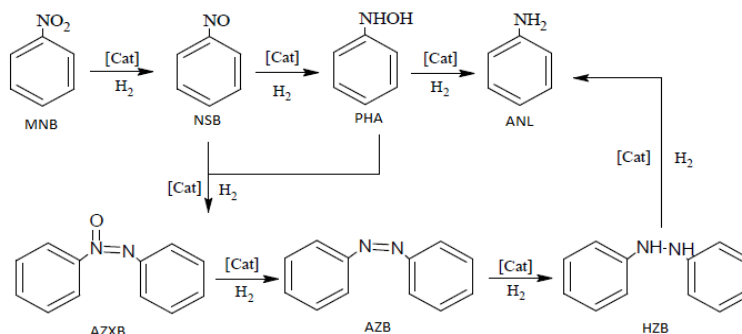


Figura 2.5: Mecanismo reacional proposto por Rakitin *et al.* [18].

Por fim, Turáková *et al.* [19] através dos seus resultados experimentais e tendo em conta os esquemas reacionais apresentados anteriormente, concluíram que o intermediário Ph-NOH condensa, originando o AZXB que vai reagir com o H₂ adsorvido, levando à formação de mais Ph-NOH (devido ao equilíbrio termodinâmico com a PHA) e de Ph-NH. Este último também é reduzido pela ação do H₂ e forma ANL. Devido aos equilíbrios químicos apresentados na Figura 2.6, foi possível constatar nos ensaios laboratoriais grandes concentrações de AZXB. Neste estudo não foi possível observar a acumulação de HZB, por isso foi considerada via direta do AZXB como a hipótese preferencial de formação de ANL. Neste caso, o catalisador de Pd/C foi utilizado para realizar o estudo da hidrogenação do MNB num meio reacional diferente (em metanol) [19].

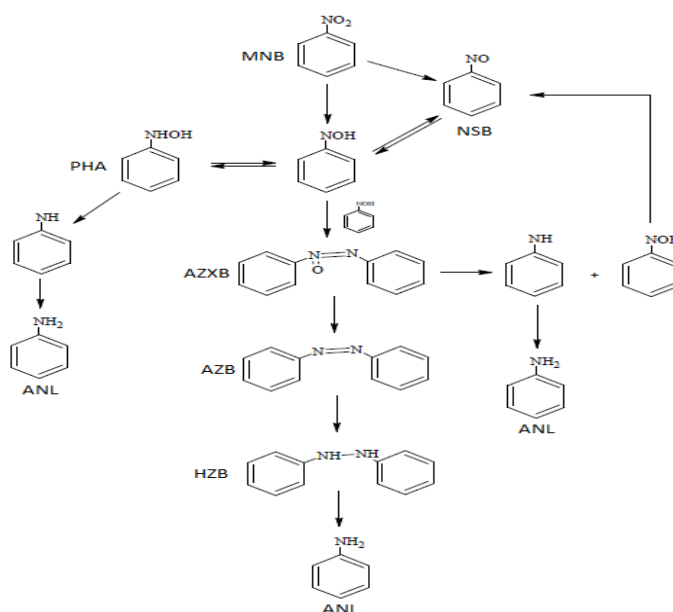


Figura 2.6: Mecanismo reacional proposto por Turáková *et al.* [19].

2.2 Mecanismos Reacionais de Formação de Produtos Secundários

O estudo da formação de produtos secundários na hidrogenação do MNB é de extrema importância na compreensão de vários fenômenos associados à síntese da ANL. Este estudo permite tirar conclusões acerca da pureza da ANL e de quais as etapas de purificação necessárias; porém não existe muita informação sobre esta temática face à reação principal.

O primeiro mecanismo sugerido para a produção de produtos secundários foi realizado por Nagata *et al.* [20] - Figura 2.7. Neste mecanismo são explicitadas as etapas de formação da CHA, da ciclo-hexanona (CHONA), da ciclo-hexilânilina (CHANIL) e da ciclo-hexildenoanilina (CHENO) a partir da hidrogenação do MNB em fase gasosa, utilizando catalisador de Pd ou Pd/Pt. No entanto, este mecanismo não explica a formação do ciclo-hexanol (CHOL) e da diciclo-hexilamina (DICHA). O esquema reacional propõe que a ANL é hidrogenada até formar uma espécie hipotética. Esta é extremamente reativa, podendo reagir com o CHA, o CHANIL e a CHONA. Esta última, na presença de ANL, forma CHENO e água [20].

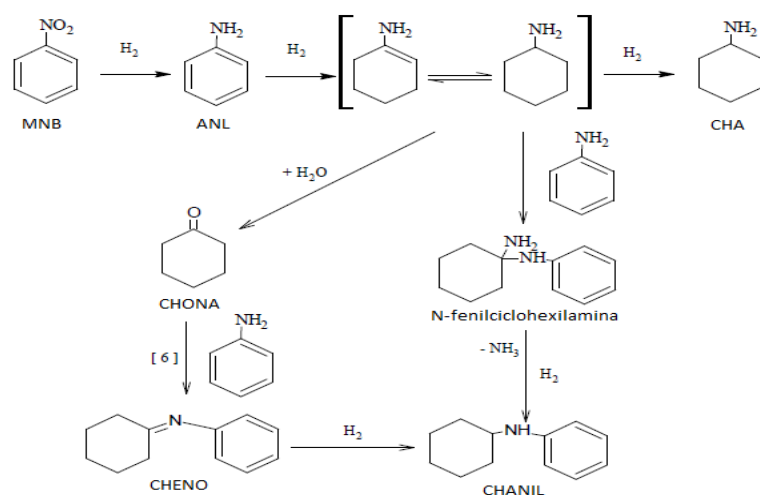


Figura 2.7: Mecanismo reacional de formação de produtos secundários proposto por Nagata *et al.* [21, 22].

Em 1997, Narayana *et al.* [23] começaram a efetuar variados estudos sobre a formação de produtos secundários na hidrogenação da ANL em fase gasosa. No primeiro estudo, investigou-se a influência do tempo de reação e da percentagem de Ni em catalisadores de Ni/Al₂O₃ [23]. Os produtos secundários identificados foram: CHANIL, DICHA, CHA, CHOL e amoníaco. Apenas se constatou a formação de CHA quando o tempo de reação era reduzido, surgindo o CHANIL e a DICHA com o aumento do tempo reacional. As seletividades destes produtos secundários mantêm-se constantes com o aumento do tempo de reação. É sugerido, então, que a ANL é hidrogenada formando CHA, que, por sua vez, reage com ANL e forma o CHANIL (ver Figura 2.8). Este é hidrogenado, originando a DICHA. Esta premissa é validada, visto que na ausência de CHA não existe formação de CHANIL nem de DICHA. Por fim, notou-se que utilizando um catalisador com 10 %(m/m) de Ni, apenas se formou CHANIL. Porém,

utilizando um catalisador com 50 % (m/m) de Ni, formavam-se os três produtos secundários já mencionados.

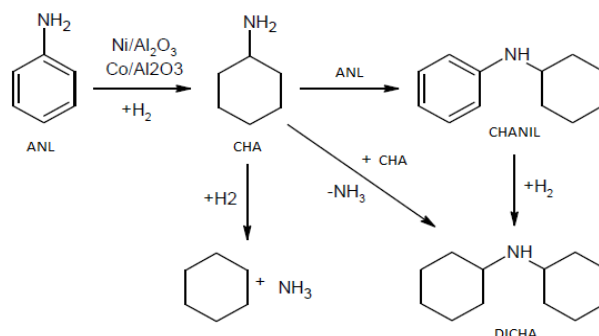


Figura 2.8: Mecanismo reacional de formação de produtos secundários proposto por Narayana *et al.* [23].

No 2º estudo, realizou-se uma comparação entre os catalisadores de Ni/Al₂O₃ e Co/Al₂O₃. Foi verificado que também se forma CHA e CHANIL na presença de Co, com maior produção de CHA [23].

Králík *et al.* [24] estudaram a hidrogenação do MNB e da ANL, conjuntamente com componentes nitrosos em catalisadores de Pd, Pt e Ru. Para a hidrogenação da ANL, é constatada a formação de CHA e DICHA, assim como ciclo-hexano (CH). Além disso, para que a ANL se converta em CHA é necessária a hidrogenação total do anel aromático, que é mais complexa em fase líquida (Figura 2.9) [24].

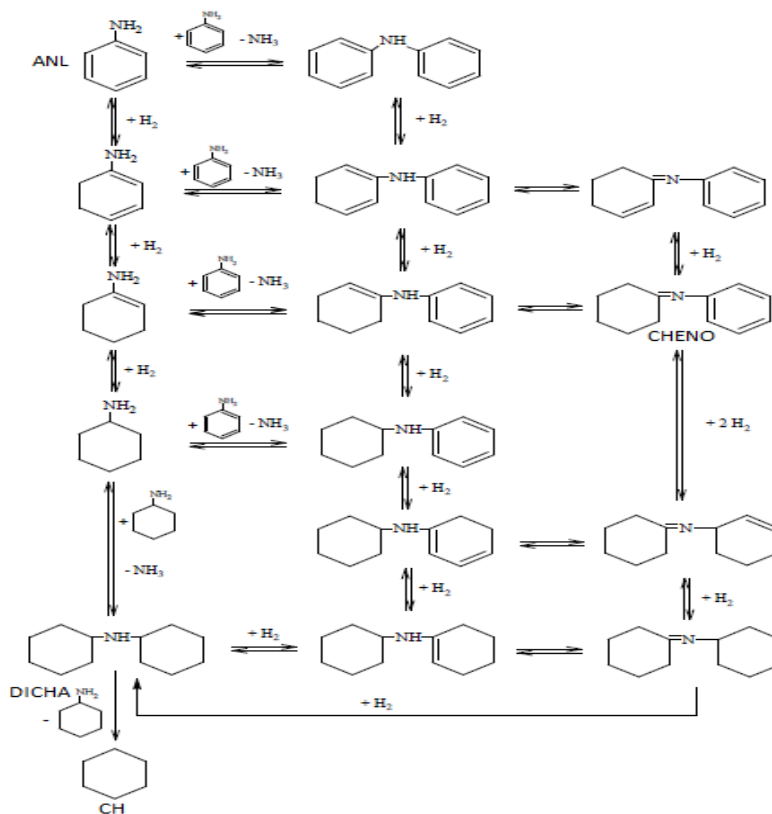


Figura 2.9: Mecanismo reacional de formação de produtos secundários proposto por Králík *et al.* [24].

Os mesmos autores investigaram igualmente a produção de ANL proveniente do MNB, concluindo que as reações secundárias aumentam com a temperatura, com as características alcalinas e com as propriedades do suporte do catalisador. Desta forma apresentaram um mecanismo reacional da hidrogenação do MNB (Figura 2.10). De salientar que a presença de água leva à formação de CHONA e que esta proposta inclui a formação de BZ.

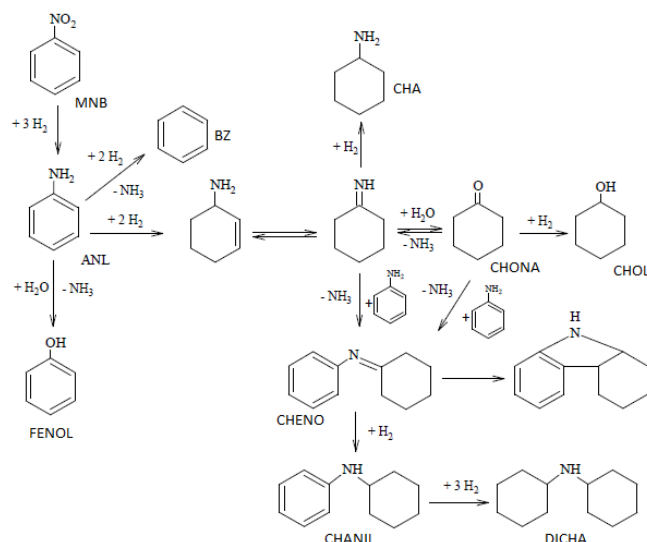


Figura 2.10: Mecanismo reacional da hidrogenação do MNB em fase líquida proposto por Králik *et al.* [24].

Rubio *et al.* [25] usaram catalisador de Pd/C para estudar a cinética da hidrogenação do MNB. Foi mostrado que a ANL é rapidamente formada e que poderá ser hidrogenada a CHANIL. Após mais uma hidrogenação, poderá ser formada a DICHA. Porém, a CHA não é observado na mistura reacional, levando a crer que uma das possibilidades de formação do CHANIL é através da reação entre ANL e CHA. Esta sequência de reação foi confirmada, fazendo também reagir a CHANIL utilizando o mesmo catalisador, originando DICHA com uma grande seletividade. Mais testes laboratoriais foram realizados para corroborar esta hipótese [25]. O mecanismo proposto por este autor pode ser visualizado na Figura 2.11.

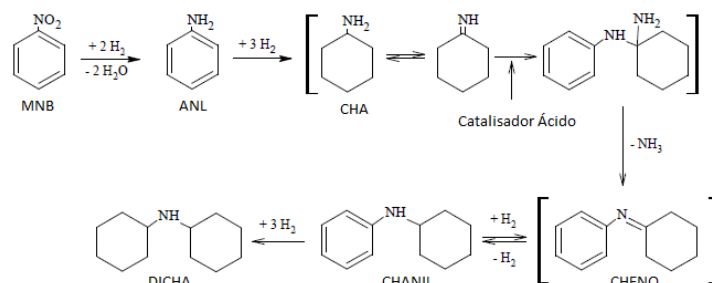


Figura 2.11: Mecanismo reacional de formação de produtos secundários proposto por Rubio *et al.* [25].

Mais recentemente, em 2015, Sousa analisou a formação de produtos secundários na hidrogenação de MNB a ANL, usando um catalisador de Ni/SiO₂, com adição de produtos secundários na corrente de alimentação [16]. Esta adição teve o objetivo de analisar quais as

consequências das interações entre as espécies presentes no sistema no desenrolar da reação. Um dos resultados iniciais descobertos foi observado na reação entre a CHONA e a ANL, formando CHENO e água. Desta forma, a CHONA foi adicionada a uma amostra de ANL pura e foi posteriormente detetada a formação de CHENO. Além disso, foi observado que a água pode criar duas possíveis situações: quando não está presente, a formação de CHANIL, CHA, CHENO e DICHA é favorecida, não existindo formação de CHONA e de CHOL. Quando a água está presente, a situação inverte-se e as concentrações são opostas às indicadas na situação anterior [16]. De acordo com Sousa, a influência da água explica porque é que Narayana não conseguiu observar CHONA e CHOL nos seus ensaios. Pequenas quantidades de BZ foram detetadas também nos testes, ao contrário do CH (mecanismo na Figura 2.12) [16].

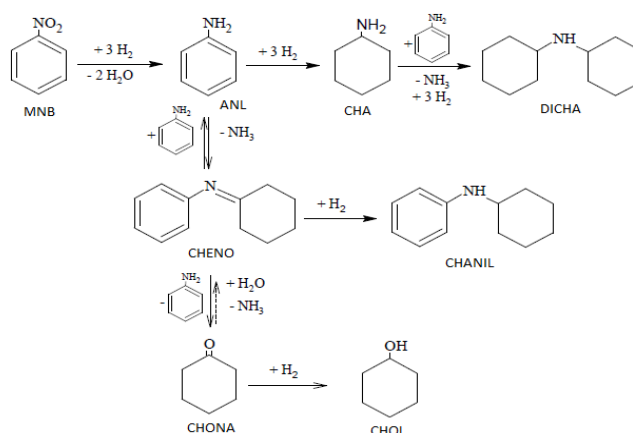


Figura 2.12: Mecanismo reacional de formação de produtos secundários proposto por Sousa [16].

Por fim, Sá Couto *et al.*, em 2015, sugeriram um novo mecanismo de formação de produtos secundários (Figura 2.13). Através do controlo das variáveis reacionais (temperatura, pressão e concentração inicial de MNB), constataram que na hidrogenação do MNB existe formação de mais produtos secundários do que era esperado [26].

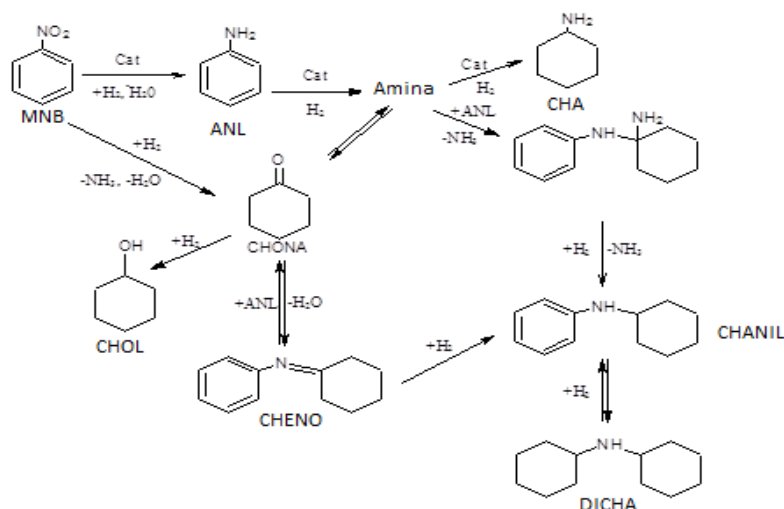


Figura 2.13: Mecanismo reacional de formação de produtos secundários proposto por Sá Couto *et al.* [26].

Também é possível referir que a utilização da ANL como solvente na reação tem a desvantagem de promover reações secundárias. Para mais informações sobre mecanismos de formação de ANL/secundários sugere-se a consulta do Anexo D.

2.3 Processos Industriais de Produção de Anilina

A produção de ANL é dividida em duas grandes vias segundo a matéria-prima utilizada: fenol ou MNB. O MNB é usado, atualmente, como matéria-prima em todo o mundo por ser a única via economicamente viável. As últimas empresas a utilizarem o fenol como matéria-prima foram a *Mitsui PetroChemicals Ind.* (Japão) e a *Aristech Chemical Corp.* (Estados Unidos da América) [4].

A síntese da ANL a partir do MNB pode ser feita por três vias: hidrogenação catalítica do MNB em fase líquida ou em fase de vapor (processo contínuo) e a redução com ferro e sais de ferro (processo *batch*). É possível estimar o valor da constante de equilíbrio da reação de hidrogenação ($1,53 \times 10^{84}$) a 25 °C, o que indica que a reação pode ser considerada irreversível [14]. Será apenas aqui descrito o processo de hidrogenação catalítica; os restantes processos são desenvolvidos no Anexo E, assim como são apresentados os esquemas industriais de todos os processos.

2.3.1 Hidrogenação Catalítica do MNB

A hidrogenação do MNB é uma reação muito exotérmica ($\Delta H = -544$ kJ/mol a 200 °C) que se pode dar em fase de vapor ou em fase líquida. O MNB é produzido através da nitração do BZ com uma mistura de ácido sulfúrico e ácido nítrico (ácido sulfúrico atua como catalisador), sendo posteriormente hidrogenado na presença de um catalisador, formando assim a ANL (Figura 2.14).

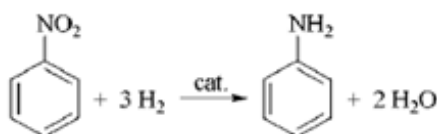


Figura 2.14: Hidrogenação catalítica do MNB.

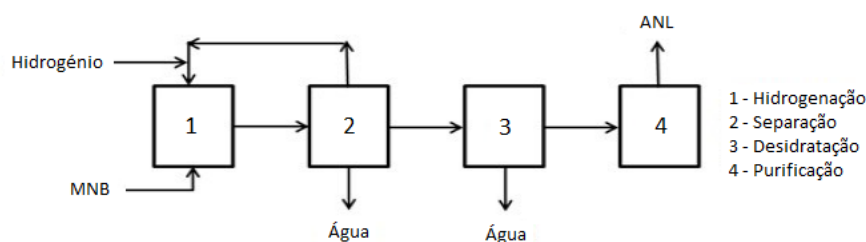


Figura 2.15: Processo de hidrogenação catalítica do MNB [4].

Através da utilização do processo ilustrado na Figura 2.15, é possível produzir ANL com mais de 99 % de seletividade; esta é a via mais económica, pois trata-se de uma reação altamente exotérmica, onde existe reaproveitamento energético [27].

2.3.1.1 Hidrogenação Catalítica em Fase de Vapor

O MNB é hidrogenado em fase gasosa usando um reator de leito fixo ou de leito fluidizado.

A fluidização oferece vantagens devido às elevadas taxas de transferências de calor. Neste tipo de reator, o MNB é reduzido pela hidrogenação na fase vapor a 200-270 °C. O leito fluidizado é constituído por um catalisador de Cu/SiO₂ promovido com Cr, Zn e Ba, obtendo-se um rendimento superior a 99 %. [1].

Num reator de leito fixo, o MNB é vaporizado e misturado com o H₂ na entrada. Um catalisador típico dos reatores de leito fixo é o FeS/SiO₂. A mistura de gases (1:10 de MNB em H₂ em relação molar) é alimentada ao reator a uma temperatura de 270 °C e pressão entre 3,4-3,7 bar. Uma vez que a reação é muito exotérmica, o calor libertado é removido por um fluido que circula numa rede de tubos localizados no reator, que depois será aproveitado para a produção de vapor e para o aquecimento do vapor reciclado. O tempo de residência do reator é de poucos segundos [4].

Ao longo do tempo, o catalisador é lentamente desativado pela deposição de materiais orgânicos e, por isso, é necessário regenerá-lo. Usualmente, a regeneração do catalisador envolve a queima de material orgânico.

A corrente composta por ANL, água e o excesso de H₂ sai do reator a uma temperatura superior a 300 °C e é alimentada a um condensador, onde o H₂ é removido e, de seguida, comprimido e alimentado de novo ao reator.

A mistura de água e ANL que deixa o condensador é separada num decantador obtendo-se uma fase rica em água e outra rica em ANL. A fase aquosa, contendo apenas 3 %(m/m) de ANL, é alimentada a uma coluna de destilação, originando uma corrente de cauda contendo água e uma corrente de topo composta pelo azeótropo (79 %(m/m) de água) que irá ser alimentado a outro decantador. A fase orgânica proveniente do decantador é alimentada a outra coluna de destilação. A corrente de cauda contém principalmente ANL (ver Anexo E para esquema mais pormenorizado, Figura E.4) [4, 6, 28]. De forma a não interromper a produção de ANL e aumentar a capacidade de produção são usados reatores em paralelo.

Este processo de hidrogenação em fase de vapor é usado pela *Lonza*, *Bayer* e *BASF* [4].

✚ No processo na *Lonza*, a alimentação de MNB e H_2 passa por um catalisador de Cu suportado em pedra-pomes num leito fixo a uma temperatura de 200 °C. A homogeneização é feita por *spray* de MNB com a ajuda de uma alimentação de H_2 que é aquecido pelo vapor de água. A fração de MNB alimentado em relação ao H_2 é cerca de 1:10 em fração molar.

✚ A *Bayer* opera com três reatores paralelos de leito fixo usando um catalisador de Pd/Al_2O_3 (1,5-4,0 %(m/m)). À pressão de 1-7 bar, a mistura de MNB e H_2 é vaporizada. A mistura é alimentada a um reator adiabático a uma temperatura de entrada entre 250-300 °C e os produtos saem do reator a uma temperatura de 460 °C. O calor proveniente da reação é usado para produzir vapor de alta pressão [29].

✚ A *BASF* por sua vez opera com um reator de leito fluidizado onde o catalisador usado é de Cu/SiO_2 (15 %(m/m)). À entrada do reator, o MNB é parcialmente vaporizado por atomização com vapor aquecido composto essencialmente por H_2 . As duas fases da mistura de MNB e H_2 são injetadas em locais específicos de um reator fluidizado e a reação dá-se a uma temperatura entre 250-300 °C e entre 4-10 bar na presença de excesso de H_2 . O calor da reação é usado para produção de vapor de alta pressão.

2.3.1.2 Hidrogenação Catalítica em Fase Líquida

O MNB pode ser produzido por uma hidrogenação em fase líquida a uma temperatura compreendida entre 90-200 °C e uma pressão de 1-6 bar [4].

Esta reação dá-se num reator fluidizado ou num reator de lamas (tipo CSTR). A corrente de H_2 atravessa o reator e entra em contacto com uma mistura de MNB dissolvido em ANL. O catalisador constituído por Cu, Ni ou Co suportado em pedra-pomes, *kieselguhr* ou outro material inerte é mantido em suspensão no líquido durante a passagem da corrente gasosa de H_2 . A temperatura ideal para a realização deste processo é perto dos 100 °C, pois a esta temperatura a quantidade de produtos secundários formados é pequena e a água formada pela reação de hidrogenação é evaporada e removida pela corrente de gás que atravessa o reator [4].

À saída do reator, a corrente de gás é alimentada a um condensador obtendo-se água no estado líquido e uma corrente gasosa composta por H_2 que será de novo alimentada ao reator. A mistura da ANL com a restante água não evaporada e uma pequena quantidade de MNB que não reagiu atravessa uma unidade de filtração para remover o catalisador suspenso na mistura, que será reutilizado.

De seguida, com o objetivo de retirar a água da mistura, a corrente passa por uma coluna de destilação obtendo-se uma fase aquosa e uma fase orgânica composta por MNB e ANL. Com vista à obtenção de ANL pura, a corrente é alimentada de novo a uma coluna de destilação onde se obtém o MNB, que é de novo alimentado ao reator, e ANL, sendo que parte

desta será utilizada com solvente da reação [30]. A ANL é usada como solvente para dissipar o calor libertado pela reação e evitar a formação de fase aquosa e orgânica (ver Anexo E para esquema mais pormenorizado, Figura E.6).

Este processo em fase líquida ostenta um rendimento de cerca de 98-99 % e é utilizado pela *Huntsman*, a *Dupont*, a *Mitsui* e a CUF-QI [2, 4]. Seguidamente são dados mais detalhes de cada um deles.

✚ A *Huntsman* usa a ANL como solvente numa proporção > 95 %(m/m) na fase líquida e opera perto do ponto de ebulição do solvente (ANL - normalmente a pressões <100 kPa), sendo que o calor produzido pela reação é dissipado, permitindo que a mistura evapore. Utiliza Ni ou Ni/*kieselguhr* como catalisador [31].

✚ A *DuPont* utiliza um catalisador de Pt ou Pd suportado em carbono combinado com Fe, aumentando assim a proteção do catalisador. O processo trabalha em contínuo num reator tubular e o produto que sai do reator é praticamente isento de MNB (com uma seletividade próxima dos 100 % para a produção de ANL). Após a reação, o H₂ que não reagiu é retirado do sistema e a fase líquida é enviada para uma coluna de desidratação para remover a água, seguindo-se uma coluna de purificação para produzir o produto com a especificação desejada [2].

✚ A *Mitsui* utiliza a ANL como solvente, operando a reação catalítica entre uma temperatura de 150-250 °C. Esta ocorre na ausência de água, visto que a ANL e a água produzida são continuamente destiladas. O MNB é mantido a concentrações muito baixas, promovendo a formação de ANL com grande grau de pureza, mantendo um nível de concentração muito reduzida de secundários [21].

✚ Como já referido anteriormente, a CUF-QI utiliza na sua produção de ANL a hidrogenação em fase líquida. Esta empresa utiliza um sistema de reatores de lamelas e decantadores em paralelo, usando metais de base suportados como catalisador. O MNB é mantido a concentrações baixas, existindo reciclagem de ANL e de catalisador. O processo é dividido em duas grandes etapas: a hidrogenação/reação e a purificação (que consiste em várias destilações). Outras reações secundárias ocorrem, mas são limitadas através de um rigoroso controlo da temperatura de reação.

As tecnologias de hidrogenação do MNB em fase gasosa da *BASF* e em fase líquida da *DuPont* apresentam níveis de rendimento e qualidade do produto muito semelhantes. Nos reatores em fase gasosa é necessário usar uma utilidade quente para pré-vaporizar a corrente de entrada. Sendo a reação fortemente exotérmica, o calor libertado é suficiente para manter a temperatura do reator, podendo o excesso de calor ser usado para produzir a utilidade quente. Esta vantagem do processo em fase gasosa, face à alternativa em fase líquida onde as temperaturas são habitualmente mais baixas, pode ser, contudo, contraposta à maior

segurança da operação em fase líquida onde a maior capacidade calorífica da mistura reagente permite um controlo mais fácil da temperatura de operação. Apesar de não haver diferenças significativas no rendimento e na qualidade do produto em ambos os processos, a hidrogenação em fase líquida do MNB tem um maior rendimento espaço-tempo em comparação com o mesmo processo em fase gasosa [32]. A hidrogenação em fase líquida implica que existam três fases distintas dentro do reator, existindo maiores problemas de transferência de massa e possíveis problemas de lixiviação (solubilidade do catalisador na mistura reacional). Contudo, o processo em fase vapor não necessita da separação do catalisador da restante mistura reacional, implicando um tempo de vida útil mais longo. No Anexo F é realizada uma comparação entre todos os processos de produção de ANL.

2.4 Catalisadores

Os catalisadores são compostos que permitem aumentar a velocidade das reações químicas, diminuindo a energia de ativação destas e sem alterarem o equilíbrio termodinâmico do sistema. Além disso, um catalisador conduz à formação dos produtos desejados, inibindo indiretamente os produtos secundários. A sua ação durante a reação depende das suas características químicas e estruturais. Estas influenciam a sua atividade, seletividade, tempo de vida e propriedades mecânicas [33].

Apesar do trabalho de investigação intensivo na área dos catalisadores, não existem até ao momento teorias generalizadas para a sua utilização/propriedades, sendo necessário utilizar testes empíricos para selecionar o catalisador ideal para cada reação ou realizar ensaios catalíticos.

2.4.1 Propriedades dos Catalisadores

Os catalisadores sólidos são geralmente constituídos por três fases distintas: fase ativa, promotor e suporte. A fase ativa é o constituinte onde se dá a adsorção dos reagentes e ocorre a reação química. O promotor é a fase que ativa o catalisador, mas não apresenta interferência na reação em si. Os suportes catalíticos são materiais que sustentam a fase ativa, aumentando a sua área superficial, mantendo a estabilidade da mesma. Os catalisadores têm três propriedades importantes no estudo da catálise: atividade, seletividade e estabilidade [33, 34].

➤ *Atividade:* A atividade é medida e estudada pelo efeito do catalisador sobre a velocidade de reação, pois modifica a constante de velocidade, presente na lei cinética da reação, devido à diminuição da energia de ativação. Geralmente é difícil exprimir a atividade, que depende do número de centros ativos da fase ativa. Todavia, o número de centros ativos por unidade de massa ou unidade de volume de catalisador pode ser

determinado indiretamente por experiências de adsorção no catalisador. Normalmente, a atividade catalítica aumenta com o aumento da área de superfície do catalisador, pois ficam mais centros ativos disponíveis para reagir. O seu decréscimo durante o processo pode resultar de vários fatores químicos e físicos. Para além do número de centros ativos disponíveis, a atividade catalítica pode ser também afetada pelo meio reacional [33].

➤ **Seletividade:** A seletividade de um catalisador é a tendência do catalisador favorecer uma determinada reação em detrimento de outras reações secundárias. Em algumas reações, a seletividade do catalisador decresce com o aumento da área superficial, pois possui mais centros ativos para ocorrer tais reações.

➤ **Estabilidade:** A estabilidade química, térmica e física de um catalisador determina o seu tempo de vida nos reatores industriais [33].

A maioria dos catalisadores tem um tempo de vida útil em que mantém um nível elevado de atividade/seletividade para o produto que se pretende [12]. O envelhecimento do catalisador, constatado pela diminuição da atividade catalítica com o tempo, é uma das principais preocupações a nível industrial pois trata-se de um processo inevitável que ocorre lentamente em processos controlados. Devido a isto, o catalisador deve ser fácil de regenerar [34]. Quando o catalisador já não apresenta um nível de atividade que é economicamente viável, este é substituído ou regenerado. Este é um processo caro e que conduz a uma perda de produtividade e rendimento [12].

A desativação do catalisador poderá ter, em princípio, três causas principais: envenenamento, coqueificação ou degradação [35]:

▪ **Envenenamento:** ocorre quando existe forte adsorção de impurezas ou de moléculas distintas dos reagentes nos centros ativos, diminuindo o número destes disponíveis e impossibilitando a reação. Pode ser revertido, isto se o composto que funciona como veneno apresentar uma entalpia de adsorção baixa. Além disso, em catalisadores que apresentam tipos de centros ativos diferentes, o envenenamento influencia também a seletividade, como é o caso de catalisadores de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ou $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Em reações de hidrogenação, a presença de água tem efeito no desempenho do catalisador, diminuindo a sua atividade. O envenenamento poderá modificar a estrutura dos centros ativos de forma irreversível, afetando assim a atividade catalítica do catalisador [34].

▪ **Coqueificação:** trata-se da deposição de compostos sobre a superfície ativa, bloqueando o acesso aos poros internos. A estes compostos denomina-se de “coque”. A acumulação destes compostos ocorre rapidamente durante as primeiras horas de reação. A formação de hidrocarbonetos de elevado peso molecular depositados na superfície resulta da decomposição, condensação e polimerização de reagentes, intermediários e produtos durante as reações catalíticas. Este problema é mais vincado em zeólitos que dependem do formato e

tamanho dos poros para desempenharem as suas funções. Este fenómeno aumenta com o aumento da temperatura.

▪ **Degradação:** a degradação poderá ser de três tipos: química, por sinterização ou mecânica. Na degradação química existe reação entre um composto com o catalisador, conduzindo a uma fase inativa, como por exemplo óxidos metálicos. Por outro lado, acima de certa temperatura pode ocorrer degradação da fase ativa, existindo aglomeração dos cristais mais pequenos, formando cristais maiores e com menor área superficial. Este processo denominado de sinterização é acelerado na presença de vapor de água. Por fim, pode existir degradação mecânica, em que há deterioração física do catalisador, devido a fenómenos de erosão, atrito dentro do reator, etc.

No Anexo G encontra-se uma tabela resumo dos mecanismos desativação catalítica, tipologias e principais características, assim como uma comparação entre a utilização de catalisadores na hidrogenação do MNB em fase gasosa e em fase líquida.

Os catalisadores industriais são, geralmente, materiais porosos, em que a maior parte da superfície de adsorção é interna. A reação catalítica ocorre na interface líquido-sólido (no caso da reação em estudo), pelo que é essencial uma grande área superficial para se atingir uma velocidade de reação elevada.

A forma e o tamanho das partículas dos catalisadores industriais dependem do processo, do objetivo do mesmo e sobretudo do estado físico dos reagentes. Quando os reagentes são líquidos e o reator é do tipo CSTR, o catalisador deve ser microparticulado (em pó - 75-200 μm de diâmetro) e mantém-se em suspensão. Quando a alimentação dos reagentes inclui um gás e um líquido, podem-se constatar duas situações: quando o reator é de leito fixo onde o catalisador é macroparticulado e é atravessado pela corrente; quando o reator é agitado, onde o catalisador é microparticulado e é mantido em suspensão no líquido, no qual borbulha o gás [33].

Comparativamente com os catalisadores de Pd ou Pt, o de Ni é frequentemente usado em hidrogenações por ter baixo custo e não apresentar atividade reduzida [36]. Para além destas vantagens, o catalisador de Ni tem elevadas áreas superficiais, pois o suporte de SiO_2 tem uma grande área superficial e porosidade.

As etapas de uma reação catalítica heterogénea são as seguintes [37]: Transferência de massa (difusão) dos reagentes do seio do fluido até à superfície do catalisador; Difusão dos reagentes dentro do catalisador; Adsorção dos reagentes na superfície do catalisador; Reação na superfície do catalisador; Dessorção dos produtos da reação; Difusão dos produtos dentro do catalisador; Difusão dos produtos desde a superfície externa do catalisador até ao seio do fluido. A existência destas etapas/resistências leva a perfis de concentração como os esquematizados na Figura 2.16.

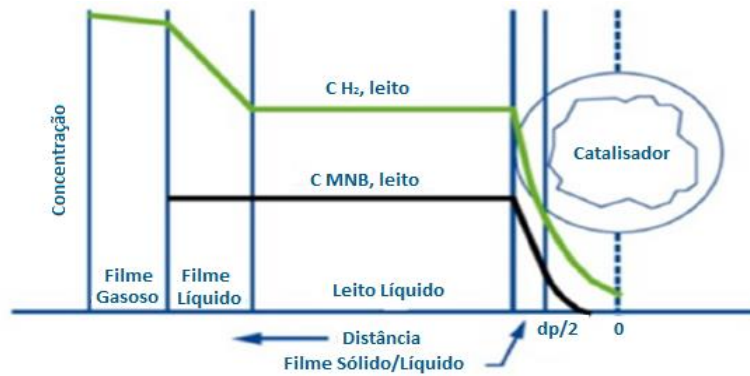


Figura 2.16: Perfil de concentrações no meio reacional e dentro do catalisador [38].

2.5 Lei Cinética da Reação

Relativamente à lei cinética considerada, e pese embora existam outras na literatura, foi seguido o modelo de Relvas [39], que se trata do modelo aprofundado de Turek [40], onde se considera apenas um tipo de centros ativos. Sabe-se também que a velocidade de adsorção/dessorção apresenta valores inferiores às restantes etapas, sendo por isso a etapa controlante de todo o processo. Na velocidade de adsorção é considerado que as constantes de adsorção da ANL e da água são muito baixas, sendo por isso desprezadas na lei cinética, apresentada na Equação 2.1.

$$r_{\text{MNB}} (g_{\text{MNB}} \cdot g_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}) = \frac{k[\text{MNB}]^{n_1} P_{\text{H}_2}^{n_3} X_{\text{CL}}}{1 + K_{\text{MNB}}[\text{MNB}]^{n_2} + K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}^{n_4}} \quad (\text{Equação 2.1})$$

Na Equação 2.1, k é a constante aparente da velocidade da reação, K_{MNB} , K_{H_2} , são, respetivamente, as constantes de adsorção do MNB e de H_2 (constantes que apresentam unidades dependendo das ordens aparentes), P_{H_2} é a pressão de H_2 (bar) e $[\text{MNB}]$ a concentração molar de MNB ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$). As ordens aparentes de cada componente químico são apresentadas por n_x e X_{CL} é a fração de centros ativos livres.

3 Descrição Técnica

Neste capítulo é explicado o procedimento executado ao longo dos ensaios catalíticos. No primeiro subcapítulo é apresentado o processo de recolha e tratamento da amostra de catalisadores industriais. No segundo subcapítulo é descrito o processo laboratorial e no terceiro subcapítulo a atuação realizada para a análise por GC-FID dos produtos reacionais. No penúltimo capítulo é apresentada a nova técnica de pesagem de amostra de catalisador e no último as técnicas da sua caracterização química e física.

3.1 Amostras de Catalisadores Industriais

Os testes laboratoriais com os catalisadores industriais realizaram-se com amostras de catalisador de quatro reatores industriais da empresa (reatores A, B, C e D), selecionados previamente por terem comportamentos dinâmicos diferentes.

As amostras foram recolhidas numa mistura em suspensão, composta por ANL, MNB, água, produtos secundários e catalisador. Seguidamente, utilizou-se uma nova técnica de pesagem do catalisador (húmido) e colocou-se a massa pretendida dentro do reator laboratorial. A restante massa de catalisador foi seca na estufa para se efetuar a caracterização física e química do material. A massa de catalisador utilizada nos ensaios foi também secada na estufa para ser igualmente caracterizada física e quimicamente. Na Tabela 3.1 mostra-se a massa de catalisador medida em cada recolha.

Tabela 3.1: Massa de catalisador utilizado em cada série de ensaios associado à recolha respetiva.

Massa de Catalisador Industrial (g)			
Reator A (AM 1618)	Reator B (AM 1641)	Reator C (AM 1649)	Reator D (AM 1659)
30,75	30,70	24,25	28,21 + 26,94

3.2 Reator Laboratorial

Ao longo do trabalho experimental os testes executados, tanto em contínuo como em *batch*, realizaram-se num reator com agitador da marca *Parr* com 1 dm³ de volume. Para evitar fontes de ignição e problemas de segurança o agitador opera com ar comprimido e água, pois o reator é alimentado com H₂ pressurizado. O reator está envolvido por uma manta de aquecimento que mantém a temperatura durante a reação; no interior do reator existe uma serpentina percorrida por água que remove o calor libertado pela reação e fornecida pela manta. O caudal da corrente de água de refrigeração é controlado manualmente por uma válvula de corte e um *bypass*. O reator laboratorial pode ser alimentado por duas vias,

uma líquida (mistura de MNB e ANL, apenas ANL ou apenas MNB) e uma gasosa (H_2 ou N_2 de forma continuada). O H_2 e o N_2 comprimidos são gases provenientes da empresa *Air Liquide* com pureza superior a 99,999 %. A corrente líquida é bombeada por uma bomba *HPLC Jasco PU-2087 Plus*. O esquema da instalação laboratorial encontra-se representado na Figura 3.1. O N_2 é utilizado para inertizar e substituir na totalidade o céu gasoso que se encontra no reator. O caudal de H_2 é medido por um caudalímetro da *Brooks* na gama 0 a 20 $g \cdot h^{-1}$. O registo da temperatura ($^{\circ}C$), pressão (bar) do consumo de H_2 (percentagem de abertura da válvula que é convertida depois em $g \cdot h^{-1}$) a cada 10 segundos são efetuados por um sistema de controlo e aquisição de dados em linha da CUF-QI, baseado no *Distributed Control System* (DCS).

No início de cada série de ensaios catalíticos colocou-se dentro do reator uma quantidade conhecida de catalisador e de ANL. Este composto evita a formação de duas fases (orgânica e aquosa) e garante que a concentração de água na mistura permaneça abaixo de 5 % em massa, evitando o azeótropo. A utilização da ANL como solvente também impede a forte e quase irreversível adsorção de MNB nos centros ativos do catalisador no início da reação, altura em que a concentração do último é mais elevada. Uma vez que a reação é altamente exotérmica, a ANL também funciona como dissipador de calor na mistura reacional [14, 41].

Para ensaios em *batch*, o MNB é transferido para um balão de pressurização, juntamente com H_2 a alta pressão, que está ligado a uma entrada do reator. Posteriormente, este é injetado para dentro do mesmo com um auxílio de uma corrente de H_2 a alta pressão que vai transportar o MNB para dentro do reator previamente despressurizado. Esta injeção apenas é realizada depois de se atingir a temperatura pretendida dentro do reator laboratorial.

Nos ensaios catalíticos realizados existiram vários procedimentos a serem seguidos, tendo em conta ensaios prévios e informação na literatura [39, 42, 43]:

- Estabilização da temperatura da mistura reacional próxima da temperatura de operação do reator industrial. Permite que se tenha apenas uma fase líquida na mistura reacional, apresentando assim uma maior velocidade de reação;
- Operação a uma pressão próxima da pressão de operação do reator industrial;
- Para evitar problemas de transferência de massa e de calor, a velocidade de agitação fixou-se nas 1000 rpm (ou ligeiramente superior). Desta forma, e porque se utilizou catalisador em pó (para o qual as resistências internas à transferência de massa e calor se esperam ser desprezáveis), a etapa controlante de todo o processo deverá ser a adsorção química à superfície do catalisador. No entanto, se a velocidade de rotação for demasiado alta, faz com que se criem vórtices e remoinhos que limitam a transferência de massa e de calor. A solubilidade do H_2 dentro do reator também é

influenciada pela agitação, sendo maior, quanto maior for a velocidade de rotação do agitador. Estas considerações são realizadas, visto que foram feitos testes anteriores que verificam estes fenómenos [14].

- O controlo do nível de líquido dentro do reator durante os ensaios em contínuo e na lavagem do reator com ANL realizou-se com o auxílio de um reservatório externo, ajustando o caudal de saída ao caudal de entrada. Se o nível não for mantido constante a pressão dentro do reator modifica significativamente;
- Utilizaram-se massas de catalisadores idênticas nos diferentes ensaios catalíticos, visto que a concentração de catalisador influencia a velocidade da reação de forma linear se o processo for independente da transferência de massa [14]. Este facto vai ser considerado no cálculo da atividade catalítica para cada amostra de catalisador. De salientar que a concentração de catalisador não tem influência, em princípio, sobre a seletividade [44].
- O aquecimento do reator foi realizado sem a presença de H_2 no céu gasoso, pois a transferência de ANL da fase líquida para a fase gasosa faria aumentar a pressão dentro do reator e diminuir a pressão parcial do H_2 .

No Anexo H apresenta-se o procedimento detalhado adotado nos ensaios catalíticos e no Anexo I apresenta-se o balanço de massa referente ao MNB.

Durante a realização dos ensaios laboratoriais fazem-se várias recolhas de amostras da mistura reacional a diferentes tempos de forma a avaliar a evolução da concentração das espécies no reator. O sistema é constituído por um filtro cilíndrico de aço inoxidável com 4,6 cm de comprimento, 1,7 cm de diâmetro e 2 μm de tamanho de poro [45]. Durante as reações, a corrente de H_2 passa pelo filtro de forma a limpá-lo, removendo o MNB do filtro, e, antes da recolha das amostras, purga-se o líquido que estava na linha de forma a ser medida a concentração verdadeira naquele instante de tempo.

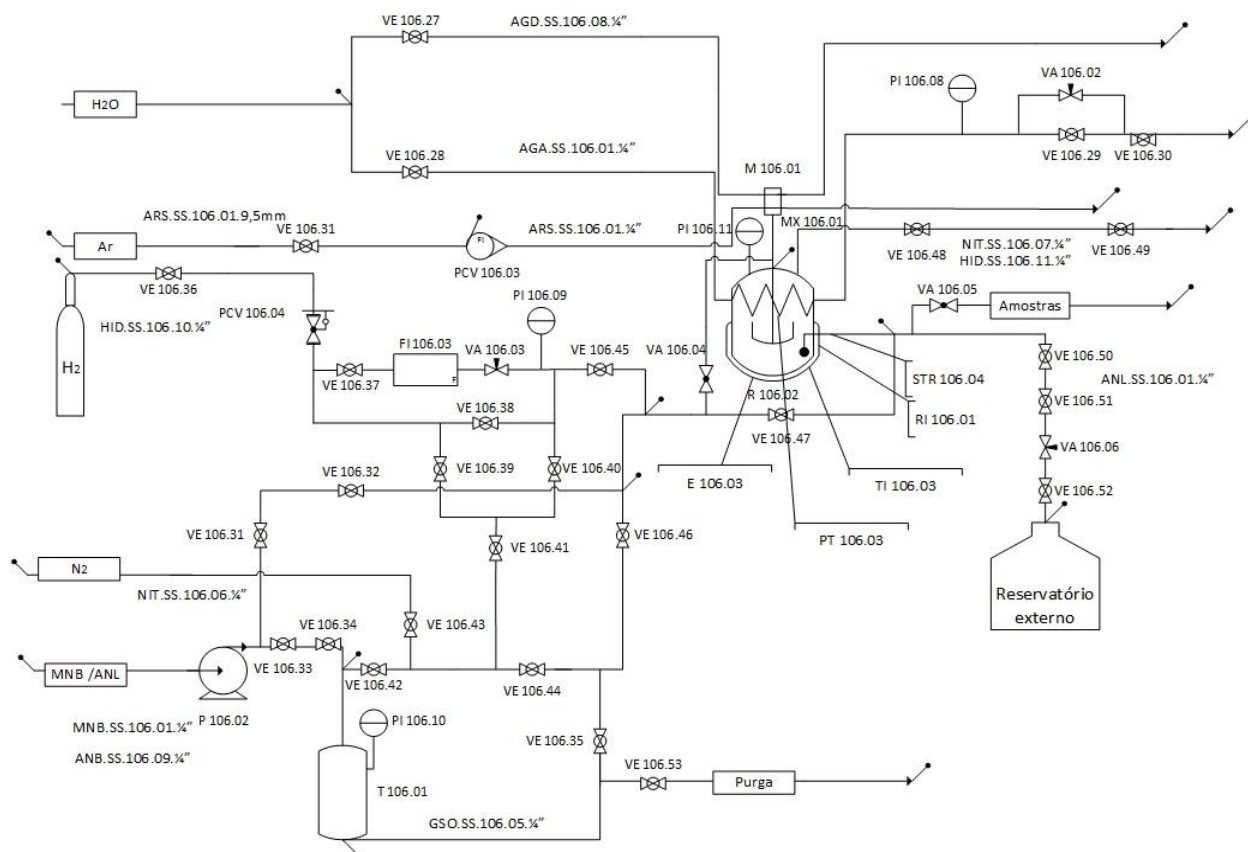


Figura 3.1: Esquema da montagem da instalação laboratorial [2].

3.3 Análise das Amostras Recolhidas por GC-FID

Na realização dos ensaios laboratoriais foram recolhidas pequenas amostras que foram analisadas por GC-FID. Esta permitiu avaliar a evolução das concentrações da ANL, MNB, BZ, O-Toluidina (O-TOL) e subprodutos (CHA, CHONA, CHOL, CHENO, DICHA, CHANIL) ao longo da reação. A O-TOL é formada pela hidrogenação do nitrotolueno, composto que se forma através da nitração do tolueno que poderá estar presente na alimentação de BZ usada para a produção de MNB (por nitração).

A GC-FID consiste numa técnica de separação baseada na interação de diferentes espécies químicas de uma mistura (fase móvel) com um adsorvente (fase estacionária). A amostra é injetada no início da coluna e logo aquecida a uma temperatura acima do ponto de ebulição de modo a que todos os componentes vaporizem rapidamente, dando-se a eluição com a fase móvel. O gás de arraste tem de ser inerte para que não haja interação nem com a amostra inserida nem com a fase estacionária: foi utilizado o He [46].

As amostras recolhidas foram analisadas através de um *Agilent 6890 Series GC System Plus*, equipado com um detetor FID (detetor de ionização de chama) e com uma coluna capilar HP-5 (5 % difenil e 95 % dimetilpolisiloxano, com dimensões de 50 m x 320 µm x 1,05 µm). Esta coluna é apropriada para analisar misturas com grandes concentrações de ANL [47].

O programa de temperaturas ao longo da coluna cromatográfica utilizado encontra-se representado na Figura 3.2. No final deste processo, os compostos dissolvidos no gás de arraste sofrem ionização no detetor FID, pela ação do H_2 , produzindo iões e eletrões que conduzem eletricidade através da chama.

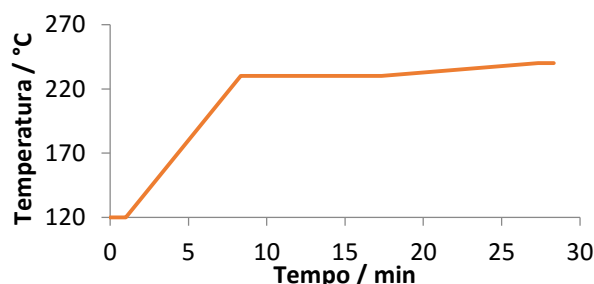


Figura 3.2: Programa de temperaturas utilizado no GC-FID.

O método para análises cromatográficas quantitativas envolve a preparação de uma série de soluções-padrão de composições próximas à concentração apresentada nas amostras que serão analisadas, com o objetivo de realizar uma calibração externa. A partir de uma solução “mãe” com concentrações conhecidas dos componentes que se poderão encontrar na mistura reacional, preparam-se padrões com consecutivas diluições. Esta diluição é demonstrada no Anexo J, Tabela J.1. Os componentes CHONA e CHENO não foram inseridos na solução-mãe uma vez que a CHONA reage com a ANL formando CHENO e água. Assim, considerou-se o fator de resposta da CHONA igual ao do CHOL e ao do CHENO igual ao do CHANIL. É assumida esta premissa, pois o número de carbonos é igual no par de compostos indicados e possuem ligações químicas idênticas, sendo dois dos indicadores mais importantes na determinação da área do pico em função de uma determinada concentração [48, 49].

Os tempos de retenção dos componentes (devido à volatilidade e interações destes com a fase estacionária) podem ser obtidos através da sucessiva adição dos componentes em soluções, de forma a identificar-se a adição no cromatograma e o tempo de retenção respetivo. Na Tabela 3.2, encontram-se os tempos de retenção dos componentes dos padrões.

Tabela 3.2: Tempo de retenção médio dos componentes.

Composto	Tempo (min)	Composto	Tempo (min)	Composto	Tempo (min)
Benzeno	4,684	ANL	7,401	DICHA	13,510
CHA	6,121	O-TOL	8,496	CHENO	15,300
CHOL	6,297	MNB	8,813	CHANIL	16,539
CHONA	6,505				

Com a obtenção dos cromatogramas dos padrões, utilizaram-se as áreas dos picos obtidos para relacionar com a concentração do analito, originado as retas de calibração (Anexo K). Alguns dos erros analíticos associados do uso deste método são as incertezas no volume e preparação dos padrões, bem como durante o processo de injeção no equipamento.

3.4 Técnica de Pesagem de Catalisador Industrial

Nesta dissertação foi realizada uma alteração na técnica de pesagem da amostra de catalisador industrial. Este método foi sujeito a uma validação experimental.

A principal alteração no processo anterior foi a utilização exclusiva de ANL em detrimento de água. O contato do composto inorgânico com o catalisador origina uma diminuição drástica da área BET deste [33] e leva à contaminação do reator laboratorial (promovendo uma maior formação de produtos secundários), retirando fiabilidade aos resultados referentes à atividade catalítica e seletividade. No entanto, são necessários mais cuidados de segurança em todo o processo devido às características químicas da ANL.

No Anexo L é apresentada toda a dedução matemática associada à nova técnica de pesagem da amostra de catalisador industrial, todo o procedimento laboratorial envolvido e ainda a validação desta nova técnica.

3.5 Caracterização dos Catalisadores Industriais

Para a caracterização dos catalisadores industriais procedeu-se à caracterização física, pela área BET e análise granulométrica, e química, por *Inductively coupled plasma mass spectrometry* (ICP-MS) e *Temperature Programmed Reduction* (TPR), dos catalisadores industriais.

3.5.1 ICP-MS

Para se conhecer a composição química de um catalisador utilizou-se a espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente. Os vários elementos químicos foram identificados num *ICP-MS Thermo X Series* (no Laboratório Central de Análises, em Aveiro). Previamente as amostras são digeridas em micro-ondas com uma mistura ácido nítrico/ácido fluorídrico (o último necessário para garantir a solubilização do Si).

3.5.2 TPR

A técnica de Redução a Temperatura Programada consiste na redução do material durante o aquecimento da amostra, em corrente de H₂ (gás redutor), a uma determinada velocidade. O consumo de H₂ indica a quantidade de material reduzido durante a análise e as temperaturas às quais existiu esse consumo indicam os vários estados de oxidação do metal.

As análises foram realizadas pela Doutora Salomé Soares no Laboratório de Catálise e Materiais (na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto), utilizando o equipamento *AMI-200* (*Altamira Instruments*) e usando uma amostra de 100 mg que foi aquecida a $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ sob um fluxo de 5 % (v/v) de H_2 diluída com Ar (taxa de fluxo total de $30\text{ cm}^3(\text{CPTP})\cdot\text{min}^{-1}$). O consumo de H_2 foi seguido por um detetor de condutividade térmica (TCD).

3.5.3 Área BET

A área BET é normalmente determinada a partir da isotérmica de equilíbrio de adsorção física de um vapor. O volume de N_2 , medido nas monocamadas, permite calcular a área de superfície total. A área BET ou área específica é a área por unidade de massa de catalisador, sendo obtida pelo somatório das áreas específicas externas e internas dos grãos (ver Anexo M para mais informações) [33]. As amostras foram previamente submetidas a evacuação a uma temperatura de $175\text{ }^{\circ}\text{C}$. Esta análise foi realizada no *Instituto Pedro Nunes* com o auxílio do aparelho *ASAP 2000 V2.04*.

3.5.4 Análise Granulométrica

O princípio de *Coulter* é versátil e exato para fazer a medição do tamanho de partículas. A técnica usa a impedância elétrica para medir o volume das partículas à medida que passam por um orifício. A amostra é colocada em suspensão num líquido condutor sendo colocados elétrodos nos dois lados do orifício. Com a passagem das partículas no orifício, a intensidade da corrente elétrica é modificada, dependendo do tamanho das partículas. Este fenómeno gera pulsos elétricos que podem ser analisados para a determinação da distribuição do tamanho das partículas (DTP) [50]. A análise granulométrica foi realizada na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto usando o equipamento *COULTER LS230*.

4 Apresentação e Discussão de Resultados

De seguida são apresentados e discutidos os resultados referentes aos ensaios catalíticos e caracterização dos catalisadores. Primeiramente, será analisada a atividade catalítica e seletividade dos catalisadores industriais retirados de diferentes reatores, fazendo após isso uma caracterização química e física dos mesmos. Depois, é analisado a evolução das concentrações dos produtos secundários através do GC-FID. De seguida, é feita uma relação entre as variáveis industriais dos reatores onde foram recolhidas as amostras de catalisadores e a atividade das mesmas. Por fim, compara-se as características físicas e químicas de uma amostra de catalisador sujeito a um ensaio catalítico em contínuo e vários ensaios catalíticos em *batch* com as da mesma amostra inicial de catalisador sujeito a apenas um ensaio catalítico em contínuo e um ensaio catalítico em *batch*. Todos os resultados apresentados estão multiplicados por uma constante adimensional por motivos de confidencialidade. No entanto, não afeta a interpretação e discussão dos mesmos.

4.1 Atividade Catalítica

Os ensaios catalíticos consistiram em vários ensaios *batch* após um ensaio prévio em contínuo. Este último tem como objetivo adaptar o catalisador industrial às condições laboratoriais que são diferentes das condições industriais, apresentando concentrações de MNB muito superiores. Tendo em consideração a investigação efetuada por Relvas *et al.*[39] e os ensaios laboratoriais anteriores executados nesta instalação, optou-se por colocar no reator laboratorial uma quantidade definida de MNB em relação à quantidade de ANL presente inicialmente no ensaio *batch* e no ensaio em contínuo usar uma corrente de entrada composto por 95 % de ANL e 5 % de MNB. Partindo-se dos registos já mencionados, foi possível calcular o consumo médio de H_2 por grama de catalisador em cada ensaio, sendo isso considerado como a atividade catalítica ($g_{H_2} \cdot h^{-1} \cdot g_{cat}^{-1}$). Além disso, foi monitorizada a temperatura em cada ensaio laboratorial, sendo um ensaio considerado válido quando a temperatura não variava mais de 5 °C da temperatura de referência. Nas Figuras 4.1 e 4.2 são apresentados os resultados dos ensaios em *batch* para a amostra do reator A, não apresentado o consumo de H_2 , mas sim o consumo de MNB caso todo o H_2 fosse utilizado na hidrogenação do anterior (cálculo apresentando no Anexo N). Na Tabela 4.1 são apresentadas as atividades catalíticas para todas as amostras ao longo dos vários ciclos no reator descontínuo. A amostra AM 1618 é retirada do reator A, sendo a amostra AM 1642 a amostra AM 1618 após ter sido sujeita à série de ensaios catalíticos. Mesmas relações têm as amostras AM 1641/50 (reator B), AM 1649/55 (reator C) e AM 1659/67 (reator D). Os gráficos referentes às restantes amostras encontram-se no Anexo O.

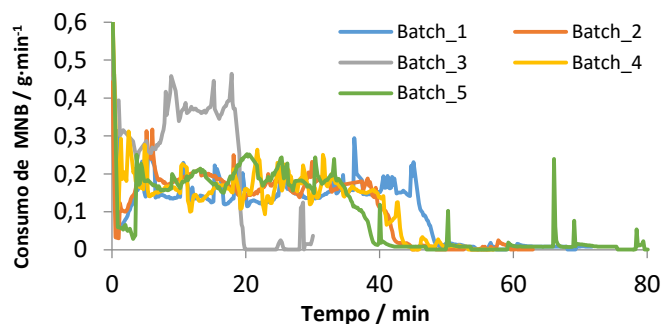


Figura 4.1: Consumo de MNB em função do tempo dos ensaios catalíticos em *batch* da amostra do reator A¹.

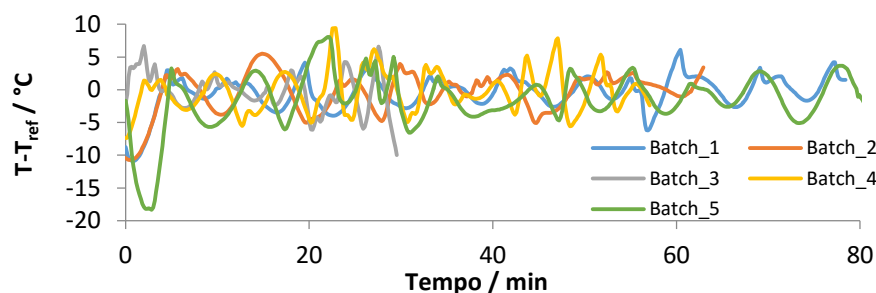


Figura 4.2: Oscilação da temperatura no reator laboratorial durante os ensaios catalíticos em *batch* da amostra do reator A¹.

Tabela 4.1: Atividade catalítica das amostras dos reatores A, B, C e D (em $\text{g}_{\text{H}_2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$)¹.

Reator	Ensaio	Amostra	Reator	Amostra
A		AM 1618	B	AM 1641
	Batch_1	0,0145		0,0029
	Batch_2	0,0164		0,0040
	Batch_3	0,0328		0,0049
	Batch_4	0,0158		0,0049
	Batch_5	0,0180		-
	Após ensaio	AM 1642		AM 1650
C		AM 1649	D (1ª Série)	AM 1659
	Batch_1	0,0096		0,0122
	Batch_2	0,0114		0,0173
	Batch_3	0,0121		0,0183
	Batch_4	0,0138		0,0170
	Batch_5	0,0132		-
	Batch_5_t	0,0169		-
	Após ensaio	AM 1655		AM 1667

Analisando os resultados da atividade de cada amostra de catalisador, observa-se um aumento geral do consumo médio de H_2 no decorrer de cada série de ensaios, levando a uma diminuição do tempo de reação, constatando-se assim uma ativação do catalisador de *batch* para *batch*. Constatou-se que ao fim de quatro ensaios *batch* a atividade catalítica das amostras começa a estabilizar e que os reatores A e D apresentam catalisador mais ativo,

¹ Valores multiplicados por uma constante por motivos de confidencialidade
Apresentação e Discussão de Resultados

mesmo estando a amostra do reator D armazenada por algum tempo na mistura reacional, o que poderia diminuir a atividade deste [38]. Por outro lado, a amostra de catalisador do reator B apresenta a menor atividade catalítica e o catalisador do reator C um valor intermédio das quatro amostras.

Foi verificado que o *Batch_3* da série de testes da amostra do reator A apresentou uma atividade catalítica bastante superior aos restantes ensaios da mesma série, apresentando também um volume reacional inferior ao estabelecido devido a um erro de operação. O *Batch_5_t* da amostra do reator C foi propositadamente realizado com um volume reacional menor de forma a constatar-se que este efetivamente influencia o consumo médio de H_2 . Consequentemente, foi realizada uma análise das velocidades de reação para cada ensaio catalítico (presente no Anexo P). No Anexo Q está demonstrado o estudo da influência do volume reacional numa série de ensaios catalíticos da amostra do reator D. No Anexo R procura-se relacionar a diminuição do consumo de MNB com a atividade catalítica da amostra.

4.2 Caraterização dos Catalisadores Industriais

4.2.1 ICP-MS / TPR

Da análise por ICP-MS das amostras (Tabela 4.2 - onde apenas a $\%(m/m)$ da fase ativa+suporte foi medida) pode-se visualizar que as amostras finais (amostras após terem sido sujeitas aos ensaios catalíticos) associadas aos reatores A e C e apresentam maior percentagem mássica de fase ativa+suporte (composta por Al, Ni e Si) do que as amostras do reator B e D. Estas diferenças poderão justificar a grande diferença de atividades catalíticas entre a amostra do reator B (menos ativa, Tabela 4.1) e as amostras dos reatores A e C. Isto porque os centros ativos do catalisador industrial utilizado são constituídos por Ni e havendo uma maior percentagem do mesmo na amostra (visto que a percentagem do suporte é praticamente constante em todas as amostras), há teoricamente uma maior disponibilidade de centros ativos para hidrogenar o MNB. Apesar das amostras dos reatores A e D apresentarem atividades catalíticas ligeiramente superiores à amostra do reator C, é possível constatar que as suas percentagens de fase ativa+suporte são inferiores, mostrando que uma maior percentagem de fase ativa+suporte não significa necessariamente um maior número de centros ativos disponíveis para a hidrogenação (a área BET fornece essa informação de uma forma mais fidedigna).

As diferenças percentuais de fase ativa+suporte entre amostras iniciais e finais (ou seja, amostras retiradas dos reatores industriais e após os vários ensaios consecutivos no reator laboratorial) poderão dever-se a fenómenos de lixiviação, uma vez que há perdas de elementos químicos que constituem o catalisador através da dissolução na mistura reacional. Estas diferenças de composições químicas poderão explicar a variação de atividade catalítica

ao longo dos ensaios da mesma amostra, exceto para a amostra do reator B. Possivelmente o carbono (ou outro componente em menor quantidade) presente nas amostras dos reatores A, C e D é dissolvido ao longo dos ensaios catalíticos, pois a quantidade de Ni relativamente ao Al e ao Si mantem-se constante (ca. 96-97 %). Já no caso do reator B poderá ter ocorrido o fenómeno de coqueação (deposição de hidrocarbonetos de alto peso molecular na superfície do catalisador), pois também a quantidade de Ni relativamente ao Al e ao Si mantem-se constante [2]. De salientar que a velocidade de reação é também influenciada pelo estado inicial dos centros ativos, sendo um parâmetro mais complexo de controlar.

No entanto, é necessário analisar estes resultados em conjunto com os resultados da análise TPR (Tabela 4.3), pois na análise por ICP-MS não é feita a distinção dos estados de oxidação do Ni (os óxidos não possuem características catalíticas para esta reação). Para efeitos de cálculos é assumido que toda a quantidade consumida de H₂ nas análises TPR foi utilizada para a redução dos óxidos de Ni e não de outros metais (devido às baixas percentagens mássicas de Si e Al no catalisador). No Anexo S apresentam-se os gráficos inerentes a esta análise, assim como todos os cálculos associados.

Tabela 4.2: Análise das amostras dos reatores A, B, C e D por ICP-MS.

Reator	Amostra	Componentes Químicos	
		%(m/m) Fase ativa+suporte	%(m/m) Fase inativa
A	AM 1618	81,1	18,9
	AM 1642	93,3	6,70
B	AM 1641	92,5	7,50
	AM 1650	86,6	13,4
C	AM 1649	95,0	5,00
	AM 1655	98,8	1,20
D	AM 1659	71,2	28,8
	AM 1667	78,2	21,8

Tabela 4.3: Análise das amostras do reator A, B, C e D por TPR.

Reator	Amostra	Óxidos de Níquel	
		% na Amostra	% do Ni total
A	AM 1618	0,84	1,08
	AM 1642	0,71	0,78
B	AM 1641	0,54	0,60
	AM 1650	0,49	0,58
C	AM 1649	0,57	0,61
	AM 1655	0,59	0,61
D	AM 1659	0,61	0,90
	AM 1667	0,62	0,80

Da análise TPR é possível notar que a percentagem de óxidos de Ni nas amostras de catalisador industrial retiradas dos reatores A e B baixa ligeiramente após os ensaios

catalíticos, demonstrado que existe redução dos óxidos de Ni durante os testes de hidrogenação no reator laboratorial. Essa tendência não é seguida nas amostras dos reatores C e D, que mantêm praticamente a mesma quantidade de óxidos, colocando-se a hipótese de formação de óxidos aquando da secagem das amostras na estufa ou de existência de condições não favoráveis à sua redução. Estes resultados da análise TPR demonstram que os óxidos de Ni não possuem qualquer influência na atividade catalítica, pois estão presentes em baixa concentração.

4.2.2 Área BET

A análise da área BET do catalisador é das análises físicas fulcrais a realizar nesta temática, pois a atividade catalítica das amostras depende bastante da área específica destas, já que a adsorção é um mecanismo que ocorre na superfície do catalisador. Desta forma era espectável e verificou-se (Tabela 4.4) que as amostras referentes aos reatores A e D apresentam áreas BET superiores, apresentando as amostras do reator B as áreas BET menores. Analisando os resultados da realização de ensaios consecutivos, verifica-se que geralmente as áreas BET aumentam (exceto na amostra do reator B). Isto poderá dever-se ao desimpedimento dos centros ativos, isto é, à limpeza de espécies que se encontram depositadas na superfície do catalisador durante os ensaios de hidrogenação consecutivos no reator laboratorial. Fazendo uma comparação destes resultados com a especificação do catalisador fresco ($>16,3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ - valor multiplicado pela constante utilizada em todos os resultados) [2] constata-se que há uma diminuição nas áreas BET que se poderá dever ao contato com os compostos orgânicos e água que leva à desativação do catalisador [33].

Tabela 4.4: Análise das áreas BET das amostras dos reatores A, B, C e D.

Reator	Amostra	Área BET ($\text{m}^2 \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$) ²	Reator	Amostra	Área BET ($\text{m}^2 \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$) ²
A	AM 1618	1,19	B	AM 1641	0,53
	AM 1642	1,51		AM 1650	0,48
C	AM 1649	0,68	D	AM 1659	0,82
	AM 1655	1,04		AM 1667	1,23

4.2.3 Análise Granulométrica

A análise do tamanho de partículas das amostras permite aferir acerca do desgaste e tempo de vida do catalisador, assim como a perda deste no processo industrial e nos ensaios catalíticos. No entanto, não é uma característica do catalisador que permita tirar conclusões inequívocas sobre a sua influência na atividade catalítica.

² Valores multiplicados por uma constante por motivos de confidencialidade
Apresentação e Discussão de Resultados

Na Figura 4.3 está representando a distribuição do tamanho de partículas (DTP) das amostras associadas ao reator A em conjunto com a DTP da amostra de catalisador fresco. Para se ter uma melhor ideia de qual diâmetro é predominante na amostra, está representada também na Figura 4.3 a percentagem cumulativa para as mesmas amostras, sendo o declive maior no diâmetro predominante na amostra. No Anexo T são apresentadas as comparações entre as DTP das amostras dos restantes reatores.

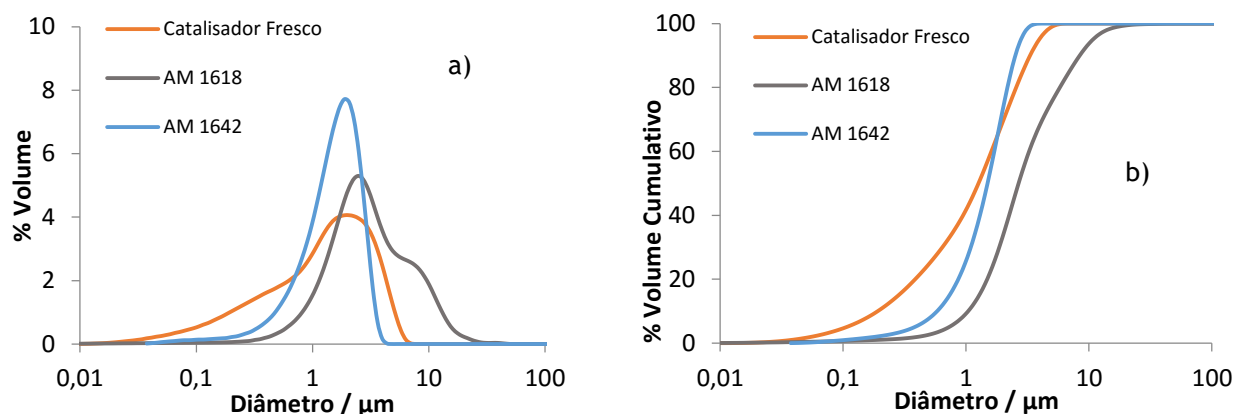


Figura 4.3: Distribuição a) (e distribuição cumulativa b)) do tamanho de partículas para amostras associadas ao reator A³.

É possível denotar várias diferenças entre o catalisador fresco e as amostras associados de um reator, assim como entre as amostras (início e fim dos ensaios catalíticos). Um aspeto que se observa na análise granulométrica do catalisador fresco é a existência de duas zonas bem definidas, uma zona de partículas de tamanho pequeno e uma zona de partículas com tamanho superior a 1 μm . No catalisador retirado do reator industrial há uma menor percentagem de partículas pequenas. Estas diferenças dos tamanhos das partículas entre as amostras e o catalisador fresco poderão ser explicadas pelo fenómeno de sinterização das mesmas, sob o efeito da temperatura, em que um conjunto de partículas se transforma numa partícula única, explicando-se assim a menor percentagem de volume de partículas de tamanho inferior a 0,1 μm nas amostras depois de retiradas de cada reator industrial. Alternativamente, as partículas pequenas podem-se não ter sedimentado no decantador.

Durante os ensaios catalíticos, o tamanho de partículas poderá ser afetado pelo efeito do agitador dentro do reator laboratorial. Isto quer dizer que, em contato com as pás do agitador as partículas de catalisador partem-se, aumentando a percentagem de volume de partículas de diâmetro inferior a 1 μm . No caso das amostras dos reatores A e D, o efeito da agitação demonstra ter maior predominância. Porém, no reator industrial algumas partículas de menor tamanho poderão ter sido perdidas pelo filtro do sistema de recolha de amostras. Na Figura 4.4 comparam-se as DTP (e distribuição cumulativa) das amostras nos seus estados

³ Valores multiplicados por uma constante por motivos de confidencialidade
Apresentação e Discussão de Resultados

iniciais. Na Figura 4.5 realizam-se os mesmos géneros de comparações para as amostras nos seus estados finais.

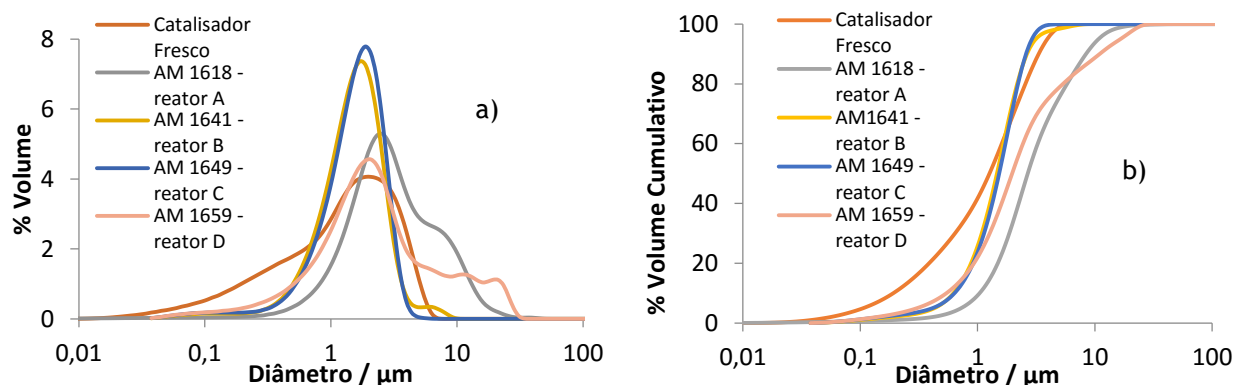


Figura 4.4: Distribuição a) (e distribuição cumulativa b)) do tamanho de partículas para as amostras iniciais de catalisador⁴.

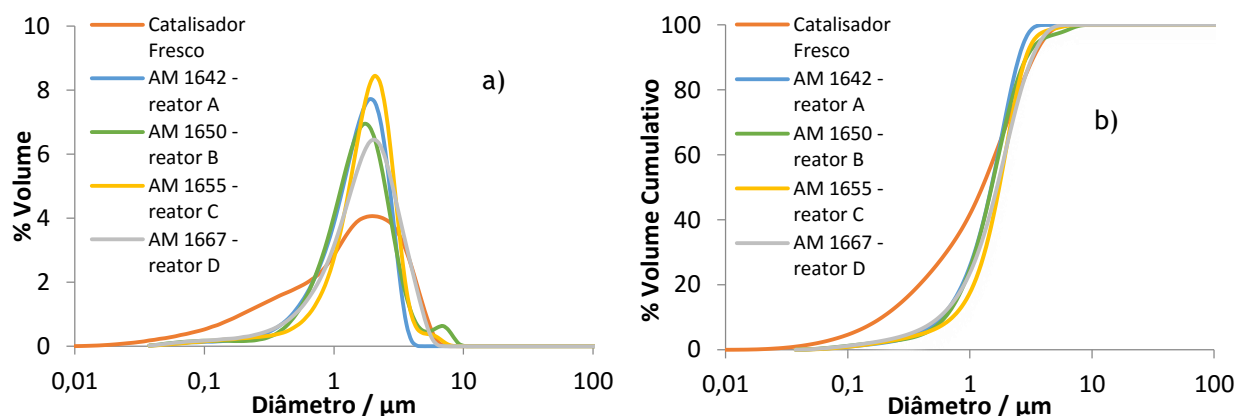


Figura 4.5: Distribuição a) (e distribuição cumulativa b)) do tamanho de partículas para as amostras finais de catalisador⁴.

É possível constatar das Figuras 4.3, 4.4 e 4.5 que após os ensaios catalíticos o tamanho das partículas diminui nas amostras dos reatores D e A (possivelmente devido à agitação dentro do reator laboratorial), apresentando partículas de tamanho muito superior no estado inicial possivelmente causado pelo tempo que as amostras estiveram armazenadas na mistura reacional depois de recolhidas, possibilitando a sua aglomeração. Depois de utilizadas nos ensaios consecutivos no reator laboratorial as amostras apresentam DTP semelhantes - Figura 4.4.

No entanto, a atividade catalítica das amostras não apresenta qualquer relação com a sua DTP, tomando em conta que as amostras finais dos diferentes reatores apresentam atividades catalíticas diferentes, mas possuem praticamente as mesmas DTP. No entanto, as amostras de catalisador industrial que apresentaram maior atividade catalítica (AM 1618 e AM

⁴ Valores multiplicados por uma constante por motivos de confidencialidade
Apresentação e Discussão de Resultados

1659), apresentam DTP antes dos ensaios catalíticos mais próxima à do catalisador fresco, podendo indicar que estas amostras possuem catalisador com menor tempo de utilização no processo industrial.

4.3 Análise proveniente do GC-FID

Durante os ensaios laboratoriais, foram recolhidas amostras da mistura reacional de forma a acompanhar o desenvolvimento da formação de ANL e de produtos secundários.

4.3.1 Concentração e Conversão de MNB

O consumo de MNB foi utilizado para calcular a atividade catalítica das amostras, sendo por isso importante estudar a evolução da concentração do mesmo dentro do reator. Esta conversão de MNB foi medida pelo GC-FID e também calculada através dos dados de consumo de H_2 . O cálculo do consumo de MNB, a partir do consumo de H_2 , é explicado no Anexo N e o cálculo da sua conversão, a partir do consumo de H_2 , no Anexo U. As concentrações medidas e calculadas da concentração de MNB em função do tempo são apresentados na Figura 4.6 para o *Batch_1* da amostra do reator B. As restantes figuras, para os outros ensaios (para as diversas amostras), encontram-se no Anexo U.

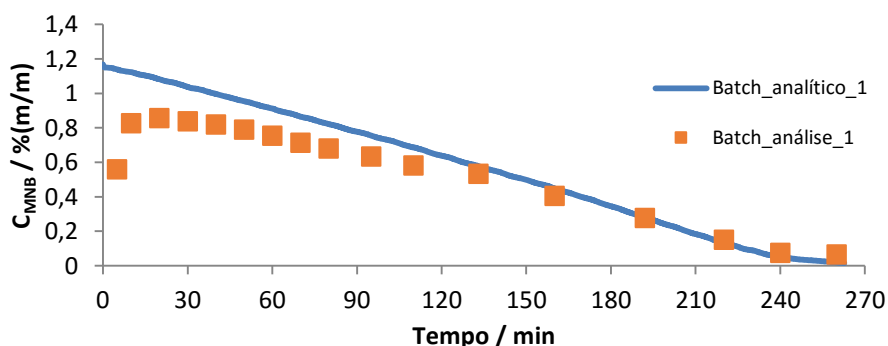


Figura 4.6: Concentrações medidas (análise) e calculadas (analítico) de MNB no ensaio *Batch_1* da amostra do reator B⁵.

As diferenças notadas podem ser facilmente explicadas através do facto de se considerar que o consumo de H_2 é unicamente direccionado para a hidrogenação de MNB, o que na realidade não acontece, sendo também utilizado para reações secundárias e regulação de pressão. Além disso, poderá estar associado a esta diferença os erros de amostragem na purga e limpeza do filtro.

Na Figura 4.7 apresentam-se a conversão de MNB ao longo do tempo para os ensaios da amostra do reator A. As restantes conversões para os ensaios das restantes amostras encontram-se no Anexo T.

⁵ Valores multiplicados por uma constante por motivos de confidencialidade
Apresentação e Discussão de Resultados

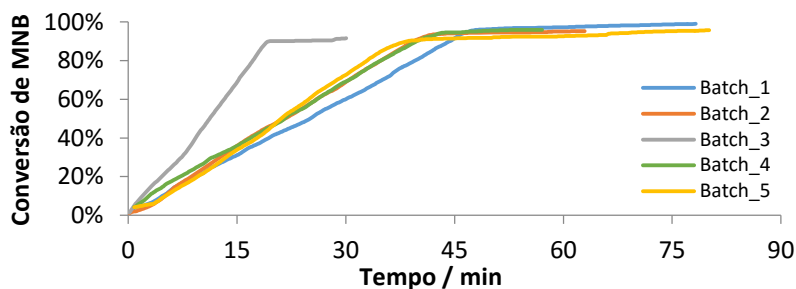


Figura 4.7: Conversão ao longo do tempo de MNB dos ensaios laboratoriais em *batch* da amostra do reator A.

Pode-se constatar que a conversão atingida de MNB não depende da atividade catalítica, aproximando-se bastante da conversão total em todos os ensaios. É possível também notar a ativação do catalisador ao longo dos ciclos, de tal forma que a conversão quase completa de MNB é atingida a tempos progressivamente mais curtos, com a exceção do *Batch_3*, pelas razões já referidas.

4.3.2 Formação de ANL e de Produtos Secundários

A formação de produtos secundários foi analisada admitindo que os produtos secundários formados são os seguintes: CHA, CHONA, CHENO, CHANIL, DICHA e CHOL. A análise da formação dos produtos secundários realizou-se com base no esquema proposto por Sá Couto *et al.* - ver figura 2.13 [22]. Sendo que a ANL é formada pela hidrogenação do MNB, esta é posteriormente hidrogenada formando o CHA e o CHANIL (formando outros compostos em passos intermédios) que estabelece equilíbrio químico com a DICHA (através de uma hidrogenação). Relativamente à CHONA e ao CHENO (que pode ainda ser hidrogenado a CHANIL), estes compostos estabelecem equilíbrio químico entre si. Existe formação de CHONA com origem na presença inicial de MNB sendo que esta reage com a ANL, formando CHENO e água. O CHOL resulta da hidrogenação da CHONA. Este último composto químico pode levar à formação de CHA e do CHANIL devido a hidrogenações, estando em equilíbrio químico com uma amina. Admitiu-se também que poderia existir BZ e O-TOL devido à utilização de MNB proveniente da fábrica [2]. Na Figura 4.8 constata-se a evolução da concentração da ANL nos ensaios da amostra do reator B. A evolução das concentrações dos secundários, do MNB e da ANL para todos os ensaios estão presentes no Anexo V.

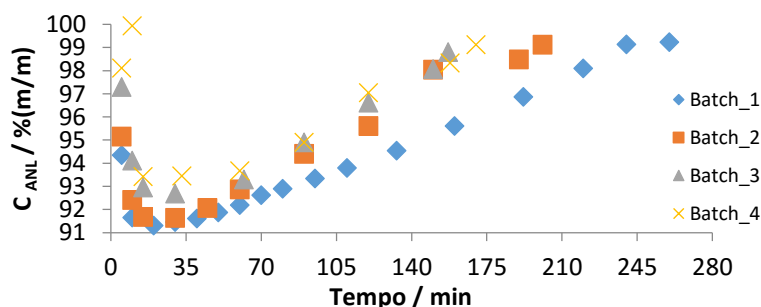


Figura 4.8: Evolução da concentração de ANL nos ensaios laboratoriais em *batch* da amostra do reator B.

Verifica-se que a concentração de BZ, O-TOL, CHENO e CHANIL se mantém nula ao longo do tempo e em todos os ensaios de todas as amostras, o que poderá dever-se ao tempo de reação não ser suficiente para promover-se a sua formação. É possível constatar que em todas as séries de testes existe formação de CHA. Porém, a sua concentração aumenta após a conversão total do MNB, observando-se um aumento significativo no final de cada *batch*, tornando-se nessa fase o catalisador menos seletivo à reação de hidrogenação desejada, ou seja de MNB em ANL. Em relação à formação da CHONA, é possível notar que a sua concentração sobe até um determinado momento, exceto na amostra do reator B onde não é detetado, descendo na parte final do teste. Este fenómeno poderá ocorrer devido à diminuição da concentração de MNB, passando o catalisador a ser mais seletivo à hidrogenação da CHONA formando CHOL, e à formação da amina sugerida no mecanismo adotado, para posterior hidrogenação a CHA. Sobre a formação de CHOL, é apurado que na amostra do reator D esta é inexistente, contrastando com as restantes amostras em que a concentração vai subindo ao longo de toda a reação, passando o catalisador a ser cada vez mais seletivo à hidrogenação da CHONA formando CHOL como já indicado. Constata-se ainda que, de *batch* para *batch* e em todas as amostras de catalisador, a conversão do MNB em ANL é mais rápida, indo em conta ao aumento de atividade. Além disso, verifica-se que o catalisador é muito seletivo para a formação de ANL independentemente do seu estado de ativação, aumentando a velocidade de produção de secundários apenas quando a concentração de MNB baixa. A seletividade para a formação de CHA não parece depender da atividade catalítica, contrastando com a relação demonstrada com a formação de CHONA (maior concentração de CHONA quanto maior for a atividade) e a formação de CHOL (maior concentração de CHOL quanto menor for a atividade).

Conclui-se que o catalisador à base de Ni é bastante seletivo à formação de ANL em todas as amostras, existindo maior formação de secundários quando a amostra é mais ativa, mas sem seguir qualquer padrão em relação às espécies que são produzidas. O único produto dimérico detetado foi a DICHA, em concentrações muito baixas (quase nulas) e pontualmente (em poucos ensaios e sem seguir qualquer padrão). Na Figura 4.9 apresenta-se a concentração total de secundários da série de ensaios da amostra do reator D (restantes no Anexo V).

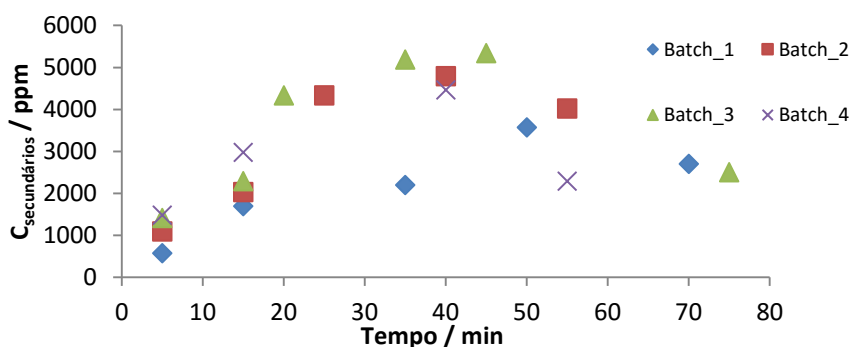


Figura 4.9: Evolução da concentração de produtos secundários nos ensaios catalíticos em *batch* da amostra do reator D.

4.4 Relações entre Atividade Catalítica e Variáveis Industriais

Tendo em conta que nos próximos trabalhos relacionados com esta temática irar-se-á procurar otimizar as condições reacionais dos reatores industriais, analisou-se a possibilidade de relacionar as atividades catalíticas (medidas laboratorialmente, sendo a média dos resultados que se mantem aproximadamente constantes ao longo de uma série de testes) das amostras dos diferentes reatores com algumas variáveis industriais dos mesmos (tendo em conta a data de recolha das amostras). Um dos aspetos que se teve em consideração na escolha do momento da recolha de catalisador do reator industrial foi a dinâmica do mesmo, recolhendo-se amostras de reatores com dinâmicas reacionais distintas. As variáveis industriais que foram analisadas foram: concentração de MNB dentro do reator industrial, caudal de MNB alimentado e concentração de catalisador (Figura 4.10).

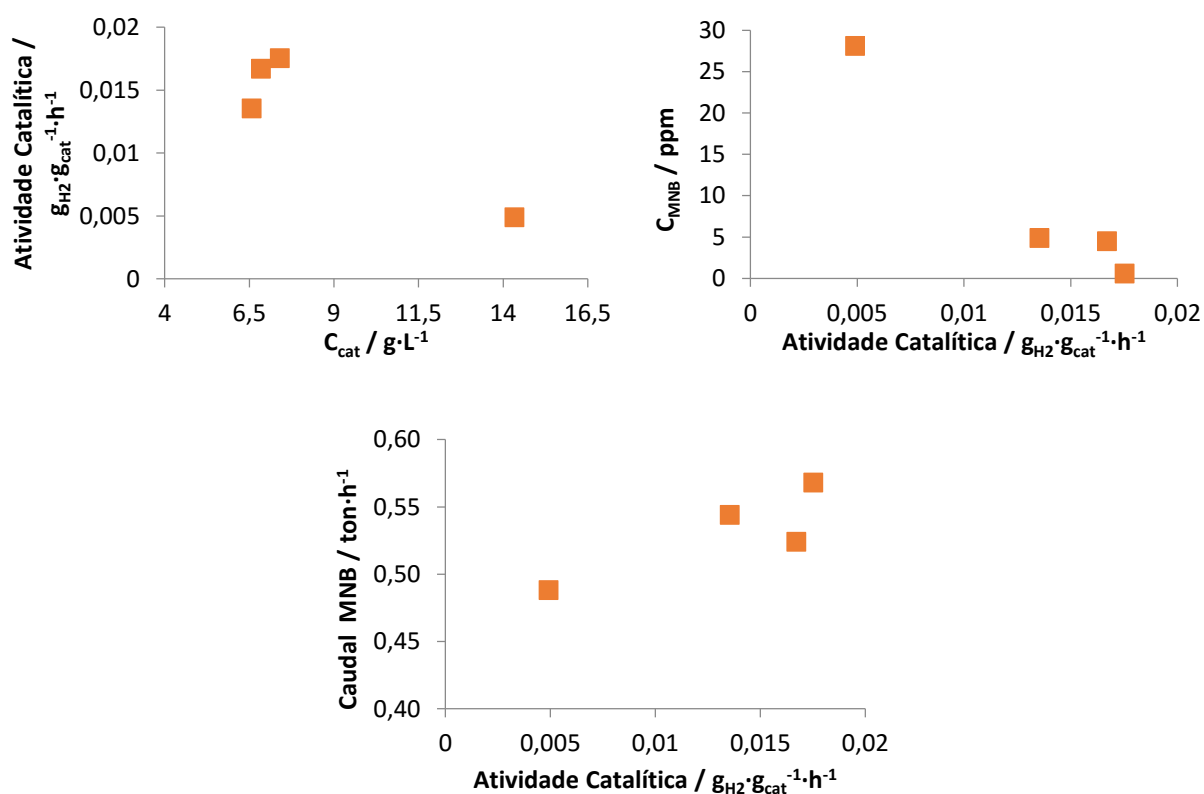


Figura 4.10: Relação entre a atividade catalítica e concentração de MNB/caudal de MNB/concentração de catalisador nos reatores industriais⁶.

Na análise da concentração de catalisador no interior do reator industrial é possível distinguir dois cenários. Num deles, a concentração de catalisador dentro do reator industrial está relacionada diretamente com a atividade catalítica para os reatores com amostra de catalisador mais ativo, visto que maiores concentrações de catalisador dentro do reator industrial implicou a adição mais recente de catalisador fresco, aumentando assim a sua atividade catalítica (situação em que a concentração de catalisador é baixa/média). A baixa

⁶ Valores multiplicados por uma constante por motivos de confidencialidade
Apresentação e Discussão de Resultados

concentração de catalisador poderá indicar que o catalisador que lá se encontra tem já um grande tempo de utilização. No outro caso, é possível verificar que uma atividade catalítica baixa implica a adição de bastante catalisador fresco no reator industrial em pouco espaço de tempo, aumentando significativamente e rapidamente a concentração de catalisador (caso do reator B, onde existe concentração de catalisador elevada). Esta medida tem como finalidade aumentar a atividade catalítica com o catalisador fresco. Porém, verificou-se que uma grande concentração de catalisador não se traduziu numa elevada atividade catalítica, indicando que existe algum fator presente neste reator que leva a uma grande desativação do catalisador.

Como demonstrado na Figura 4.10, é possível concluir (e seria expectável) que a grande concentração de MNB dentro do reator industrial (tipo CSTR, por isso também a concentração de saída) poderá estar relacionada exclusivamente com a atividade do catalisador, que não consegue converter devidamente a quantidade de MNB que é alimentada (menor atividade catalítica, maior concentração de MNB). Além disso, a utilização/adição do catalisador em casos onde a concentração de MNB é elevada faz com que este seja envenenado rapidamente pelo reagente, que se adsorve de forma forte e quase irreversível. Desta forma, seria recomendável manter as concentrações de MNB reduzidas, parando/diminuindo a alimentação de MNB quando esta começa a apresentar valores elevados. No entanto, será necessário um estudo mais pormenorizado sobre os restantes fatores que poderão afetar a concentração de MNB dentro do reator para se tirar conclusões inequívocas sobre a possível influência exclusiva da atividade catalítica.

Como já indicado, o caudal de MNB deverá ser inferior quando a atividade catalítica é menor, situação verificada na Figura 4.10. Neste caso em específico deveria ser ainda mais diminuído devido à concentração de reagente ser demasiada elevada.

4.5 Influência dos Ensaios Catalíticos nas Propriedades do Catalisador

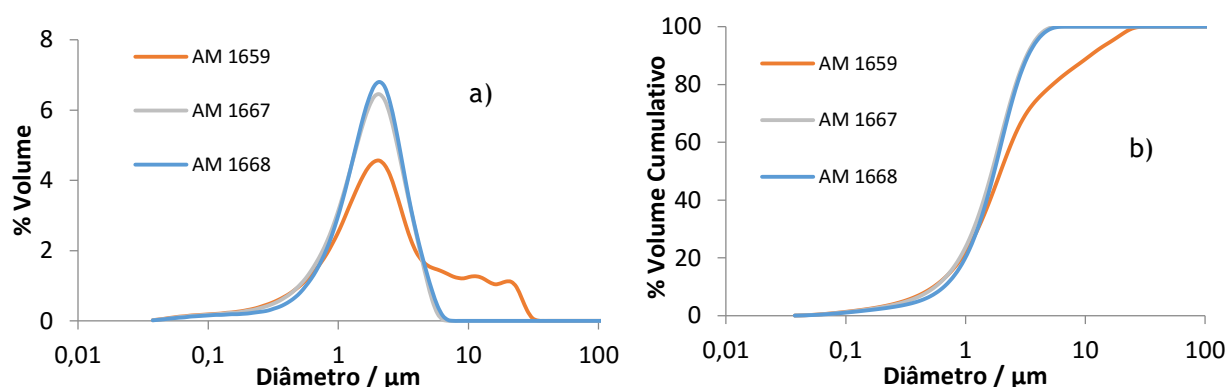
Tendo em conta que a atividade catalítica de uma determinada amostra de catalisador industrial varia de ensaio para ensaio, é de grande interesse explicar este fenómeno, baseando a explicação nas eventuais alterações das propriedades físicas e químicas do catalisador ao longo dos testes catalíticos. Desta forma, compararam-se as propriedades físicas e químicas da amostra do reator D (AM 1659) sujeita a um ensaio em contínuo e vários ensaios em *batch* (1ª série - amostra final AM 1667) com as da mesma amostra, mas apenas sujeita a um ensaio em contínuo e um ensaio em *batch* (2ª série - amostra final AM 1668). De seguida, apresentam-se as atividades catalíticas ($g_{H_2} \cdot h^{-1} \cdot g_{cat}^{-1}$) e propriedades químicas e físicas das amostras AM 1659, AM 1667 e AM 1668 (todos os valores multiplicados por uma constante, por motivos de confidencialidade). No Anexo W são apresentados os gráficos do consumo de MNB e temperatura ao longo do tempo, assim como a sua conversão.

Tabela 4.5: Caracterização ICP-MS das amostras AM 1659, AM 1667 e AM 1668.

Amostra	Atividade Catalítica ($\text{g}_{\text{H}_2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$) ⁷	Componentes Químicos	
		%(m/m) Fase Ativa+Suporte	%(m/m) Fase Inativa
AM 1659	-	71,2	28,8
AM 1667	0,0175	78,2	21,8
AM 1668	0,0153	73,8	26,2

Tabela 4.6: Análise das áreas BET e análise TPR das amostras AM 1659, AM 1667 e AM 1668.

Amostra	Atividade Catalítica ($\text{g}_{\text{H}_2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$) ⁷	Área BET ($\text{m}^2 \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$) ⁷	Óxidos de Níquel	
			% na Amostra	% Ni total
AM 1659	-	0,82	0,61	0,90
AM 1667	0,0175	1,23	0,62	0,80
AM 1668	0,0153	0,86	0,62	0,90

Figura 4.11: Distribuição a) (e distribuição cumulativa b)) do tamanho de partículas para as amostras AM 1659, AM 1667 e AM 1668⁷.

O ensaio em *batch* que origina a amostra AM 1668 seguiu a tendência dos ensaios catalíticos anteriores e apresentou menor atividade que os últimos ensaios em *batch* da 1ª série da AM 1659, constatando-se novamente a ativação da amostra ao longo dos ensaios catalíticos. Este aumento de atividade catalítica está relacionado com o aumento da área BET, existindo um desimpedimento dos centros ativos da amostra inicial ao longo dos ensaios catalíticos consecutivos (Tabela 4.6). Em relação à percentagem de fase ativa+suporte é possível constatar que esta aumenta ao longo dos ensaios (dissolução de carbono na mistura reacional), explicando também o aumento da atividade catalítica ao longo dos ensaios catalíticos devido ao maior número de centros ativos disponíveis. Por fim, é possível constatar que as DTP (assim como as distribuições cumulativas) das amostras são idênticas (Figura 4.11), constatando-se novamente que possivelmente as partículas do catalisador quando utilizado no reator laboratorial partem-se com o atrito e com a agitação das pás.

⁷ Valores multiplicados por uma constante por motivos de confidencialidade
Apresentação e Discussão de Resultados

5 Conclusões

De forma a realizar um estudo sobre o envelhecimento de catalisadores industriais utilizados na hidrogenação de MNB a ANL e relacionar com variáveis industriais, efetuaram-se ensaios catalíticos laboratoriais consecutivos com amostras de diferentes reatores industriais. Comparando os resultados do desempenho nos ensaios catalíticos laboratoriais, conclui-se que a amostra do reator D possui o catalisador mais ativo, sendo que a amostra do reator B se apresentou como a mais desativada. A amostra do reator A apresentou uma maior atividade catalítica em comparação com a amostra do reator C e próxima da do reator D. Também se constatou em todas as séries de ensaios catalíticos que a atividade catalítica aumentava de *batch* para *batch* até se manter aproximadamente constante.

Estas diferenças de atividades catalíticas podem ser explicadas pela caracterização física e química das amostras. Pela análise ICP-MS pode-se concluir que as amostras poderão ter sofrido perdas dos seus componentes químicos por fenómenos de lixiviação para a mistura reacional tanto no reator laboratorial como no reator industrial; no entanto constata-se que uma maior percentagem fase ativa+suporte não significa na prática uma maior atividade e um maior número de centros ativos disponíveis para a hidrogenação. Pela análise TPR foi possível constatar que não existe uma presença significativa de óxidos de Ni nas amostras, não tendo qualquer efeito na atividade catalítica destas. Também se verifica que a percentagem de óxidos nalgumas amostras diminui ao longo dos ensaios catalíticos, demonstrando que existe redução dos óxidos de Ni durante os testes de hidrogenação no reator laboratorial.

Como era expectável, confirmou-se que a atividade catalítica diminui com a diminuição da área BET. Esta diminuição tem como causa o contato dos compostos orgânicos com a superfície do catalisador, trazendo danos estruturais irreversíveis.

Por fim, verificou-se que as amostras de catalisadoras retiradas dos reatores industriais apresentam DTP semelhantes no final dos ensaios catalíticos consecutivos, não existindo no entanto qualquer relação aparente com as suas atividades catalíticas. Observou-se ainda que as amostras de catalisador industrial possuem partículas de tamanho superior em relação ao catalisador fresco. Esta última constatação poderá ter ocorrido devido a sinterização dentro do reator industrial - devido às oscilações de temperatura que se constata nos reatores industriais (e perda de partículas pequenas no decantador) ou à aglomeração de partículas depois das amostras serem recolhidas e durante o seu armazenamento até ao momento da análise, não apresentando as partículas pequenas características do catalisador fresco. Os resultados para as amostras no estado final mostram que as partículas se dividem com a agitação das pás, mesmo existindo a possibilidade de perda de partículas pequenas pelo filtro do reator laboratorial (usado para a recolha de

amostras de mistura reacional). As amostras iniciais dos reatores A e D apresentam DTP idênticas ao do catalisador fresco, podendo indicar a presença de catalisador com menor tempo de vida, podendo explicar assim a sua maior atividade catalítica.

Paralelamente, a análise por GC-FID permitiu avaliar a conversão do MNB no reator laboratorial e a formação dos produtos secundários. As amostras de catalisador apresentaram seletividades idênticas para a formação de ANL e de CHA e distintas para a formação de CHOL (tendência em apresentar maior concentração de CHOL quando o catalisador apresenta menor atividade) e de CHONA (maior concentração de CHONA quanto maior for a atividade catalítica). O catalisador industrial não se mostrou seletivo à formação de produtos diméricos em nenhuma das amostras e a concentração de produtos secundários aumenta com a atividade catalítica.

Apurou-se que as amostras de catalisador que apresentaram maior atividade catalítica são as retiradas dos reatores que apresentam menor concentração de MNB e maiores caudais de MNB alimentado, podendo ser um fator que influencia bastante estas variáveis industriais. A atividade catalítica é, em geral, superior nas amostras retiradas das misturas reacionais/reatores industriais a operar com maior concentração de catalisador, desde que não se esteja numa situação onde foi adicionado catalisador de uma forma intensa e num curto espaço de tempo devido a uma grande concentração de MNB dentro do reator industrial.

Foi possível concluir que as amostras não sofrem alterações na DTP nos ciclos realizados laboratorialmente, que a área BET vai aumentando e a percentagem de fase ativa+suporte aumenta ao longo dos ensaios catalíticos explicando o aumento da atividade catalítica ao longo da série de ensaios.

5.1 Objetivos Cumpridos

Um dos objetivos primários desta dissertação era avaliar o envelhecimento de catalisadores industriais, sendo por isso realizados ensaios catalíticos a amostras de catalisador de forma a apurar a atividade catalítica destes, comparando com as suas características físicas e químicas, percebendo se constituía um motivo significativo na *performance* do reator. Foi também analisada a formação de produtos secundários GC-FIC. Os resultados da atividade catalítica das amostras de catalisador foram depois relacionados com algumas condições reacionais.

Por fim, foi realizado um estudo sobre a influência dos ensaios catalíticos nas características do catalisador.

5.2 Limitações e Trabalho Futuro

Uma das maiores dificuldades nos ensaios catalíticos foi o controlo de temperatura do reator. Sugere-se então a implementação de um controlo automático na instalação, de forma a não existirem grandes oscilações na temperatura do reator e de forma a se obterem resultados mais fidedignos. Outra dificuldade esteve presente na caracterização das amostras de catalisador, uma vez que as análises não eram realizadas nas instalações da empresa, sendo necessária a cooperação de outras organizações. É necessário também fazer referência à longa paragem (1 mês) que se realizou na fábrica que influenciou os ensaios catalíticos e todo o trabalho desenvolvido.

Propõe-se como trabalho futuro o estudo das consequências na atividade dos catalisadores quando estes são armazenados em soluções puras que contêm os compostos químicos presentes na mistura reacional. Sugere-se a procura de relações causa-efeito entre as variáveis industriais e a atividade catalítica do catalisador industrial.

Por fim, propõe-se uma análise pormenorizada às características dos reatores industriais de forma a identificar as causas de desativação do catalisador industrial, assim como procurar outras razões para a diminuição da sua *performance*.

5.3 Apreciação Final

A realização deste trabalho representou um desafio aliciante quer a nível académico quer a nível pessoal. A catálise em ambiente empresarial é um tema que ainda vai ser mais explorado, sendo este trabalho um contributo para continuação desta temática.

Assim, o balanço deste estágio é muito positivo, uma vez que permitiu contactar com a realidade empresarial e testar as capacidades adquiridas ao longo destes 5 anos de percurso académico.

Referências Bibliográficas

1. Rappoport, Z., *The Chemistry of Anilines*. 2007: Wiley.
2. CUF-QI, *Relatório Interno - Não publicado*, CUF-QI, Editor. 2007. p. 3-18.
3. Amini, B. e Lowenkron, S., *Aniline and Its Derivatives*, in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. 2000, John Wiley & Sons, Inc.
4. Kahl, T., Schröder, K.-W., Lawrence, F.R., Marshall, W.J., Höke, H. e Jäckh, R., *Aniline*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2000, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
5. Forezi, L.d.S.M., *Método de Preparação Industrial de Solventes e reagente Químicos, Anilina*. Revista Virtual de Química., 2014. 3.
6. Handbook, C.E. *Aniline*. 2015 Acedido em: 07-03-2016]; Disponível em: <https://www.ihs.com/products/aniline-chemical-economics-handbook.html>].
7. ICIS. *Aniline*. 2001 Acedido em: 19-06-2016]; Disponível em: <http://www.icis.com/resources/news/2001/05/28/139866/aniline/>].
8. Mello, G.J.d. *História do Grupo*. 2014 Acedido em: 07-03-2016]; Disponível em: http://www.josedemello.pt/gjm_gjm_00.asp?lang=pt&local=11].
9. Afshar, A.A., *Chemical Profile: Aniline*. 2014, TranTech Consultants, Inc.
10. CUF-QI. *Uma Química que nos Une*. Acedido em: 07-03-2016]; Disponível em: <http://www.cuf.pt/irj/cuf/pt/cuf/historia>].
11. Martins, J.F.A., *Tese Mestrado: Avaliação de catalisadores industriais*, in *Departamento de Engenharia Química*. 2013, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.
12. Gelder, E.A., *PhD Thesis: The Hydrogenation of Nitrobenzene over Metal Catalysts*. 2005, The University of Glasgow.
13. Gelder, E.A., Jackson, S.D. e Lokb, C.M., *The hydrogenation of nitrobenzene to aniline: a new mechanism*. Chemical Communications, 2005: p. 522-524.
14. Machado, R.M., *Fundamentals of Mass Transfer and Kinetics for the Hydrogenation of Nitrobenzene to Aniline*. 2007. 01-2007: p. 1-14.
15. Debus, H. e Jungers, J.C., *La cinétique quantitative en catalyse hétérogène. L'hydrogenation du nitrobenzène sur le nickel*. Bull. Soc. Chim, 1959: p. 785.
16. Sousa, J.D.T.d., *Tese de Doutoramento: Intensificação da Produção da Anilina: Estudo cinético da hidrogenação do nitrobenzeno*. 2015, Universidade de Lisboa: IST.
17. Wisniak, J. e Klein, M., *Reduction of nitrobenzene to aniline*. Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development, 1984. 23(1): p. 44-50.
18. Rakitin, M.Y., Doluda, V.Y., Tereshchenkov, A.Y., Demidenko, G.N., Lakina, N.V., Matveeva, V.G., Sul'man, M.G. e Sul'man, E.M., *Investigating the catalytic hydrogenation of nitrobenzene in supercritical carbon dioxide using Pd-containing catalysts*. Catalysis in Industry, 2015. 7(1): p. 1-5.
19. Turáková, M., Salmic, T., Eränen, K., Wärnå, J., Murzinc, D.Y. e Králík, M., *Liquid phase hydrogenation of nitrobenzene*. Applied Catalysis A: General 2015: p. 66-76.
20. Nagata, T., Watanabe, K., Kono, Y., Tamaki, A. e Kobayashi, T., *Process for preparing high-purity aniline*. 1994, Google Patents.
21. Nagata, T., Watanabe, K., Kono, Y., Tamaki, A. e Kobayashi, T., *Process for preparing high-purity aniline*. 1991.
22. Couto, C.S., *PhD Thesis: Impure Hydrogen Valorization for Chemicals Production in a Tubular Reactor*. 2016, IST/FEUP.

23. Narayanan, S. e Unnikrishnan, R.P., *Comparison of hydrogen adsorption and aniline hydrogenation over co-precipitated Co/Al₂O₃ and Ni/Al₂O₃ catalysts*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 1997. **93**(10): p. 2009-2013.
24. Králik, M., Turáková, M., Macák, I. e Wenchich, S., *Catalytic Hydrogenation of Aromatic Compounds in the liquid phase*. Journal of Chemistry and Chemical Engineering 2012: p. 1074-1082.
25. Rubio-Marques, P., Leyva-Perez, A. e Corma, A., *A bifunctional palladium/acid solid catalyst performs the direct synthesis of cyclohexylanilines and dicyclohexylamines from nitrobenzenes*. Chemical Communications, 2013. **49**(74): p. 8160-8162.
26. Couto, C.S., Madeira, L.M., Nunes, C.P. e Araújo, P., *Hydrogenation of Nitrobenzene over a Pd/Al₂O₃ Catalyst - Mechanism and Effect of the Main Operating Conditions*. Chemical Engineering & Technology, 2015. **38**(9): p. 1625-1636.
27. Hari, T.K. e Yaakob, Z., *Recent development of supported monometallic gold as heterogeneous catalyst for selective liquid phase hydrogenation reactions*. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2015. **23**(2): p. 327-336.
28. Brito, M., Rocha, C., Boas, T.V. e Costa, S.J., *Monografia: Anilina*. 2015: Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. p. 18.
29. Lowenbach, W., Schlesinger, J. e King, J., *Toxic Pollutant Identification: Nitrobenzene/Aniline Manufacturing*. 1979, Washington, D.C.: Environmental Protection Agency.
30. Kise, M.A., *Production of aromatic amines*. 1942.
31. Harry, J.T. e Edward, V.C., *Catalytic hydrogenation of nitro aromatic compounds to produce the corresponding amino compounds*. 1966.
32. Lynch, M.K. e Ryan, L.P., *Nitrobenzene / Aniline / MDI PERP 2011-4*. 2012, Nexant: New York, USA.
33. Figueiredo, J.L. e Ribeiro, F.R., *Catálise heterogénea*. 2007: Calouste Gulbenkian.
34. Bartholomew, C.H., *Mechanisms of catalyst deactivation*. Applied Catalysis A: General, 2001. **212**(1-2): p. 17-60.
35. Neves, F.J.M., *PhD Thesis: Modelling and Optimization of Large-Scale Processes – Application to the liquid-phase aniline production*, in Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra. 2007, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.
36. Nieto-Márquez, A., Gil, S., Romero, A., Valverde, J.L., Gómez-Quero, S. e Keane, M.A., *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.
37. Fogler, H.S., *Elements of chemical reaction engineering*. 2006.
38. Soares, J., *Tese de Mestrado: Avaliação do envelhecimento de catalisadores industriais*, in Departamento Engenharia Química. 2015, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
39. Relvas, J., Andrade, R., Freire, F.G., Lemos, F., Araújo, P., Pinho, M.J., Nunes, C.P. e Ribeiro, F.R., *Liquid Phase hydrogenation of nitrobenzene over an industrial Ni/SiO₂ supported catalyst*. Catalysis Today, 2008. **133-135**: p. 828-835.
40. Turek, F., Geike, R. e Lange, R., *Liquid-phase hydrogenation of nitrobenzene in a slurry reactor*. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 1986. **20**(4): p. 213-219.
41. Frikha, N., Schaer, E. e Houzelot, J.-L., *Methodology of multiphase reaction kinetics and hydrodynamics identification: Application to catalyzed nitrobenzene hydrogenation*. Chemical Engineering Journal, 2006. **124**(1-3): p. 19-28.
42. Narayanan, S., Unnikrishnan, R. e Vishwanathan, V., *Nickel-alumina prepared by constant and varying pH method: Evaluation by hydrogen-oxygen chemisorption and aniline hydrogenation*. Appl. Catal. A Gen., 1995. **129**: p. 9-19.
43. Oliveira, N.A., *Tese de Doutorado: Síntese e caracterização de catalisadores de níquel suportados em sílica mesoporosa altamente ordenada para hidrogenação de óleos vegetais*. 2008, Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

44. Yadav, G.D. e Mewada, R.K., *Novelties of azobenzene synthesis via selective hydrogenation of nitrobenzene over nano-fibrous Ag-OMS-2 - Mechanism and kinetics*. Chemical Engineering Journal, 2013. 221: p. 500-511.
45. CO, S.-A. *Stainless Steel Inlet Filter pore size 2 µm* | Sigma-Aldrich. Acedido em: 29-03-2016]; Disponível em: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/supelco/58267?lang=pt®ion=PT>].
46. Alves, M.A.C., *Apontamentos de Métodos Instrumentais de Análise*. 2012, Departamento de Engenharia Química: FEUP.
47. Technologies, A., *Agilent 6890 Gas Chromatograph - Operating Manual*. 2000.
48. Gases, L. *Cromatografia gasosa - Detector por ionização de chama (FID)*. Acedido em: 03-06-2016]; Disponível em: http://hiq.linde-gas.com.br/international/web/lg/br/like35lgspgbr.nsf/docbyalias/anal_gaschrom].
49. Penteado, J.C.P., Magalhães, D. e Masini, J.C., *Experimento didático sobre cromatografia gasosa: uma abordagem analítica e ambiental*. Química Nova, 2008. 8.
50. Coulter, B. *COULTER COUNTER Analyzers*. Acedido em: 29-03-2016]; Disponível em: <https://www.beckmancoulter.com/wsrportal/wsr/industrial/products/coulter-counter-analyzers/index.htm>].
51. Shreve, R.N., Vriens, G.N. e Vogel, D.A., *Preparation of Dimethylaniline*. Industrial & Engineering Chemistry, 1950. 42(5): p. 791-796.
52. Alizadeh Ghanad, M.H., *Catalytic Oxidation of Aniline by Aqueous Hydrogen Peroxide in the Presence of Some HeteroPolyoxometalat*. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2005. 16.
53. PelegriniCarbon. *Tabela de Níveis de Adsorção do Carvão Ativado*. Acedido em: 07-03-2016]; Disponível em: http://www.pelegrinicarbon.com.br/tela_nivel.htm].
54. Zaub. *Detailed Import Data of Aniline oil*. 2016 Acedido em: 07-03-2016]; Disponível em: <https://www.zauba.com/import-aniline-oil-hs-code.html>].
55. Karwa, S.L. e Rajadhyaksha, R.A., *Selective catalytic hydrogenation of nitrobenzene to hydrazobenzene*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1988. 27(1): p. 21-24.
56. Baumeister, P. e Studer, M., *Process for the catalytic hydrogenation of aromatic nitro compounds*. 1996.
57. Figueras, F. e Coq, B., *Hydrogenation and hydrogenolysis of nitro-, nitroso-, azo-, azoxy- and other nitrogen-containing compounds on palladium*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2001. 173(1-2): p. 223-230.
58. Corma, A., Concepción, P. e Serna, P., *A Different Reaction Pathway for the Reduction of Aromatic Nitro Compounds on Gold Catalysts*. Angewandte Chemie, 2007. 119(38): p. 7404-7407.
59. Meng, X., Cheng, H., Akiyama, Y., Hao, Y., Qiao, W., Yu, Y., Zhao, F., Fujita, S.-i. e Arai, M., *Selective hydrogenation of nitrobenzene to aniline in dense phase carbon dioxide over Ni/γ-Al₂O₃: Significance of molecular interactions*. Journal of Catalysis, 2009. 264(1): p. 1-10.
60. Kent, J.A., *Kent and Riegel's Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology* 11 ed. Vol. 2. 2007, New York: Springer.
61. Nijhuis, T.A., Kreutzer, M.T., Romijn, A.C.J., Kapteijn, F. e Moulijn, J.A., *Monolithic catalysts as more efficient three-phase reactors*. Catalysis Today, 2001. 66(2-4): p. 157-165.
62. Rylander, P.N., *Hydrogenation methods*. 1985: Academic Press.

Anexos

A. Propriedades Físicas e Químicas da ANL

Tabela A.1: Solubilidade da ANL em água [4].

Temperatura (°C)	Solubilidade (partes de ANL / 100 partes de água)	Solubilidade (partes de água / 100 partes de ANL)
25	3,5	5,0
90	6,4	9,9

Tabela A.2: Propriedades físicas da ANL [2-4].

Massa molar ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	93,1	Calor vaporização a 1 atm ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$)	479
Massa volúmica a 20 °C ($\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	1,02	Calor específico a 25 °C ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}$)	2,10
Ponto de fusão (°C)	-6,20	Entalpia de dissociação ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	21,7
Ponto de ebulição a 1 bar (°C)	184	Potencial de ionização (eV)	7,70
Temperatura crítica (°C)	426	pH ($3,6 \text{ g}_{\text{ANL}}\cdot\text{L}^{-1}$, 20 °C)	8,80
Ponto <i>Flash</i> - vaso fechado (°C)	70,0	Tensão superficial a 0 °C ($\text{dynes}\cdot\text{cm}^{-1}$)	45,5
Temperatura de auto ignição (°C)	540	Calor de combustão ($\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$)	36,4
Pressão de vapor a 100 °C (bar)	0,07	Índice de refração (n_D^{20})	1,06
Viscosidade a 20 °C (cP)	4,35	Momento dipolo elétr. a 20 °C (D)	1,56
Pressão crítica (bar)	53,0	Perceção olfativa (ppm)	0,500

As reações podem dar-se com o anel aromático ou com o grupo amino. Alguns exemplos incluem:

N-Alquilação: a ANL forma derivados de N-alkililanilina e N,N-dialquililanilina na presença de grupos alquilo. A reação entre a ANL e o metanol catalisada por um catalisador de Cu-Zn à temperatura de 250 °C e pressão de 1 bar forma N-metilamina com um rendimento de 96 %. A temperaturas e pressões elevadas a ANL reage com o metanol

produzindo N,N - dimetilanilina [3]. Na presença de ácido sulfúrico, o metanol reage com a ANL formando os dois produtos já mencionados, sendo a reação dividida em dois passos; um estudo da cinética desta reação demonstra que a velocidade da reação é proporcional à concentração de ANL no primeiro passo e à concentração de N-metilanilina no segundo passo. Sob condições similares descritas para este tipo de reações, o etanol origina N-etilanilina e N,N-dietilanilina [51].

Acilação do grupo amino: a ANL na presença de ácidos orgânicos e derivados forma amidas. Um exemplo é a reação da ANL com ácido carboxílico formando acetanilida [38].

Condensação: os produtos da condensação são obtidos pela reação entre uma amina aromática e aldeídos, cetonas e acetonas. As aminas primárias reagem com os aldeídos para formar bases de *Schiff* [4].

Redução: a hidrogenação de aminas aromáticas leva à síntese de cicloalquilaminas e/ou dicicloalquilaminas dependendo das condições reacionais e do catalisador utilizado. O anel aromático da ANL é hidrogenado cataliticamente e dá origem à ciclo-hexilamina a temperaturas e pressões elevadas (250 bar e 140 °C com um rendimento de 80 %) [3].

Halogenação: a presença do grupo amino ativa as posições orto e para do anel aromático e desta forma a ANL reage com o bromo e com o cloro [3].

Sulfonação: a ANL reage com o ácido sulfúrico a altas temperaturas formando ácido sulfanílico [3].

Acilação + Nitração: não há a nitração direta de uma amina aromática com ácido nítrico porque o grupo amino é suscetível de oxidação. Assim, o grupo amino pode ser protegido por uma acilação sendo o seu produto submetido a uma nitração. O produto resultante desta reação é a 4-nitroanilina [3].

A ANL também poderá participar em reações de oxidação, dependendo do agente oxidante e das condições operacionais. Um dos produtos da oxidação da ANL é o MNB [52].

B. Empresas Produtoras de ANL

Tabela B.1: Produção de algumas empresas que produzem ANL em 2015 [7].

Empresa	Localização	Produção (kton·ano ⁻¹)
BASF	Antuérpia, Bélgica	610
	Chongqing, China	300
	Geismar, LA, EUA	290
	Yeochoon, Coreia do Sul	250
	Total	1450
Bayer	Antwerp, Bélgica	215
	Baytown, TX, EUA	250
	Brunsbuettel, Alemanha	180
	Caojing, China	350
	Niihama, Japão	100
	Sao Paulo, Brasil	60
	Uerdingen, Alemanha	166
	Total	1321
CNPC (Lanzhou Chemical)	Lanzhou, China	70
CUF - QI, S.A.	Estarreja, Portugal	200
Dow Chemical BSL	Alemanha	232
DuPont	Pascagoula, MS, EUA	240
	Beamont, TX, EUA	150
	Total	390
Gujarat Narmada Valley	Bharuch, India	89
Hebei Jizhong	Jizhong, China	30
Hindustan Organic Chemicals	Rasayani, India	25
Huntsman	Geismar, LA, EUA	460

	Wilton, Inglaterra	450
	Total	910
Jilin Connell	Jilin, China	360
Liaoning Qingyang Chemical	Qingyang, China	27
Mangolia Connell Chemical	Tongliao, China	360
Mitsui Chemical	Yeochoon, Coreia do Sul	160
National Petrochemical of Irão	PSEZ, Irão	30
Shandong Haihua	Weifang, China	50
Shanghai Liansheng	Caojing, China	200
Shanxi Tianji Coal	Tianji, China	150
Sinopec (Nanjing Chemical)	Nanjing, China	135
Sinopec (Phosphate Fertilizer)	Nanjing, China	30
SP Chemical	Taixing, China	135
Tianji Coal	Shanxi, China	150
	Ostrava, Czech Republic	300
Yantai Wanhua	Yantai, China	1080
	Total	1380
Tosoh	Nanyo, Japan	300
Volzhskiy Orgsintez	Novomoskovsk, Russia	50

C. Outras Informações

Especificações do Produto

As especificações usuais de comércio da ANL presentes na bibliografia são apresentadas na Tabela C.1, em particular a sua pureza.

Tabela C.1: Especificações usuais da ANL [4].

Anilina	99,9 %
Mononitrobenzeno (máx. ppm)	2
Água (máx. ppm)	500
Cor (APHA)	100

Na documentação presente na CUF-QI é possível constatar que a ANL produzida depende do cliente, porém os valores encontram-se próximos dos referidos na Tabela C.1.

A ANL pode ser tóxica em contacto com a pele (efeito alérgico moderado), com os olhos (irritação moderada) ou quando inalada, podendo chegar mesmo a ser fatal (quando ingerida, absorvida pela pele ou inalada). A sua inalação pode originar uma cianose grave, mesmo tendo uma pressão de vapor muito baixa, e cancro. Existem também referências na bibliografia de que a exposição à ANL poderá causar tonturas, disfunções cardíacas, paragens respiratórias, convulsões e coma quando se está sujeito a altas exposições. A sua toxicidade é atribuída ao produto da sua N-oxidação [3]. A ANL pode ser retirada de correntes poluentes através de carvão ativado de forma a não contaminar os solos [53].

Métodos Analíticos

Com o objetivo de identificar e quantificar a ANL numa solução, são usados alguns métodos tais como: infravermelho (IV), ultravioleta (UV), ressonância magnética nuclear (RMN) e GC-FID [3].

- IV: as vibrações de alongamento de N-H fazem com que haja uma absorção característica na zona dos 3500-3300 cm^{-1} . A ANL, como é uma amina primária, apresenta um pico de absorção na zona dos 3650-1590 cm^{-1} .
- UV: o BZ tem uma série de baixa absorção na região dos 230-270 nm, apresentando uma maior absorção a comprimentos de onda maior. A presença do grupo amino faz com que haja uma diminuição de frequência de absorção. Assim, a ANL apresenta uma banda de absorção a 230 nm.

- **RMN:** o espectro apresenta uma ressonância que corresponde aos prótons N-H e N-alquilo. O N-H absorve numa gama δ 3,6-4,7. A ressonância associada a N-CH é perto de δ 3.0. É de notar que o pico de absorção varia com a concentração.
- **GC - FID:** a ANL é um composto volátil e pode ser analisada numa cromatografia gasosa com detetor FID. Este é um método muito utilizado pelos produtores para identificar a presença e pureza da ANL, assim como quantificar os produtos secundários presentes.

Condições de Armazenamento/Manuseamento

É essencial utilizar a ANL em sistemas fechados, sendo necessário assegurar a ventilação em todas as tubagens e tanques; é necessária também a proteção contra explosões e tomar precauções generalizadas contra cargas electrostáticas, não só de acordo com o equipamento utilizado, mas também da forma como o produto é manuseado e embalado. Os materiais mais adequados na construção de toda a instalação industrial de produção de ANL são o aço macio e o aço inoxidável (também certas borrachas para ligações maleáveis) [2]. De forma a evitar decomposição térmica, o sobreaquecimento deverá ser evitado, bem como a exposição direta à luz do sol. É igualmente fulcral o produto estar afastado de materiais incompatíveis, sendo estes peróxidos, oxidantes fortes, ácidos fortes e bases fortes, uma vez que são catalisadores de polimerização, perigoso quando submetidos a temperaturas elevadas. Algumas borrachas, alguns plásticos e o políteno são considerados também materiais não apropriados, assim como os metais que sofrem uma leve corrosão.

A transferência do produto ao longo do percurso industrial deverá ser realizada preferencialmente com o uso de bombas ou por ação da gravidade.

É necessário armazenar o produto num recipiente original, fechado, bem ventilado e num local seco, nunca esquecendo a sua identificação. A concentração de ANL no local de trabalho deverá ser inferior a 2 ppm.

Preço

O preço da ANL no mercado asiático e no europeu encontra-se apresentando na Tabela C.2.

Tabela C.2: Preço da ANL na Ásia e na Europa em 2015 [54].

	Ásia	Europa
Preço	856-897€/ton	1073-1182€/ton

D. Outros Mecanismos Reacionais de Formação de ANL/Secundários

Nos diferentes estudos publicados, alguns são referentes à reação em fase gasosa: Brown e Henke, em 1922, investigaram a reação usando catalisador de Cu e de Ni e Gharda e Sliepevich, em 1960, em catalisadores de cobre. A ANL foi produzida como único produto quando foi utilizado o catalisador de cobre. Quando utilizado o catalisador de Ni, alguns produtos como amônia, CHA e BZ foram observados.

Burge *et al.* examinaram a reação em fase líquida em catalisador de níquel *Raney*. Foi possível constatar o aparecimento imediato de AZXB proveniente da hidrogenação do MNB e a produção de ANL após um determinado tempo de hidrogenação. Foi também possível visualizar a presença de dois intermediários, o AZB e o HABZ. O NSB ou o PHA não foram detetados ao longo da reação e os autores concluíram que os seus resultados se adaptam ao mecanismo reacional de Harber tendo em base duas premissas: visto que o NSB e o PHA não são detetados na solução reacional, é possível que estes reajam para formar AZXB de uma forma rápida. É também assumido que o MNB adsorve mais fortemente que o AZXB, explicando assim a presença de grandes concentrações das espécies diméricas. No entanto, não é explicado neste estudo a razão do atraso na formação de ANL.

Karwa *et al.* estudaram a conversão do MNB em PHA e HABZ na presença de 5 % (m/m) de Pt suportado em C, envenenando o catalisador com Me_2SO . Este estudo verificou que a conversão de MNB em PHA e ANL é instantânea, sugerindo a ocorrência de duas reações em paralelo. Também se verificou que após a conversão quase completa do MNB, a concentração de PHA começa a diminuir. A conversão de PHA em ANL é insignificante enquanto o MNB não se encontra totalmente convertido. A seletividade de MNB para a síntese de PHA diminui com o aumento da temperatura, mas não demonstra alterações com a quantidade de H_2 presente no sistema. No entanto, o aumento da pressão parcial de H_2 aumenta as velocidades das reações [55].

Studer *et al.* relataram que o PHA pode representar um problema na produção de ANL, porque pode ser acumulado no reator, especialmente em reatores em regime *batch*. Esta acumulação ocorre em condições operatórias que promovam uma boa estabilidade do PHA, como no caso de temperaturas próximas à ambiente e soluções com pH baixos. Também se constatou que a presença de V na superfície do catalisador inibe a acumulação de hidroxilaminas, prevenindo a reação de compostos nitroaromáticos como o PHA [56].

Figueras constatou que os compostos diméricos AZXB e AZB são produtos de reação rápida entre NSB e PHA e NSB e ANL, respetivamente. Ao contrário do NSB, o AZXB e o AZB são detetados imediatamente após o arranque de um ensaio experimental de hidrogenação do MNB. A velocidade de formação aparenta ser de ordem zero, não sendo dependente da

concentração de reagente. A adsorção do MNB aparenta ser mais forte que a do AZB, pois existindo MNB na mistura, este é consumido, aumentando a concentração de AZB. Quando a concentração MNB diminui, os centros ativos do catalisador já se encontram desimpedidos para receber o AZXB e então este começa a reagir a uma maior velocidade. Esta conclusão é justificada com a diminuição mais brusca da concentração de AZXB apenas após o consumo de MNB. A velocidade de reação também aparenta ser de ordem zero [57].

Makosch *et al.* também estudou o efeito do suporte do catalisador no mecanismo da hidrogenação do MNB, usando como suporte do Au o TiO_2 e CeO_2 . Ambos os catalisadores convertem rapidamente o MNB, porém provêm de vias diferentes. Pela via da reação de condensação, é necessário que exista uma grande superfície de NSB. No caso do catalisador de Au/TiO_2 , PHA é rapidamente formado através do NSB, acumulando na superfície e posteriormente transformado em ANL. Com o catalisador de Au/CeO_2 , a velocidade de hidrogenação é mais lenta. Este fenómeno origina a acumulação de NSB e a formação de outros intermediários. Estes autores concluíram que o suporte tem influência direta no mecanismo da reação e na sua velocidade [58].

Corma *et al.* [58] reportaram que o Au suportado em TiO_2 ou FeO_3 catalisa a redução seletiva do grupo nitro sem a necessidade de estar na presença de um sal metálico. Desta forma, atua como um catalisador pouco prejudicial para o ambiente e bastante seletivo para a reação em estudo. As experiências associadas a esta pesquisa revelam que em determinadas condições reacionais o NSB e a PHA que são formados reagem antes de desorverem do catalisador. Esta explicação é consistente com o facto de o NSB e derivados de PHA não serem detetados no meio reacional [58]. Na Figura 2.4 é apresentado o mecanismo de Corma e colaboradores.

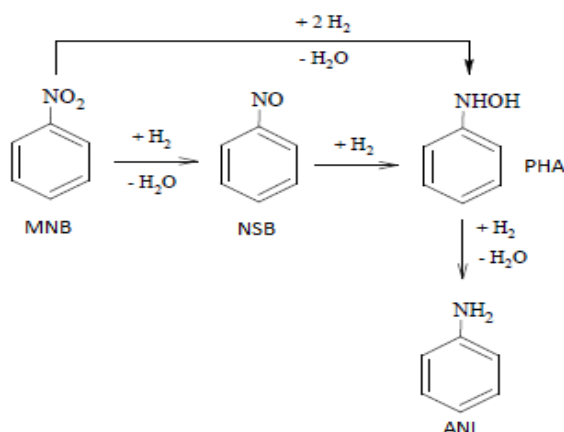


Figura D.1: Mecanismo reacional proposto por Corma *et al.* [58].

Desta forma, em catalisadores do tipo Au/TiO_2 , concluiu-se que a PHA é formado por duas vias distintas. É formado como produto primário partindo do MNB e como produto

secundário partindo do NSB. A gradual acumulação da PHA na superfície do catalisador demonstra que a transformação deste em ANL é o passo controlante de todo o processo.

A seletividade da hidrogenação do MNB em $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi estudada em diferentes solventes por Meg *et al.*. Foi descoberto que a conversão de MNB foi maior no meio de CO_2 do que na presença de etanol e sua seletividade é praticamente igual a 100 %. Este fenómeno é explicado pelas interações da fase de CO_2 com as restantes espécies químicas [59].

Turek *et al.*, em 1985, usaram no estudo da hidrogenação de MNB um catalisador de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, detetando produtos secundários como a CHA, o ciclo-hexanol (CHOL), a diaminobenzeno e a toluidina. Com a utilização do etanol como solvente, a N-etilanilina foi identificada como produto da reação entre o solvente e a ANL [40].

E. Processos de Produção de ANL

Redução do Mononitrobenzeno com ferro e sais de ferro

A reação em que o MNB é reduzido pelo ferro (limalhas de ferro) e por uma solução de cloreto de ferro (II) denomina-se reação de *Béchamp*. Em 2002, a Bayer implementou este processo com o objetivo de produzir pigmentos usando limalhas de ferro [1].

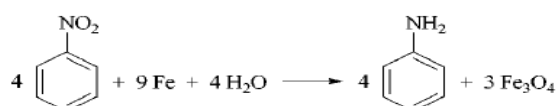


Figura E.1: Redução do MNB com ferro e solução de cloreto de ferro (II) - processo de Béchamp [4].

A reação dá-se num reator agitado que é cheio com a quantidade total de água estabelecida, a quantidade total de catalisador necessário (ácido clorídrico), 20 % do total de ferro necessário durante toda a reação e cerca de 5 % a 10 % do total de MNB a alimentar. Depois da redução, adiciona-se lentamente o restante MNB e ferro para evitar que haja um aumento excessivo da temperatura e de pressão, pois trata-se de uma reação bastante exotérmica. Para que a reação seja completa, aumenta-se a temperatura do reator para cima de 100 °C durante 2 horas. A reação está completa em 8/10 horas e tem um rendimento de 90-95 % [4]. Mesmo apresentando um valor de rendimento elevado, é um processo que tem sido evitado pois produz muita quantidade de resíduos, assim como uma baixa velocidade de reação, difícil separação da ANL e impurezas e corrosão dos equipamentos. A única empresa que utilizava esta técnica era a *Bayer*, em West Virgínia, devido ao grande interesse na produção de pigmentos de óxido de ferro.

Em regra, é um processo efetuado em *batch*. Embora seja um processo com velocidades baixas, comparando com as hidrogenações catalíticas, este tipo de redução apresenta uma maior seletividade para o produto desejado [4].

Produção da ANL através do Fenol

A reação onde o fenol é aminado (na fase de vapor) usando amónia tem a denominação de processo de *Halcon* - Figura E.2. Os catalisadores utilizados podem ser de sílica-alumínio ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$) ou óxidos de Mg, B, Al ou Ti. Estes podem ser combinados com catalisadores como Ce, V ou W [60].



Figura E.2: Aaminação do fenol [4].

A reação é exotérmica ($\Delta H = -8,4 \text{ kJ/mol}$ - a uma temperatura de 370°C e pressão de 17 bar) e reversível, o que minimiza a formação de subprodutos [1]. A reação apresenta uma alta conversão quando se utiliza excesso de amónia (fração molar de 20:1) que irá inibir a formação de subprodutos. Este é um processo com um rendimento de cerca de 96 % [4].

Neste processo o fenol e a amónia são vaporizadas e combinadas num reator de leito fixo (Figura E.7) contendo um catalisador de Al/SiO_2 . A reação dá-se a uma temperatura de 370°C e a uma pressão de 17 bar. No final, o vapor é arrefecido, parcialmente condensado e o excesso de amónia é alimentada a uma coluna de separação (2). O produto de condensação é passado através de um secador para remover a água (3) e, em seguida, alimentado a uma coluna de evaporação sob vácuo para a ANL ser separada do fenol residual e das impurezas (4). O fenol contendo alguma ANL é reciclado [4].

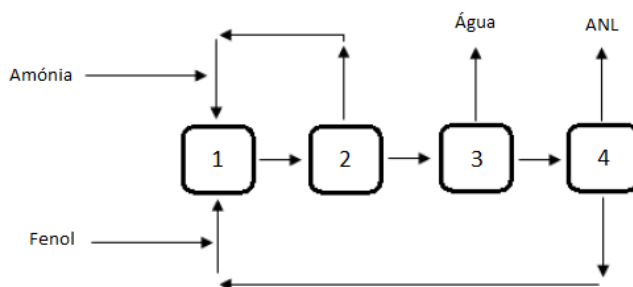


Figura E.3: Esquema de aaminação do fenol [4].

Este processo tem como vantagem reduzir os custos de investimento inicial, aumentar o tempo de vida do catalisador e aumentar a pureza do produto. No entanto, são produzidas poucas quantidades de ANL, com baixo rendimento e baixa velocidade de reação comparada com a hidrogenação catalítica do MNB.

A ANL também pode ser produzida a partir do clorobenzeno através de uma aaminação com amónia aquosa a 200°C e 60-70 bar na presença de um catalisador de Cu. A conversão do tolueno em ANL através do ácido benzóico também tem sido investigado para uso comercial.

Nas Figuras E.4, E.5, E.6 e E.7 apresentam-se os esquemas industriais comuns dos processos de produção de ANL por diferentes vias.



Figura E.6: Esquema industrial da hidrogenação catalítica do MNB em fase de líquida [28].

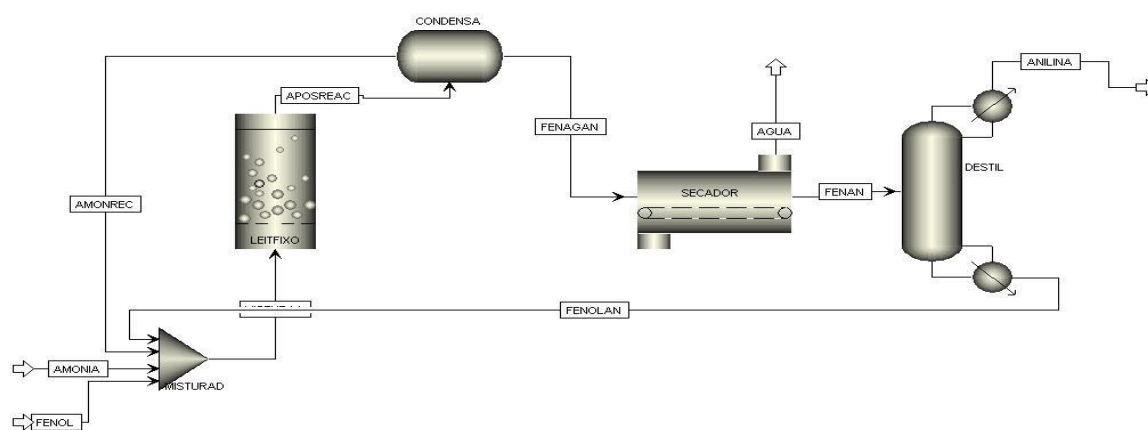


Figura E.7: Esquema industrial da aminação do fenol [28].

F. Comparação entre Vias de Produção de ANL

Tabela F.1: Comparação entre as quatro vias de produção de ANL [4].

	Hidrogenação catalítica em fase vapor	Hidrogenação catalítica em fase líquida
Matéria-prima	MNB	MNB
Subprodutos	CHOL, CHA, CHONA, DICHA, CHANIL, CHENO	CHOL, CHA, CHONA, DICHA, CHANIL, CHENO
Implementação	<i>Lonza, Bayer e BASF</i>	<i>Hunstman, a DuPont, Mitsui e a CUF-QI</i>
Catalisadores	Cu/SiO ₂ promovido com Cr, Zn e Br	Cu, Ni ou Co suportado em pedra-pomes, <i>Kieselguhr</i>
Rendimento	99 %	98-99 %
Vantagens	Utilização do calor da reação. Sem processo de separação do catalisador e o catalisador tem um maior tempo de vida	Maior rendimento espaço-tempo e não é necessário reciclar o H ₂ . (comparando com a fase gasosa) Menor gasto de energia

	Reação de <i>Béchamp</i>	Processo <i>Halcon</i>
Matéria-prima	MNB	Fenol
Subprodutos	---	---
Implementação	Pouco utilizado	<i>DuPont</i>
Catalisadores	Ácido clorídrico [5]	Óxidos de Mg, B, Al ou Ti suportados em SiO ₂
Rendimento	90-95 %	96 %
Vantagens	Produto secundário com valor económico e maior seletividade na produção de ANL	Maior tempo de vida do catalisador e da qualidade do produto

G. Desativação Catalítica

A desativação catalítica pode ser dividida em 6 mecanismos, os quais estão explicados sucintamente na Tabela G.1.

Tabela G.1: Diferentes tipos de desativação catalítica [34].

Mecanismo	Tipo	Descrição
Envenenamento	Químico	Forte adsorção química nos centros ativos de outras espécies químicas, impossibilitando a reação catalítica.
Degradação térmica	Térmico	Perda de fase ativa/suporte devido à indução térmica, perdendo-se área superficial para a ocorrência da reação.
Formação de Vapor	Químico	Reação de um gás com a fase ativa, formando componentes voláteis (diminuição dos centros ativos).
Coqueificação	Mecânico	Deposição de espécies da fase fluida na área superficial e poros do catalisador.
Reações vapor/sólido-sólido	Químico	Reações que formam fases inativas (diminuição dos centros ativos).
Atrito	Mecânico	Perda de fase ativa/suporte por desgaste mecânico (choque com reator, choque entre partículas, etc).

De seguida compara-se a utilização de catalisadores na hidrogenação do MNB em fase gasosa e em fase líquida [61]:

- **Hidrogenação em fase gasosa:** nesta reação e nestas condições existe formação de coque. O diâmetro médio das partículas de catalisador tem de garantir uma perda de carga reduzida (em reator de leito fixo), o que contribui, por sua vez, para a diminuição da área total da superfície do catalisador e faz aumentar as resistências internas à transferência de massa.
- **Hidrogenação em fase líquida:** a separação do catalisador da fase líquida e a distribuição homogénea deste em solução constituem os principais problemas operacionais [62]. O diâmetro reduzido das partículas, tipicamente inferiores a 50 μm , associado aos problemas de decantação e de desgaste mecânico provocado pelo atrito complica a separação do efluente reacional.

H. Procedimento Aplicado nos Ensaios Catalíticos [2]

Antes da realização dos testes laboratoriais é necessário seguir um procedimento bastante pormenorizado de forma a normalizar todas os testes e considerar os resultados fidedignos e comparáveis. O procedimento foi o seguinte:

1. Com o reator aberto, colocar o catalisador previamente pesado e a quantidade necessária de ANL já definida;
2. Fechar o reator e proceder à sua inertização, utilizando uma corrente de N_2 , pressurizando e despressurizando o reator, limpando todo o céu gasoso de O_2 ;
3. Misturar em recipientes as quantidades desejadas de ANL e MNB quando o teste laboratorial é em contínuo;
4. Fazer a ligação da mistura (ou apenas de MNB) à bomba e ferrar com ajuda de uma seringa se for necessário;
5. Ligar o aquecimento no painel de controlo e definir o *setpoint*;
6. Ligar a agitação até às rotações definidas. A regulação fina da velocidade de agitação é feita através de um regulador de pressão. Inicialmente é regulada a agitação para valores perto das 200 - 300 rpm e só depois de se atingir uma temperatura perto da de trabalho é que se aumenta a agitação para o valor desejado;
7. Quando se atingir uma temperatura próxima da temperatura a que se vai realizar o teste laboratorial ligar o sistema de arrefecimento. Aumentar o caudal de água de refrigeração para o máximo na primeira válvula, regulando posteriormente o caudal a jusante do reator, mantendo uma pressão de água no interior do circuito para que não exista vaporização;
8. Se o ensaio for realizado em contínuo alimentar o reator continuamente com H_2 e com a corrente de alimentação formada por ANL e MNB, controlando o caudal de saída com um reservatório externo. Se o ensaio for realizado em *batch*, pressurizar o balão de pressurização com H_2 e com a quantidade de MNB definida. A alimentação, neste caso, é realizada com o reator despressurizado de forma a transportar todo o MNB que está no balão de pressurização;
9. Recolher periodicamente amostras do reator de modo a se poder analisar os subprodutos formados;
10. Após se atingir um ponto em que não há nenhum consumo de H_2 , alimentar o reator com ANL pura durante um tempo e meio de residência;
11. Diminuir a velocidade de agitação até cerca de 200 rpm;
12. Após o reator ter arrefecido por completo (temperatura semelhante à ambiente) desligar a agitação;
13. Cortar o caudal de refrigeração e inertizar o céu gasoso com N_2 .

I. Balanço de Massa

O balanço de massa a um componente (MNB) que não é continuamente alimentado, nem retirado de um reator agitado semi-contínuo, pode ser descrito pela Equação I.1. Como não existem entradas e saídas nos ensaios *batch* de MNB, a variação da concentração de MNB deve-se apenas à reação química.

$$\frac{dm_{\text{MNB}}}{dt} = (-r_{\text{MNB}}) \times W_{\text{cat}} \quad (\text{Equação I.1})$$

Na Equação I.1, $\frac{dm_{\text{MNB}}}{dt}$ é a variação da massa de MNB com o tempo ($\text{g} \cdot \text{min}^{-1}$), $(-r_{\text{MNB}})$ é a velocidade de reação do MNB ($\text{g}_{\text{MNB}} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$) e W_{cat} é a massa de catalisador (g).

Considerando $n_{\text{MNB}} = C_{\text{MNB}} \times V_{\text{mist}}$, em que C_{MNB} , é a concentração de MNB dentro do reator ($\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$), V_{mist} é o volume da mistura reacional (mL), que se mantém constante, pode-se dizer que:

$$V_{\text{mist}} \times \frac{dC_{\text{MNB}}}{dt} = (-r_{\text{MNB}}) \times W_{\text{cat}} \quad (\text{Equação I.2})$$

$$(-r_{\text{MNB}}) = \frac{dC_{\text{MNB}}}{dt} \times \frac{V_{\text{mist}}}{W_{\text{cat}}} \quad (\text{Equação I.3})$$

J. Padrões para a Calibração com Padrão Externo

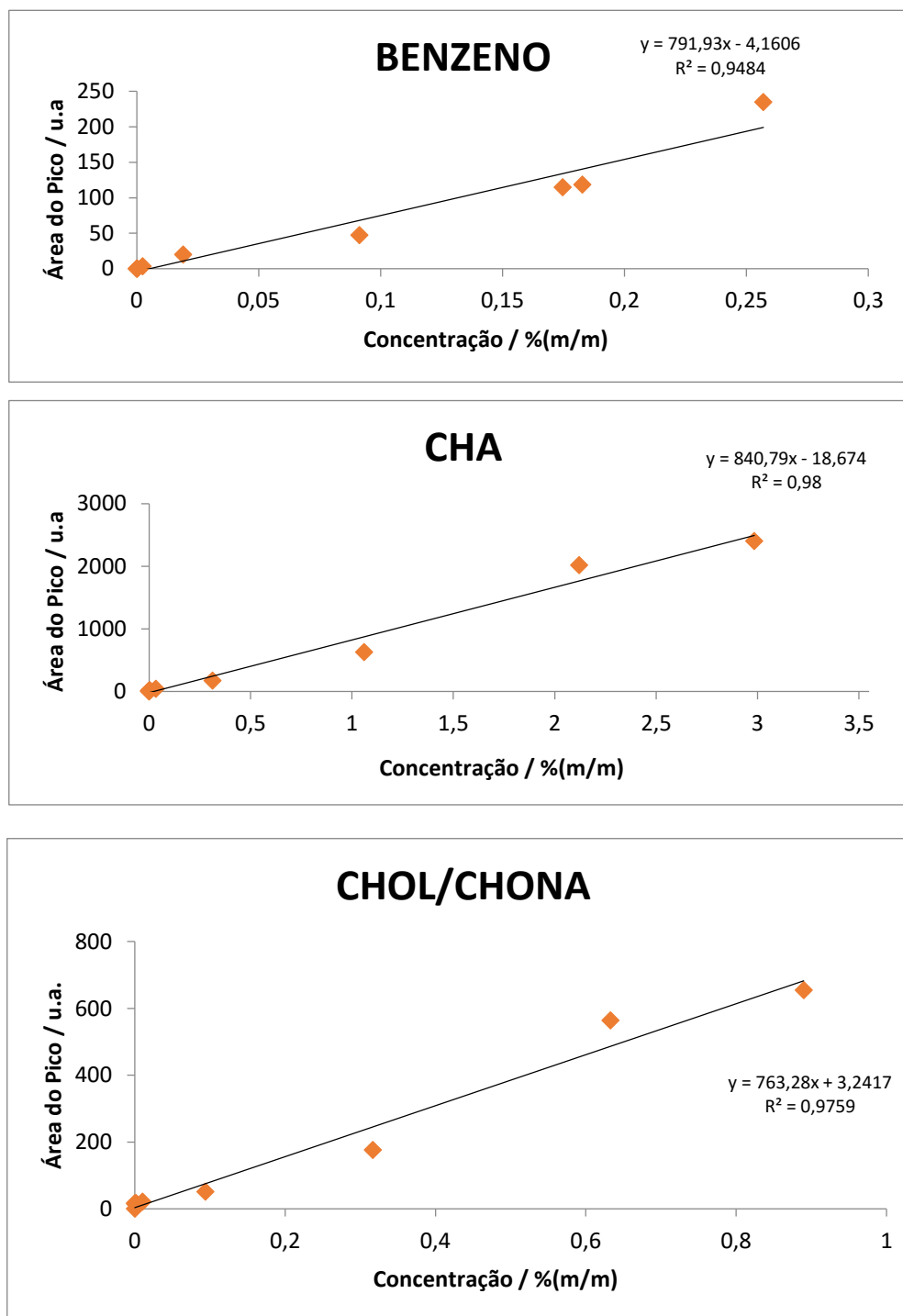
Tabela J.1: Concentrações utilizadas nos padrões de calibração.

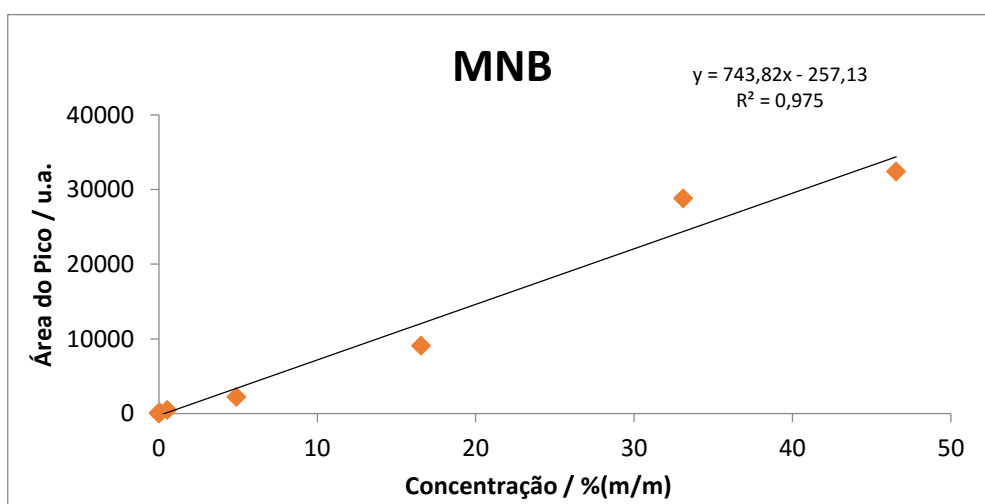
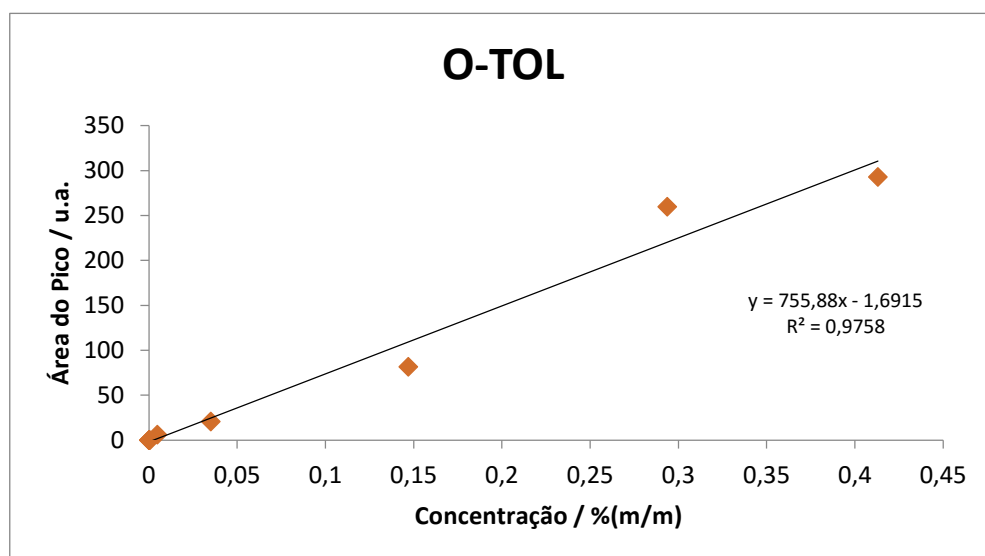
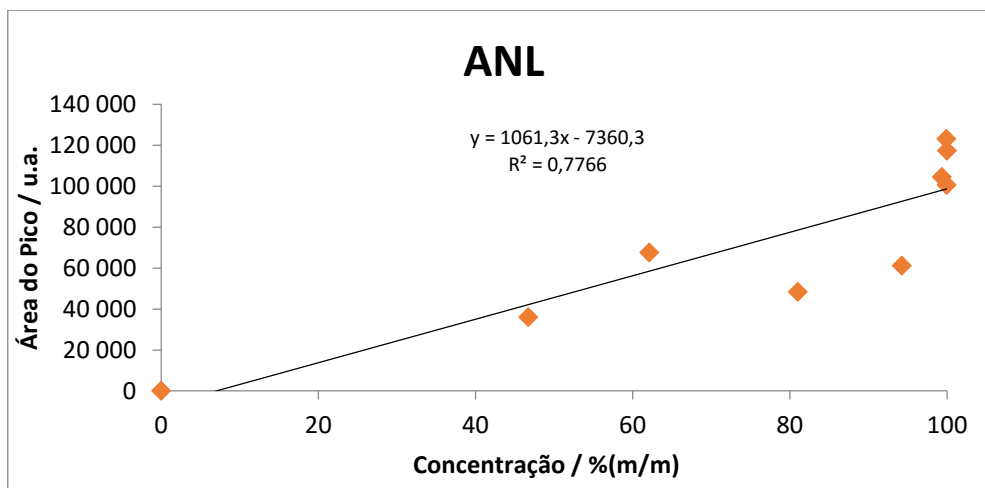
Composto:		MNB	ANL	CHA	CHOL	O-TOL	DICHA	CHANIL	BZ
Concentrações:									
P1	ppm	$4,66 \times 10^6$	$4,67 \times 10^6$	$2,98 \times 10^4$	$8,90 \times 10^3$	$4,13 \times 10^3$	$3,33 \times 10^3$	$1,85 \times 10^4$	$2,57 \times 10^3$
	%(m/m)	46,6	46,7	2,98	0,890	0,410	0,330	1,85	0,260
P1.1	ppm	$3,31 \times 10^5$	$6,21 \times 10^5$	$2,12 \times 10^4$	$6,33 \times 10^3$	$2,94 \times 10^3$	$2,37 \times 10^3$	$1,32 \times 10^4$	$1,83 \times 10^3$
	%(m/m)	33,1	62,1	2,12	0,630	0,290	0,240	1,32	0,180
P1.2	ppm	$1,66 \times 10^5$	$8,10 \times 10^5$	$1,06 \times 10^4$	$3,17 \times 10^3$	$1,47 \times 10^3$	$1,18 \times 10^3$	$6,59 \times 10^3$	914
	%(m/m)	16,6	81,1	1,06	0,320	0,150	0,118	0,660	0,0900
P2	ppm	$4,89 \times 10^4$	$9,43 \times 10^5$	$3,13 \times 10^3$	935	434	350	$1,95 \times 10^3$	$1,74 \times 10^3$
	%(m/m)	4,89	94,3	0,310	0,0900	0,0300	0,0300	0,190	0,170
P3	ppm	$5,36 \times 10^3$	$9,95 \times 10^5$	343	102	47,5	38,3	213	191
	%(m/m)	0,536	99,4	$3,00 \times 10^{-2}$	$1,00 \times 10^{-2}$	$5,00 \times 10^{-3}$	$4,00 \times 10^{-3}$	$2,00 \times 10^{-2}$	$2,00 \times 10^{-2}$
P4	ppm	677	$9,99 \times 10^5$	43,4	12,9	6,00	4,84	26,9	24,1
	%(m/m)	0,068	99,9	$4,00 \times 10^{-3}$	$1,00 \times 10^{-3}$	$6,00 \times 10^{-4}$	$4,84 \times 10^{-4}$	$3,00 \times 10^{-3}$	$2,00 \times 10^{-3}$
P5	ppm	94,56	$9,99 \times 10^5$	6,06	1,81	0,840	0,680	3,76	3,37
	%(m/m)	$9,00 \times 10^{-3}$	99,9	$6,06 \times 10^{-4}$	$1,81 \times 10^{-4}$	$8,39 \times 10^{-5}$	$6,76 \times 10^{-4}$	$3,76 \times 10^{-4}$	$3,37 \times 10^{-4}$
P6	ppm	14,7	$9,99 \times 10^5$	0,940	0,280	0,130	0,100	0,580	0,520
	%(m/m)	$1,00 \times 10^{-3}$	99,9	$9,40 \times 10^{-5}$	$2,81 \times 10^{-5}$	$1,30 \times 10^{-5}$	$1,05 \times 10^{-5}$	$5,84 \times 10^{-5}$	$5,23 \times 10^{-5}$

O Padrão P1.1 e o Padrão P1.2 são destacados porque foram diluídos da solução mãe de diferente forma. Enquanto os restantes padrões utilizam 1 g da solução anterior e 9 g de ANL, estes dois padrões utilizam 1 g da solução anterior e 1 g de ANL. Este procedimento foi realizado de forma a abranger uma maior gama de concentrações dos componentes, sendo possível notar que os pontos a concentrações mais elevadas seguem uma tendência linear um pouco diferente dos pontos a concentrações baixas.

K. Retas de Calibração para a GC-FID

Apresentam-se as retas de calibração efetuadas para este trabalho na Figura K.1.





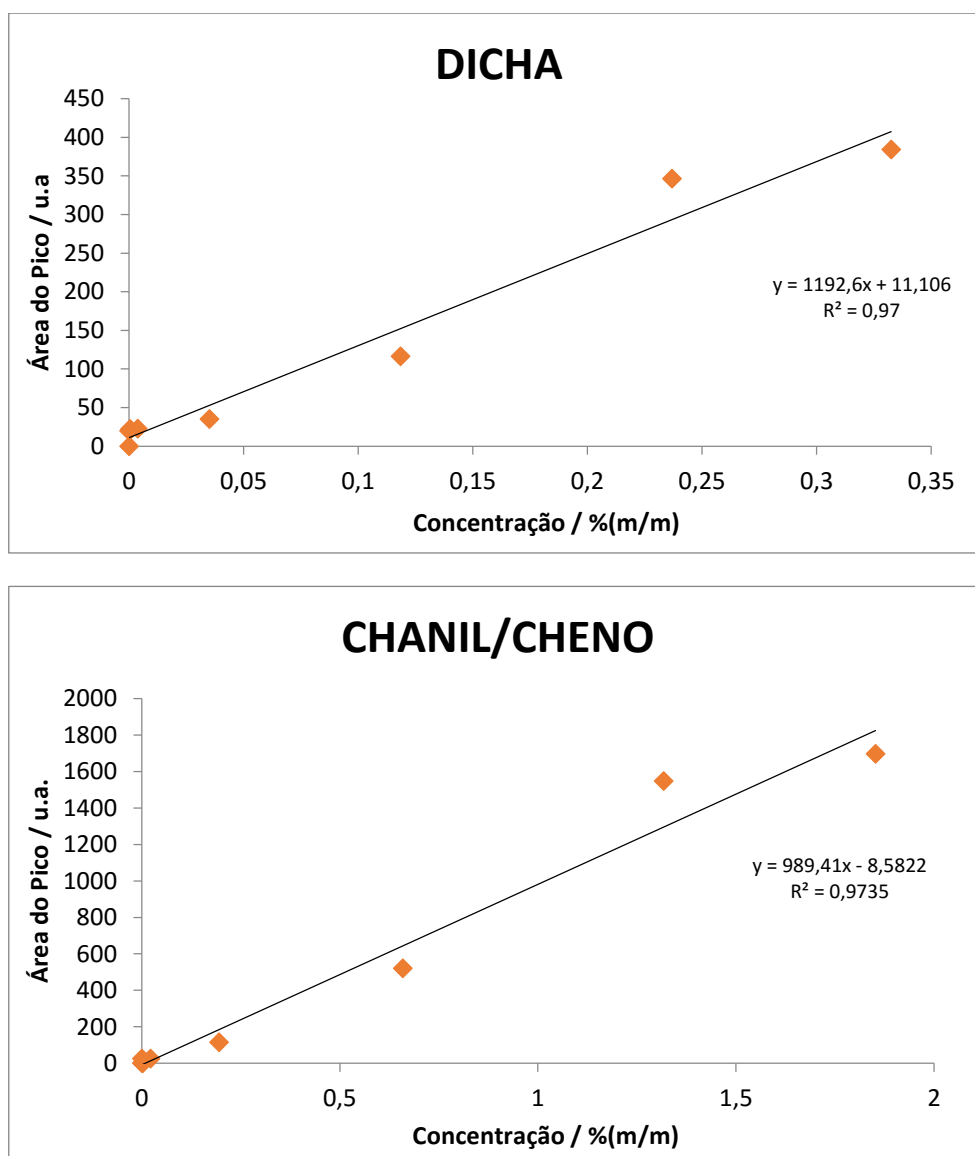


Figura K. 1: Retas de calibração para análise GC-FID.

L. Validação da Técnica de Pesagem

A centrifugação utilizada anteriormente para a determinação da massa de amostra consistia um problema nos testes laboratoriais, existindo muitos erros na medição da altura de catalisador dentro da mistura reacional. Desta forma seguiu-se o seguinte método:

1. A amostra (com a mistura reacional) é centrifugada, retirando de seguida o líquido (anteriormente a este procedimento é necessário que a mistura reacional repouse durante 4 horas);
2. Um balão de 100 mL é aferido com ANL e pesado de seguida (A);
3. No mesmo balão é colocado o catalisador sendo o balão novamente aferido ao mesmo volume e pesado (B).

Se tomarmos as seguintes designações e considerando que a ANL utilizada é praticamente pura:

Em A:

M_{ANL} - massa de ANL (medido em g)

V_{ANL} - volume de ANL (100 mL)

Em B:

$M: (M_{ANL}^{\circ} + M_{cat})$ - massa total (ANL e catalisador - medido)

$V: (V_{ANL}^{\circ} + V_{cat})$ - volume total (ANL e catalisador - 100 mL)

Como:

$$(1) \quad V_{ANL} = V_{cat} + V_{ANL}^{\circ} \text{ e } \rho_{cat} = \frac{M_{cat}}{V_{cat}}, \rho_{ANL} = \frac{M_{ANL}}{V_{ANL}} = \frac{M_{ANL}^{\circ}}{V_{ANL}^{\circ}}$$

Temos:

$$(2) \quad \frac{M_{cat}}{\rho_{cat}} = \frac{M_{ANL}}{\rho_{ANL}} - \frac{M_{ANL}^{\circ}}{\rho_{ANL}}$$

$$M_{cat} = \rho_{cat} \times \left(\frac{M_{ANL}}{\rho_{ANL}} - \frac{M_{ANL}^{\circ}}{\rho_{ANL}} \right)$$

$$M_{cat} = \rho_{cat} \times \left(\frac{M_{ANL} - M_{ANL}^{\circ}}{\rho_{ANL}} \right)$$

$$M_{cat} = \frac{\rho_{cat}}{\rho_{ANL}} \times (M_{ANL} - M_{ANL}^{\circ}); \Delta = (M_{cat} + M_{ANL}^{\circ}) - M_{ANL}$$

$$M_{cat} = -\frac{\rho_{cat} \times \Delta}{\rho_{ANL}} + \frac{\rho_{cat} \times M_{cat}}{\rho_{ANL}}$$

$$M_{\text{cat}} \left(\frac{\rho_{\text{cat}}}{\rho_{\text{ANL}}} - 1 \right) = \frac{\rho_{\text{cat}} \times \Delta}{\rho_{\text{ANL}}}$$

$$M_{\text{cat}} = - \frac{\rho_{\text{cat}} \times \Delta}{\rho_{\text{ANL}}} + \frac{\rho_{\text{cat}} \times M_{\text{cat}}}{\rho_{\text{ANL}}}$$

$$M_{\text{cat}} = \frac{\left(\frac{\rho_{\text{cat}}}{\rho_{\text{ANL}}} \right)}{\left(\frac{\rho_{\text{cat}}}{\rho_{\text{ANL}}} - 1 \right)} \times \Delta$$

$$M_{\text{cat}} = f_c \times \Delta$$

O fator corretivo f_c neste caso para uma massa volúmica de catalisador $5,00 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ é igual a 1,26, sabendo que a massa volúmica da ANL é de $1,02 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Na Tabela L.1, apresentam-se as massas teóricas utilizadas nos padrões.

Tabela L.1: Massas teóricas medidas dos padrões nos dois ensaios.

Massa	5 g		20 g		40 g		60 g	
Cat. (g)	5,03	5,01	20,02	20,02	40,02	40,01	60,01	60,01
Média Cat. (g)	5,02		20,02		40,01		60,01	

Na Tabela L.2 apresentam-se as massas medidas (A) e (B), e a massa de catalisador medido segundo o método em estudo. O ponto teórico (0,0) foi também considerando, forçando a reta de regressão linear a passar pela origem.

Tabela L.2: Massas empíricas medidas dos padrões nos dois ensaios.

Massa	5 g		20 g		40 g		60 g	
Balão+ANL (g)	151,17	151,02	151,04	151,16	151,00	150,93	150,95	151,03
Balão+ANL+Cat. (g)	154,75	154,70	165,59	165,50	180,35	180,36	194,89	194,90
Δ (g)	3,59	3,69	14,55	14,35	29,35	29,42	43,95	43,87
Cat. (g)	4,51	4,63	18,28	18,02	36,87	36,96	55,21	55,12
Média Cat. (g)	4,57		18,15		36,92		55,16	

Nesta validação mediu-se várias massas de catalisadores (padrões) e comparou-se com a massa média medida pela nova técnica (Figura L.1).

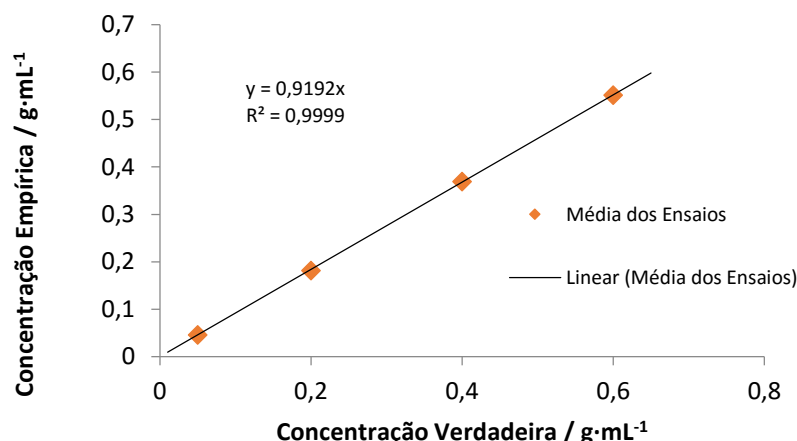


Figura L.1: Resultados obtidos para a validação do método de pesagem de catalisador industrial.

As pequenas diferenças que se constatarem entre a concentração verdadeira e empírica ocorrem devido à perda de massa de catalisador no transporte deste durante todo o procedimento e à retenção no funil. Tendo em conta estes fatores, e sabendo que a regressão linear tem aproximadamente declive unitário e fator de linearidade de 0,9999 é possível validar o método.

Nas Figuras L.2 e L.3 apresenta-se a relação das concentrações medidas nos padrões e das concentrações calculadas pelo método empíricos nos dois ensaios. Na Figura L.4 é apresentado o erro médio relativo para cada padrão.

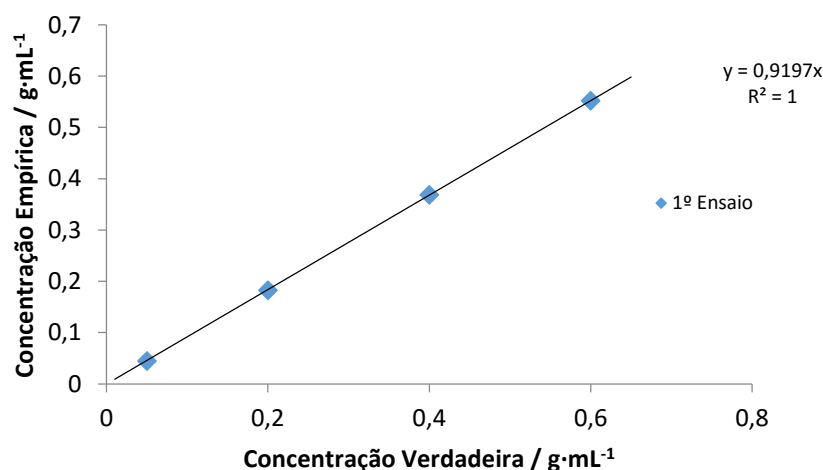


Figura L.2: Resultados obtidos para a validação do método de pesagem de catalisador industrial - 1º ensaio.

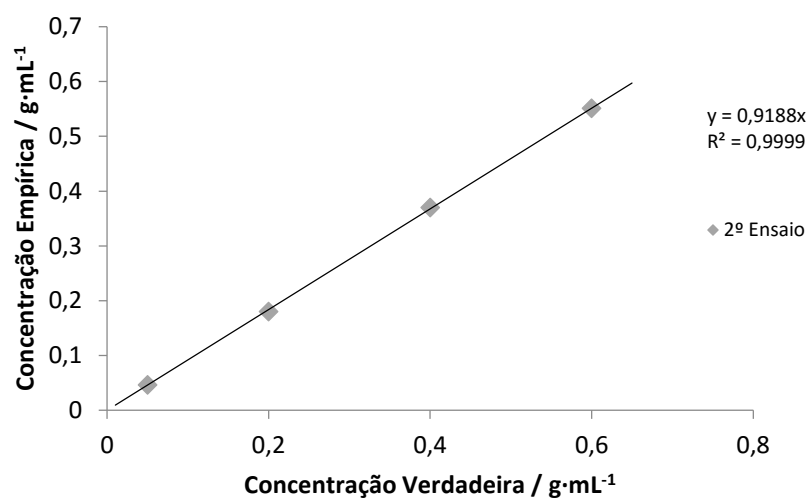


Figura L.3: Resultados obtidos para a validação do método de pesagem de catalisador industrial - 2º ensaio.

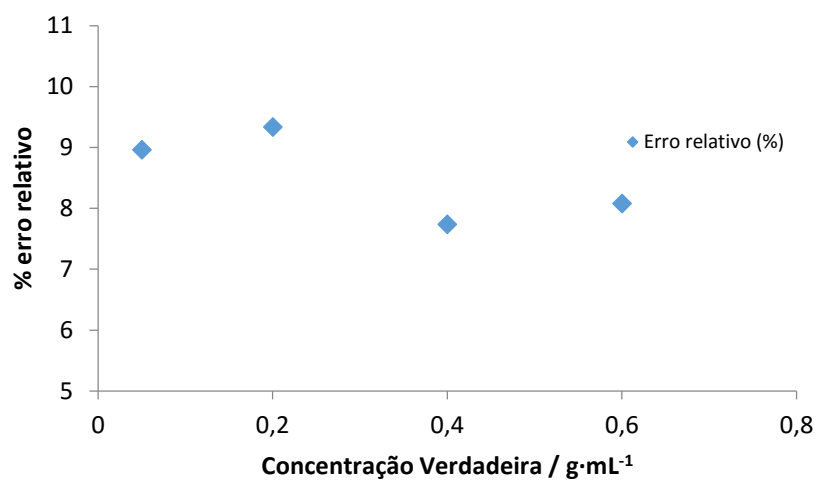


Figura L.4: Erros médios das medições realizadas.

M. Área BET

A equação de BET, na sua forma linear, está apresentada na Equação M.1.

$$\frac{\frac{p}{p_0}}{n^a \left(1 - \frac{p}{p_0}\right)} = \frac{1}{n_m^a c} + \frac{c - 1}{n_m^a c} \frac{p}{p_0} \quad (\text{Equação M.1})$$

Onde, p é a pressão total, p_0 é a pressão parcial do gás que é adsorvido, n^a é a quantidade adsorvida, n_m^a é quantidade de adsorvido necessária para cobrir a superfície de uma monocamada e c é igual a $\exp(E_1 - E_L/RT)$, em que E_1 é o calor de adsorção da primeira camada e E_L o calor de condensação.

Para se calcular a área específica do catalisador pelo método BET é necessário obter a capacidade da monocamada, n_m^a , e de seguida aplicar a Equação M.2.

$$S_{\text{BET}} = n_m^a N_A a_m \quad (\text{Equação M.2})$$

Onde N_A é o número de Avogadro e a_m a área ocupada por uma molécula de adsorvido. Esta última variável pode ser calculada a partir da massa volúmica do adsorvido no estado líquido e da massa molar M_m (Equação M.3).

$$a_m = 1,091 \left(\frac{M_m}{\rho^l N_A} \right)^{2/3} \quad (\text{Equação M.3})$$

N. Cálculo do Consumo de MNB

Para se obter a concentração e conversão de MNB no interior do reator é necessário aplicar a Equação N.1, admitindo o consumo total de H_2 na reação principal de hidrogenação. Pela estequiometria apresentada no capítulo 1 é possível constatar que 1 mol de MNB (123,06 g) reage com 3 mol de H_2 (6,06 g).

$$m_{MNB} = \frac{m_{H_2}(g/h)}{60 \text{ min}} \times \frac{123,06 \text{ g}_{MNB}}{6,06 \text{ g}_{H_2}} \quad (\text{Equação N.1})$$

O sistema de aquisição de dados da empresa regista o consumo instantâneo de H_2 em $g \cdot h^{-1}$, sendo por isso possível obter o consumo instantâneo de MNB ao longo de toda a reação. O consumo total de MNB é obtido integrando a curva Consumo de MNB vs. Tempo.

O. Consumo de MNB e Oscilação da Temperatura

1. Reator B

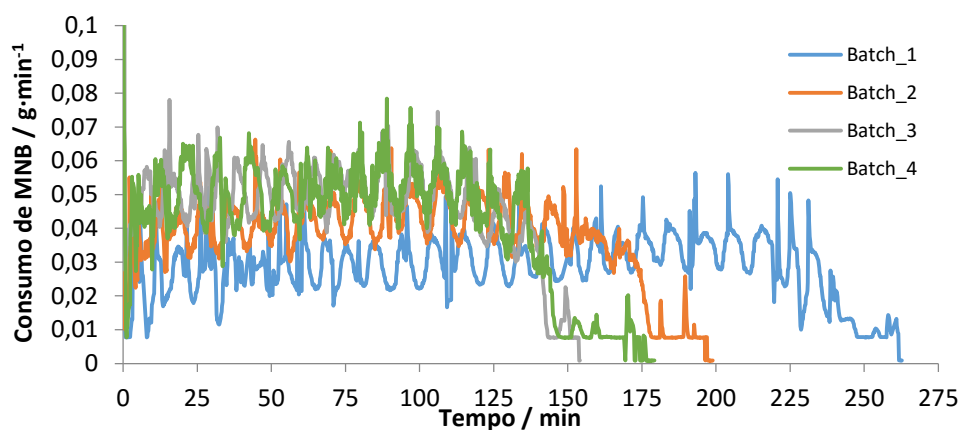


Figura O.1: Consumo de MNB em função do tempo dos ensaios catalíticos em *batch* da amostra do reator B⁸.

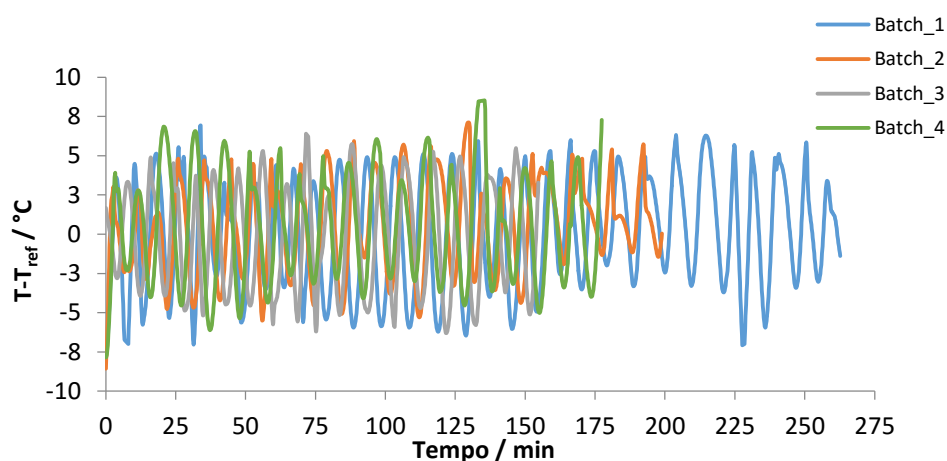


Figura O.2: Oscilação da temperatura no reator laboratorial durante os ensaios catalíticos em *batch* da amostra do reator B⁸.

⁸ Valores multiplicados por uma constante por motivos de confidencialidade

2. Reator C

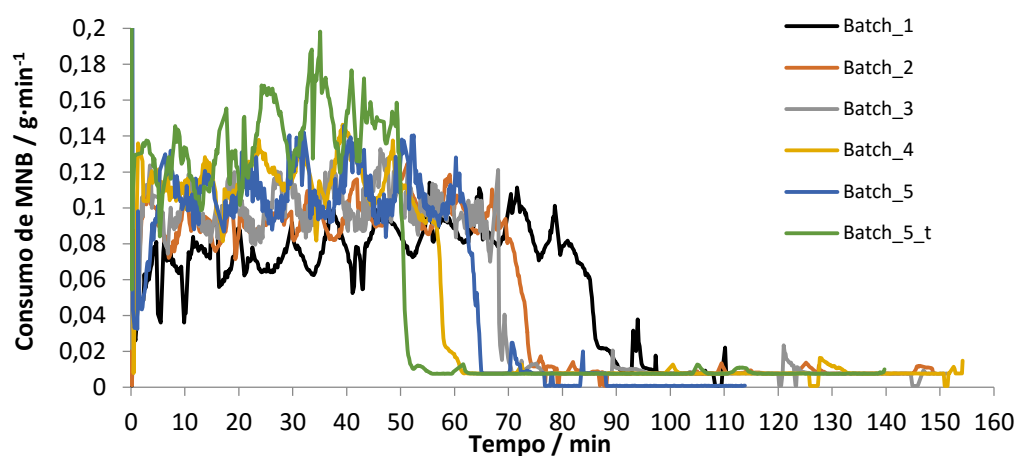


Figura O.3: Consumo de MNB em função do tempo dos ensaios catalíticos em *batch* da amostra do reator C⁹.

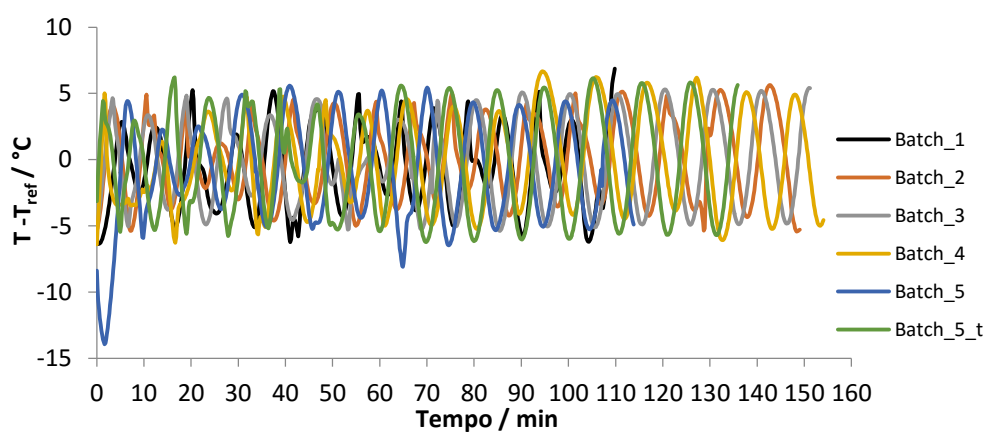
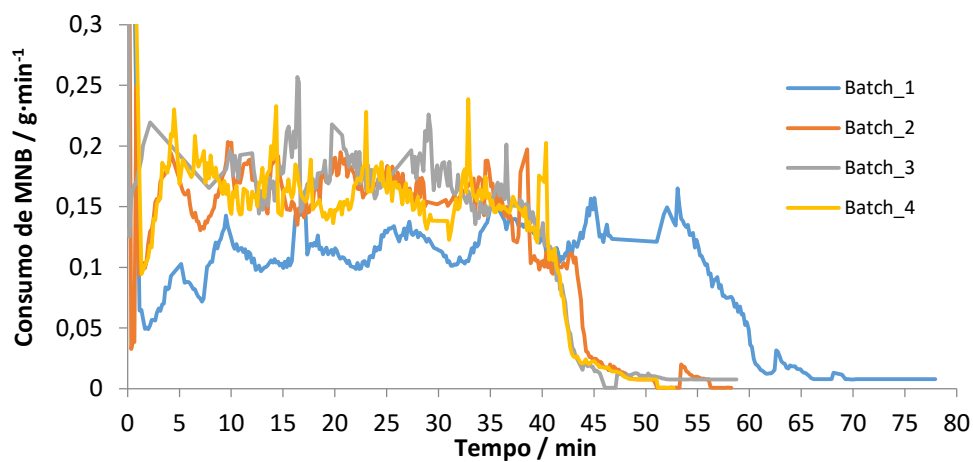
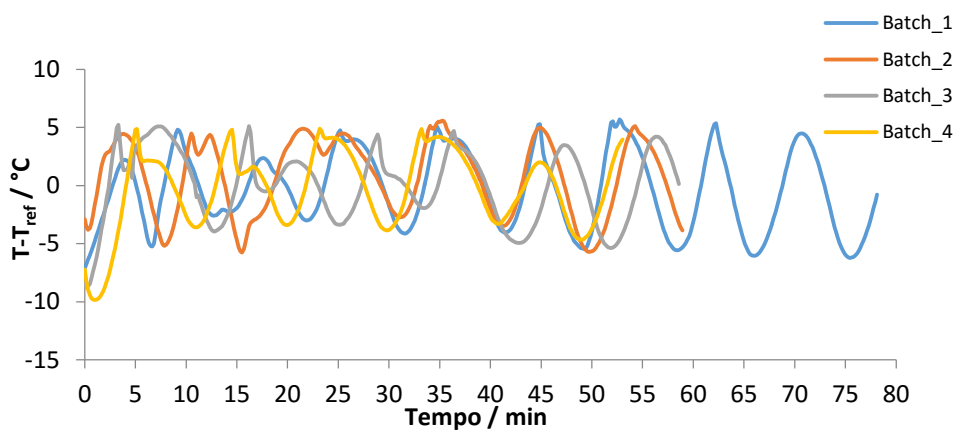


Figura O.4: Oscilação da temperatura no reator laboratorial durante os ensaios catalíticos em *batch* da amostra do reator C⁹.

⁹ Valores multiplicados por uma constante por motivos de confidencialidade

3. Reator DFigura O.5: Consumo de MNB em função do tempo dos ensaios catalíticos em *batch* da amostra do reator D¹⁰.Figura O.6: Oscilação da temperatura no reator laboratorial durante os ensaios catalíticos em *batch* da amostra do reator D¹⁰.¹⁰ Valores multiplicados por uma constante por motivos de confidencialidade

P. Velocidade de Reação

Devido às diferenças pontuais significativas de atividades catalíticas demonstradas em ensaios catalíticos da mesma amostra, foi necessário calcular a velocidade de reação, de forma a tentar confirmar que esta diferença foi provocada pela diferença de volume reacional dentro do reator que influencia o consumo de MNB.

O cálculo da velocidade de reação de consumo de MNB para cada ensaio laboratorial foi efetuado seguinte a Equação P.1, sendo necessário o declive da reta que relaciona a concentração mássica de MNB com o tempo, a massa de catalisador e o volume reacional.

$$(-r_{\text{MNB}}) = \frac{dC_{\text{MNB}}}{dt} \times \frac{V_{\text{mist}}}{W_{\text{cat}}} \quad (\text{Equação P.1})$$

Com esta análise foi possível constatar que as velocidades de reação são diferentes nos casos em estudo (*Batch_3* da amostra do reator A e *Batch_5_t* da amostra do reator C), levantando dúvidas sobre a influência do volume reacional no consumo de MNB nos ensaios em *batch*.

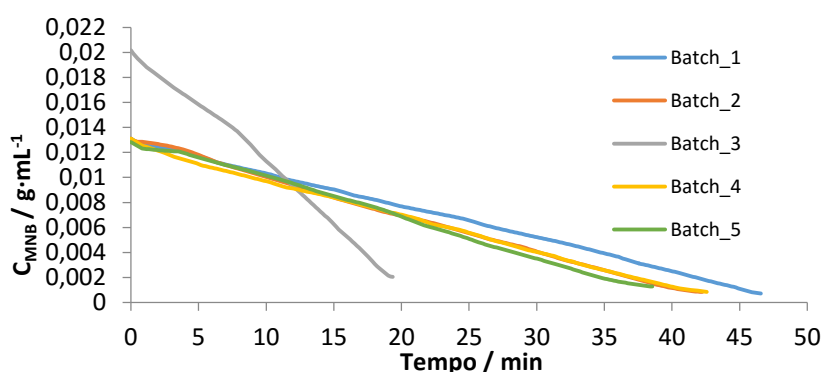


Figura P.1: Concentração mássica de MNB em função do tempo dos ensaios catalíticos em *batch* da amostra do reator A¹¹.

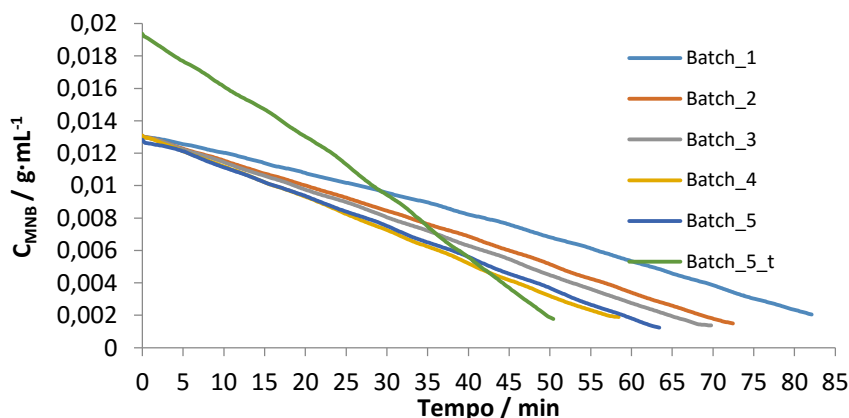


Figura P.2: Concentração mássica de MNB em função do tempo dos ensaios catalíticos em *batch* da amostra do reator C¹¹.

¹¹ Valores multiplicados por uma constante por motivos de confidencialidade

São apresentadas na Tabela P.1, as informações mais relevantes desta análise para as amostras já referidas.

Tabela P.1: Velocidades de reação dos ensaios laboratoriais em *batch* das amostras dos reatores A e C¹².

	Reator A (AM 1618)	Reator C (AM 1649)
Massa (g)	30,75	24,30
Volume reacional 1 (mL)	586	586
Volume reacional 2 (mL)	365	396
Velocidade reação ($\text{g}_{\text{MNB}} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)		
<i>Declive 1</i>	$2,60 \times 10^{-4}$	$1,36 \times 10^{-4}$
$(r_{\text{MNB}}^{\text{Batch}_1})$	$4,96 \times 10^{-3}$	$3,28 \times 10^{-3}$
<i>Declive 2</i>	$3,00 \times 10^{-4}$	$1,62 \times 10^{-4}$
$(r_{\text{MNB}}^{\text{Batch}_2})$	$5,72 \times 10^{-3}$	$3,90 \times 10^{-3}$
<i>Declive 3</i>	$9,54 \times 10^{-4}$	$1,73 \times 10^{-4}$
$(r_{\text{MNB}}^{\text{Batch}_3})$	$1,13 \times 10^{-2}$	$4,17 \times 10^{-3}$
<i>Declive 4</i>	$2,83 \times 10^{-4}$	$1,98 \times 10^{-4}$
$(r_{\text{MNB}}^{\text{Batch}_4})$	$5,40 \times 10^{-3}$	$4,78 \times 10^{-3}$
<i>Declive 5</i>	$3,20 \times 10^{-4}$	$1,87 \times 10^{-4}$
$(r_{\text{MNB}}^{\text{Batch}_5})$	$6,10 \times 10^{-3}$	$4,51 \times 10^{-3}$
<i>Declive 5_t</i>	-	$3,53 \times 10^{-4}$
$(r_{\text{MNB}}^{\text{Batch}_5_t})$	-	$5,76 \times 10^{-3}$

O “Volume Reacional 2” é utilizado no cálculo da velocidade de reação no *Batch_3* da amostra do reator A e no *Batch_5_t* da amostra do reator C, ensaios já mencionados como distintos no volume reacional dos restantes da mesma série.

Devido a estes resultados, foi realizado uma análise à influência do volume da mistura reacional dentro do reator laboratorial.

¹² Valores multiplicados por uma constante por motivos de confidencialidade

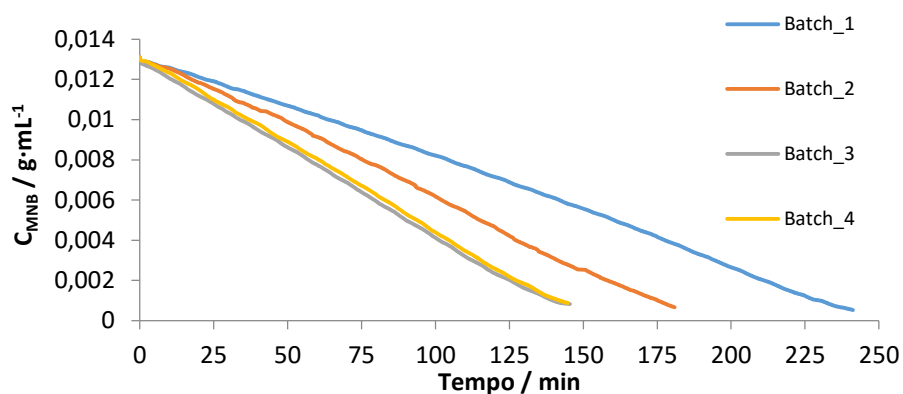


Figura P.3: Concentração mássica de MNB em função do tempo dos ensaios catalíticos em *batch* da amostra do reator B¹³.

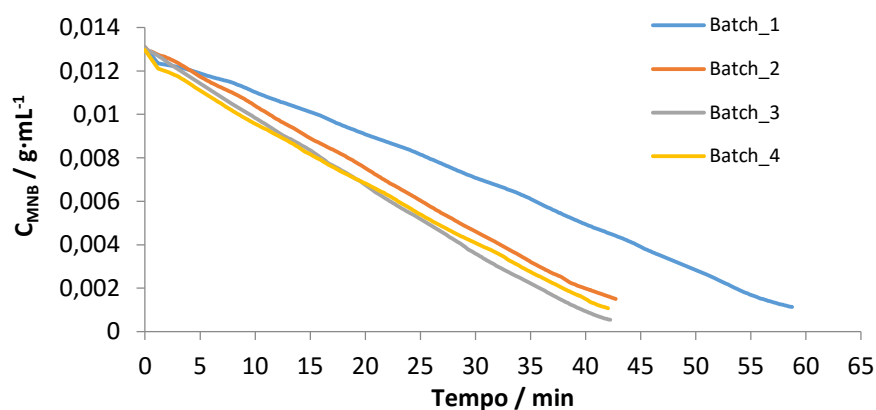


Figura P.4: Concentração mássica de MNB em função do tempo dos ensaios catalíticos em *batch* da amostra do reator D¹³.

Tabela P.2: Velocidades de reação dos ensaios catalíticos em *batch* das amostras dos reatores B e D¹³.

	Reator B (AM 1641)	Reator D (AM 1659)
Massa (g)	30,69	28,21
Volume reacional 1 (mL)	586	586
Velocidade reação ($\text{g}_{\text{MNB}} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)		
<i>Declive 1</i> ($r_{\text{MNB}}^{\text{Batch}_1}$)	$5,30 \times 10^{-5}$ $1,01 \times 10^{-3}$	$2,03 \times 10^{-4}$ $4,22 \times 10^{-3}$
<i>Declive 2</i> ($r_{\text{MNB}}^{\text{Batch}_2}$)	$7,10 \times 10^{-5}$ $1,36 \times 10^{-3}$	$2,81 \times 10^{-4}$ $5,84 \times 10^{-3}$
<i>Declive 3</i> ($r_{\text{MNB}}^{\text{Batch}_3}$)	$8,70 \times 10^{-5}$ $1,66 \times 10^{-3}$	$3,02 \times 10^{-4}$ $6,28 \times 10^{-3}$
<i>Declive 4</i> ($r_{\text{MNB}}^{\text{Batch}_4}$)	$8,70 \times 10^{-5}$ $1,66 \times 10^{-3}$	$2,75 \times 10^{-4}$ $5,72 \times 10^{-3}$

¹³ Valores multiplicados por uma constante por motivos de confidencialidade

Q. Velocidade de Reação VS. Volume Mistura Reacional

Devido a dois ensaios realizados no estudo da atividade catalítica de amostras de catalisador industrial terem sido feitos com concentrações de MNB distintas - devido à variação de volume inicial de ANL dentro do reator (*Batch_3* da amostra do reator A e *Batch_5_t* da amostra do reator C) dos restantes e terem apresentado diferentes velocidades de consumo de MNB, realizou-se uma análise do efeito do volume da mistura reacional com a amostra retirada do reator D. Na Tabela Q.1 encontram-se os resultados da velocidade de reação dos testes realizados. No fim deste anexo pode-se visualizar o gráfico da concentração em função do tempo para todos os ensaios desta análise.

Tabela Q.1: Velocidades de reação dos ensaios catalíticos em *batch* com amostra do reator D¹⁴.

Reator D (AM 1659)			
Massa (g)		28,21	
Volume reacional 1 (mL)	586	Volume reacional 2 (mL)	913
Volume reacional 3 (mL)	406	Volume reacional 4 (mL)	306
Velocidade reação ($\text{g}_{\text{MNB}} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)			
<i>Declive 1</i>	$2,75 \times 10^{-4}$	<i>Declive 2</i>	$1,00 \times 10^{-4}$
($r_{\text{MNB}}^{\text{Batch}_4}$)	$5,20 \times 10^{-3}$	($r_{\text{MNB}}^{\text{Batch}_{4.1}}$)	$2,91 \times 10^{-3}$
<i>Declive 3</i>	$3,00 \times 10^{-4}$	<i>Declive 4</i>	$1,27 \times 10^{-3}$
($r_{\text{MNB}}^{\text{Batch}_{4.2}}$)	$4,32 \times 10^{-3}$	($r_{\text{MNB}}^{\text{Batch}_{4.3}}$)	$1,38 \times 10^{-2}$
<i>Declive 5</i>	$6,30 \times 10^{-4}$		
($r_{\text{MNB}}^{\text{Batch}_{4.2_t}}$)	$9,08 \times 10^{-3}$		

O *Batch_4.2* foi realizado alguns dias após o *Batch_4.1*, podendo o catalisador ter sofrido desativação na presença da ANL. Para se constatar se o efeito dessa desativação e perda de catalisador foi significativo nos resultados, realizou-se no final outro ensaio com o mesmo nível da mistura reacional (*Batch_4.2_t*). Desta forma, é possível concluir que o *Batch_4.2* foi um ensaio que serviu de reativação do catalisador para os restantes testes laboratoriais.

De forma sucinta, pode-se dizer que o volume de mistura reacional faz com que existam limitações difusionais (desenvolvimento de perfis de concentrações nas diferentes fases), fazendo com que a velocidade da reação dependa da concentração de MNB, considerando que a lei cinética adotada anteriormente é cumprida [14].

¹⁴ Valores multiplicados por uma constante por motivos de confidencialidade

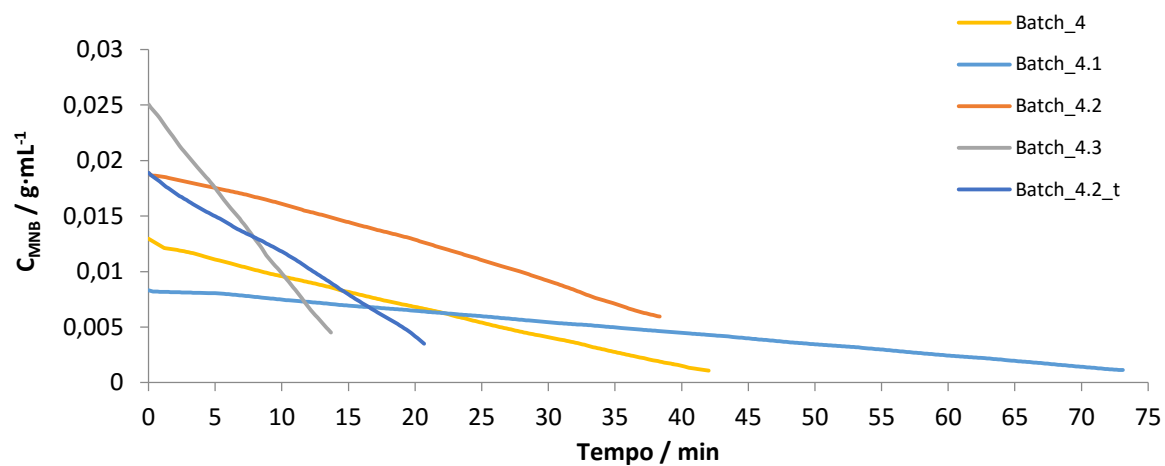


Figura Q.1: Concentração mássica de MNB em função do tempo no estudo da influência do volume reacional¹⁵.

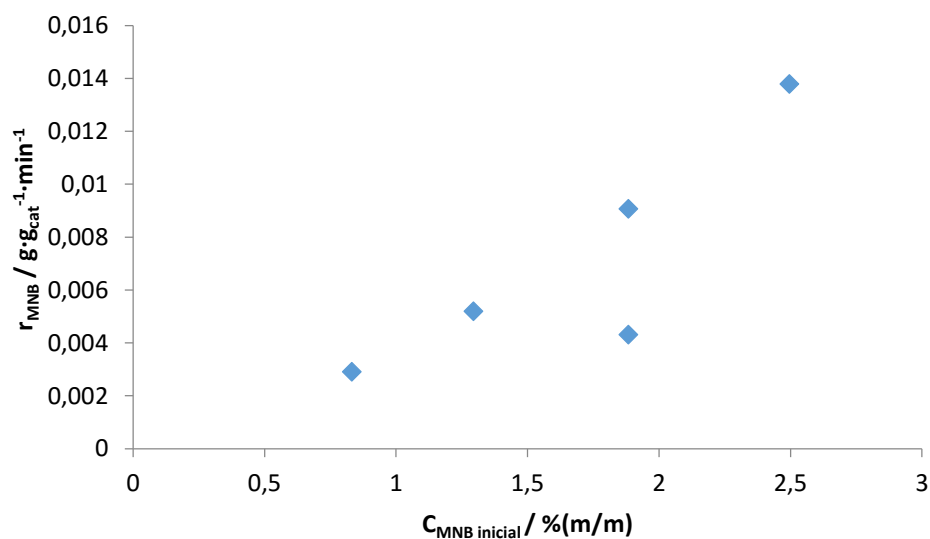


Figura Q.2: Relação entre a concentração inicial de MNB (%(m/m)) e velocidade de reação¹⁵.

¹⁵ Valores multiplicados por uma constante por motivos de confidencialidade

R. Diminuição do Consumo de MNB Vs. Atividade Catalítica

Foi estudado também uma possível relação entre a diminuição do consumo de MNB nos ensaios catalíticos com a atividade catalítica demonstrada pela amostra de catalisador industrial. A zona de descida de velocidade de reação para os ensaios da amostra do reator D está demonstrada na Figura R.1, estando na Figura R.2 a relação proposta.

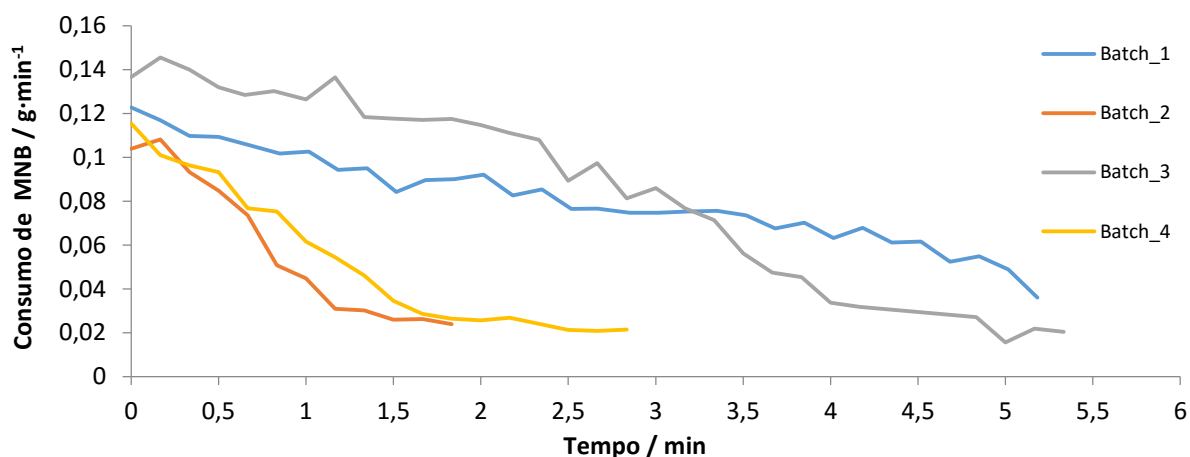


Figura R.1: Zona de descida da velocidade de reação dos ensaios catalíticos em *batch* da amostra do reator D¹⁶.

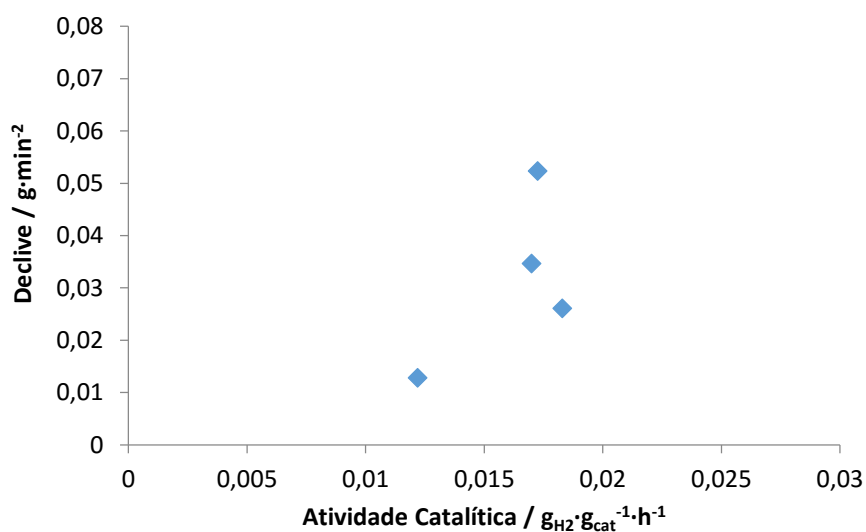


Figura R.2: Relação entre atividade catalítica e declive da descida de velocidades dos ensaios catalíticos em *batch* da amostra do reator D¹⁶.

Como é possível constatar, não existe qualquer tipo de relação entre os dois parâmetros na amostra do reator D. Nas restantes amostras existe uma tendência de aumentar o declive quando a atividade catalítica aumenta, mas não é possível tirar nenhuma

¹⁶ Valores multiplicados por uma constante por motivos de confidencialidade

conclusão assertiva sobre esta temática, sendo necessário um estudo mais intensivo e mais detalhado.

1. Reator A

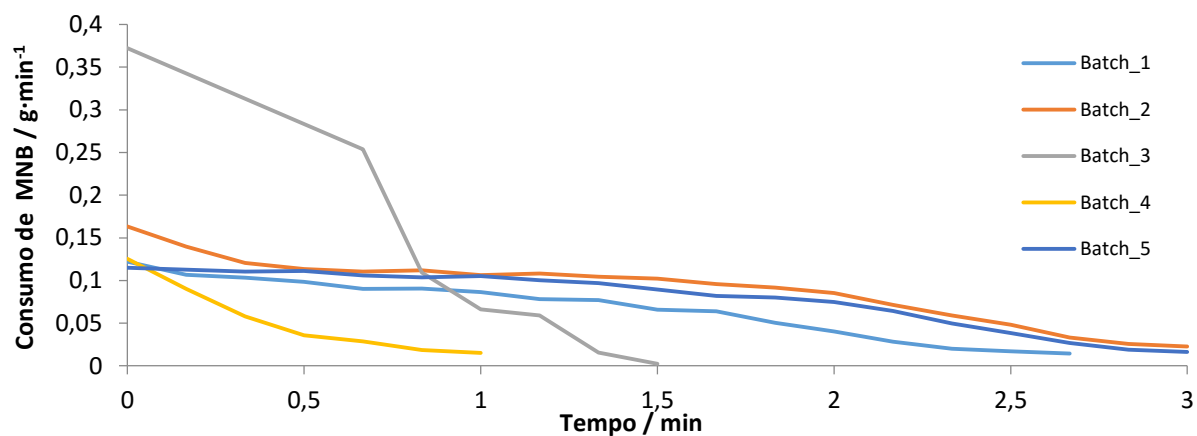


Figura R.3: Zona de descida da velocidade de reação dos ensaios catalíticos em *batch* da amostra do reator A¹⁷.

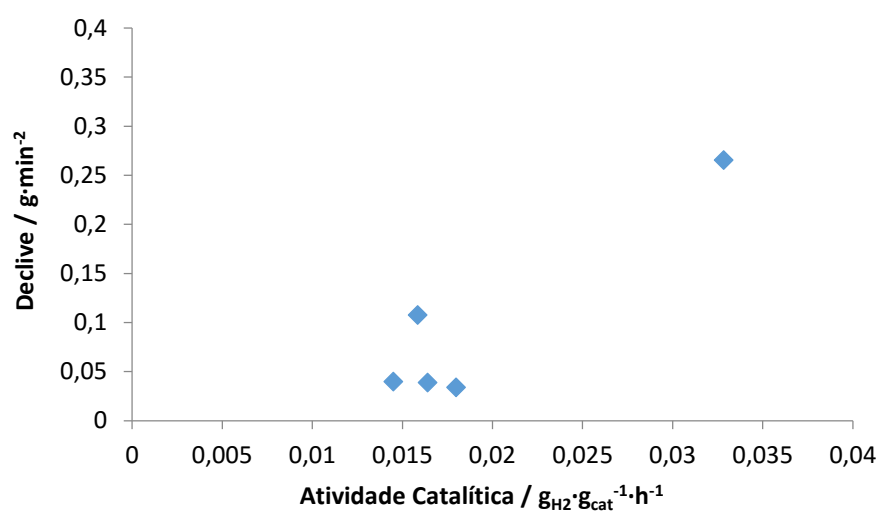


Figura R.4: Relação entre atividade catalítica e declive da descida de velocidades dos ensaios catalíticos em *batch* da amostra do reator A¹⁷.

¹⁷ Valores multiplicados por uma constante por motivos de confidencialidade

2. Reator B

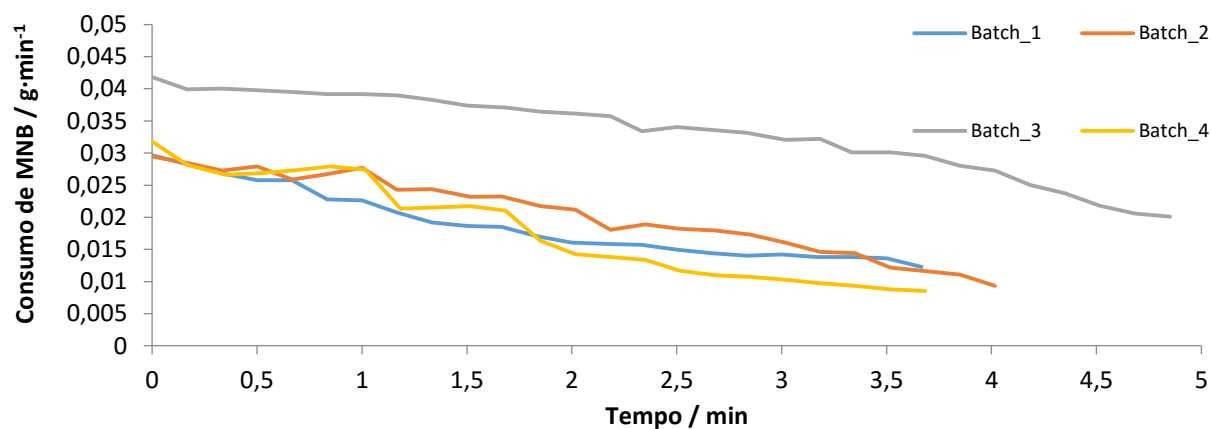


Figura R.5: Zona de descida da velocidade de reação dos ensaios catalíticos em *batch* da amostra do reator B¹⁸.

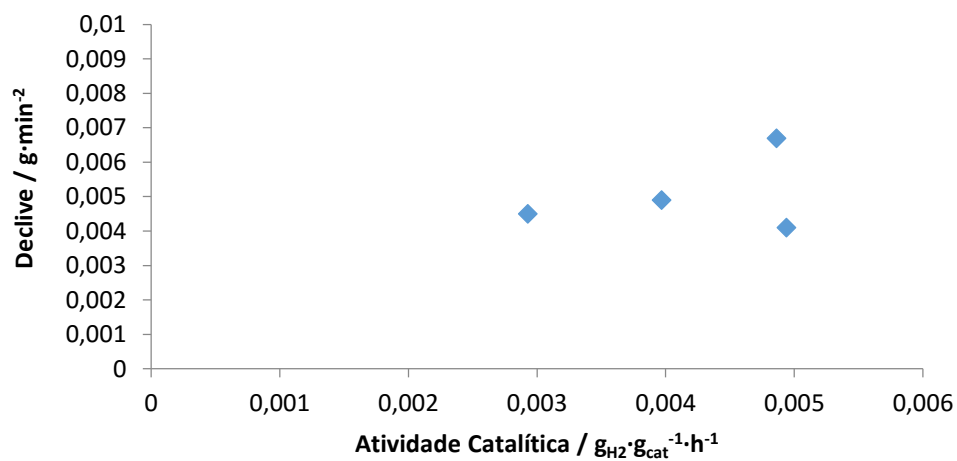


Figura R.6: Relação entre atividade catalítica e declive da descida de velocidades dos ensaios catalíticos em *batch* da amostra do reator B¹⁸.

¹⁸ Valores multiplicados por uma constante por motivos de confidencialidade

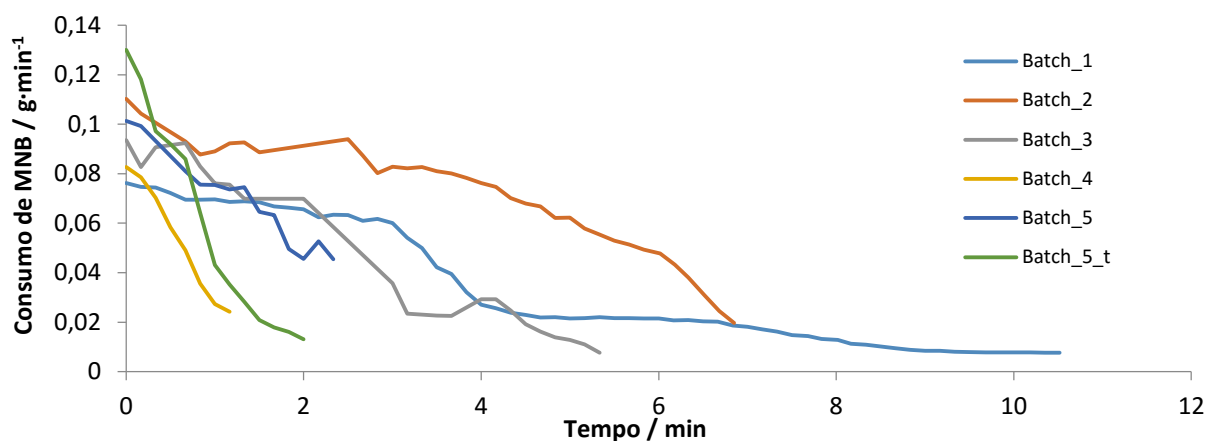
3. Reator C

Figura R.7: Zona de descida da velocidade de reação dos ensaios catalíticos em *batch* da amostra do reator C¹⁹.

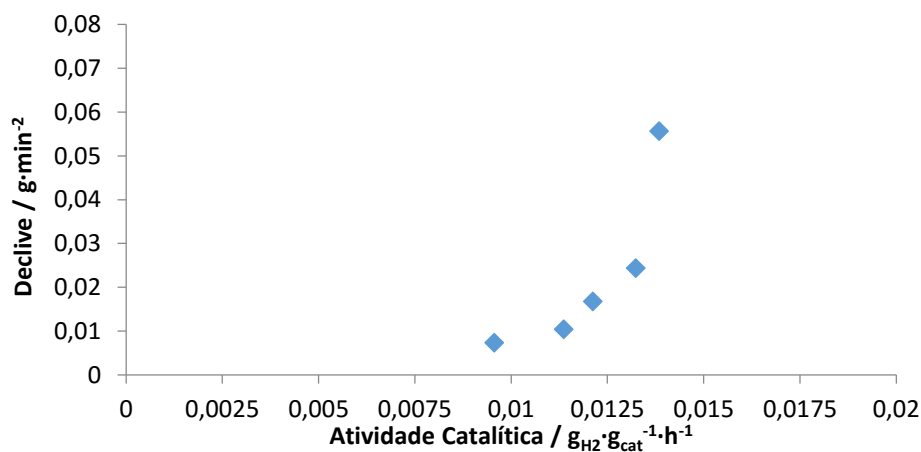


Figura R.8: Relação entre atividade catalítica e declive da descida de velocidades dos ensaios catalíticos em *batch* da amostra do reator C¹⁹.

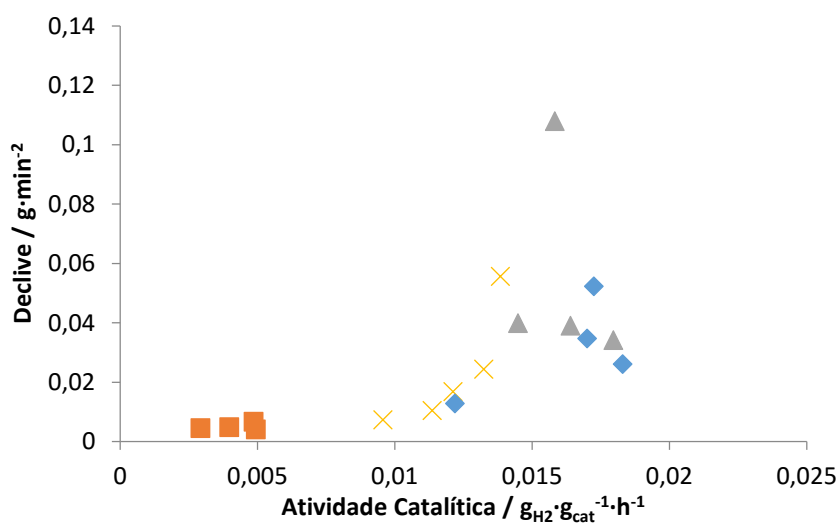


Figura R.9: Relação entre Atividade Catalítica e descida da velocidade de reação de todas as amostras¹⁹.

¹⁹ Valores multiplicados por uma constante por motivos de confidencialidade

S. Análises TPR

Nas Figuras S.1, S.2, S.3 e S.4 apresentam-se as análises TPR das amostras dos diferentes reatores.

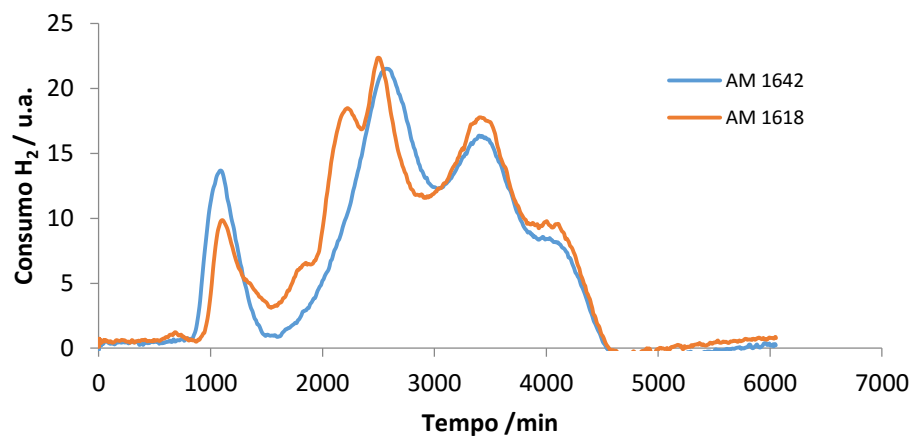


Figura S.1: Análises TPR para as amostras associadas ao reator A.

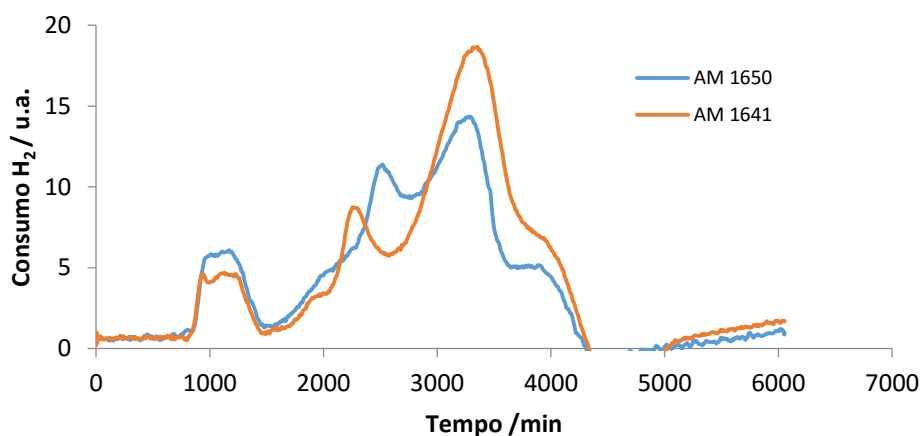


Figura S.2: Análises TPR para as amostras associadas ao reator B.

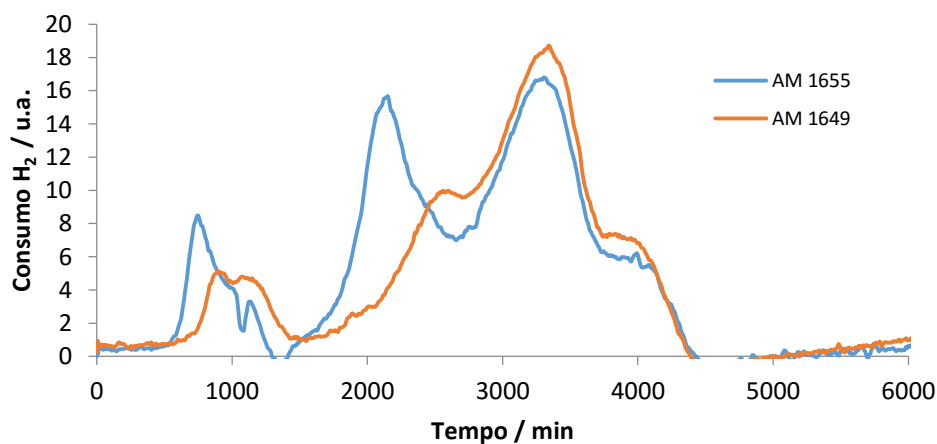


Figura S.3: Análises TPR para as amostras associadas ao reator C.

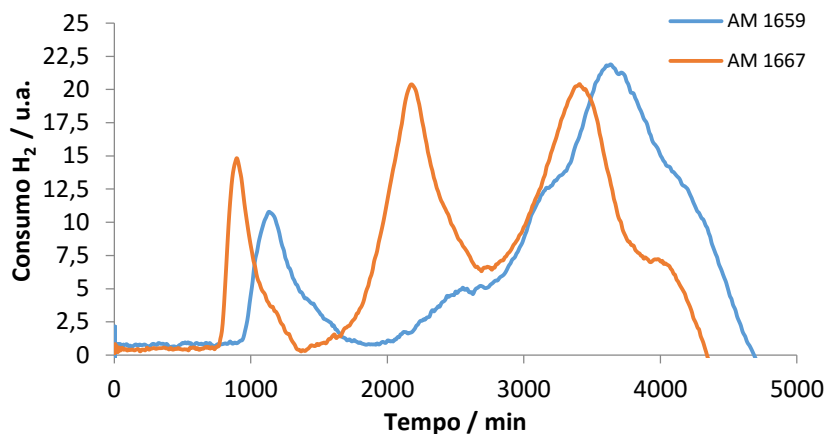
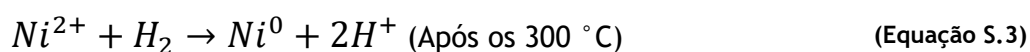
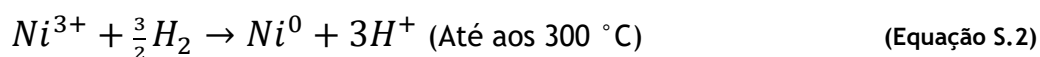


Figura S.4: Análises TPR para as amostras associadas ao reator D.

O cálculo do consumo instantâneo de H_2 ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) foi calculado pela Equação S.1, tendo em conta os parâmetros de calibração.

$$\text{Consumo}_{H_2} = TCD_{\text{signal}} \times \frac{K}{V_m} \times \frac{T_{\text{ref}}}{T_{\text{Loop}}} \quad (\text{Equação S.1})$$

O cálculo do consumo total de H_2 foi calculado através da integração da curva Consumo de H_2 vs. Tempo, pela “regra dos trapézios”. O cálculo do consumo total de óxido de MNB foi considerado as seguintes equação químicas:



T. Distribuição de Tamanhos de Partículas

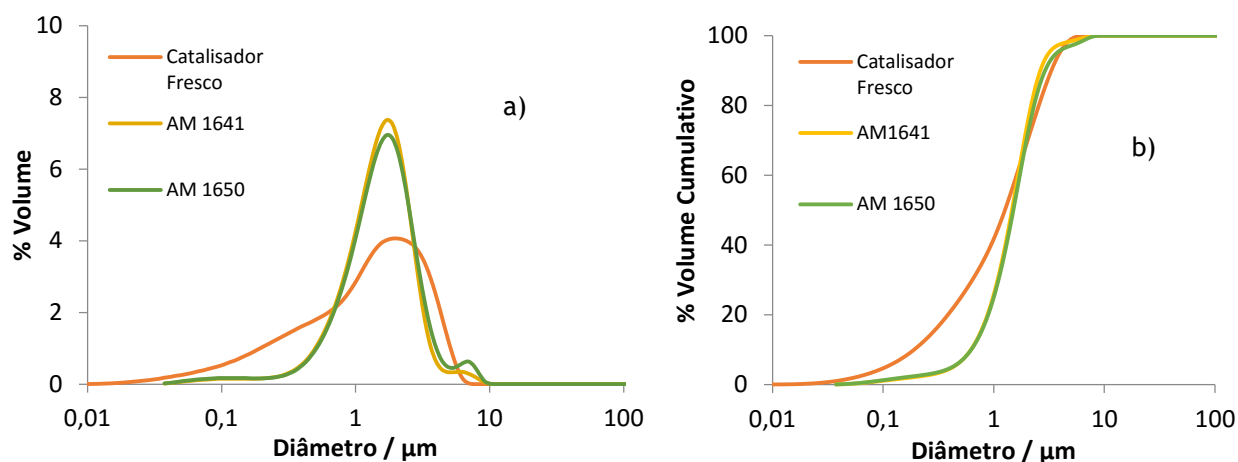


Figura T.1: Distribuição a) (e distribuição cumulativa b)) do tamanho de partículas para amostras associadas ao reator B²⁰.

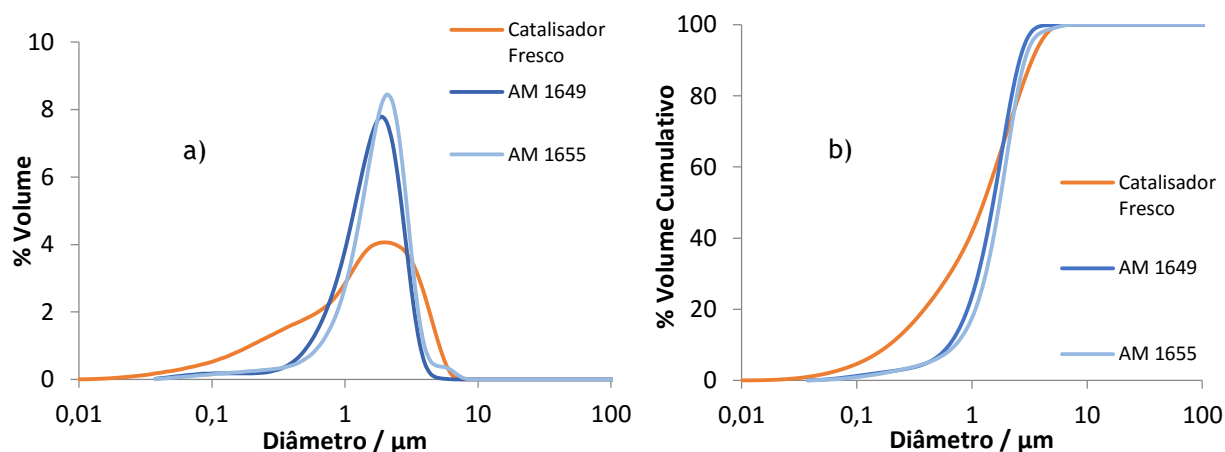


Figura T.2: Distribuição a) (e distribuição cumulativa b)) do tamanho de partículas para amostras associadas ao reator C²⁰.

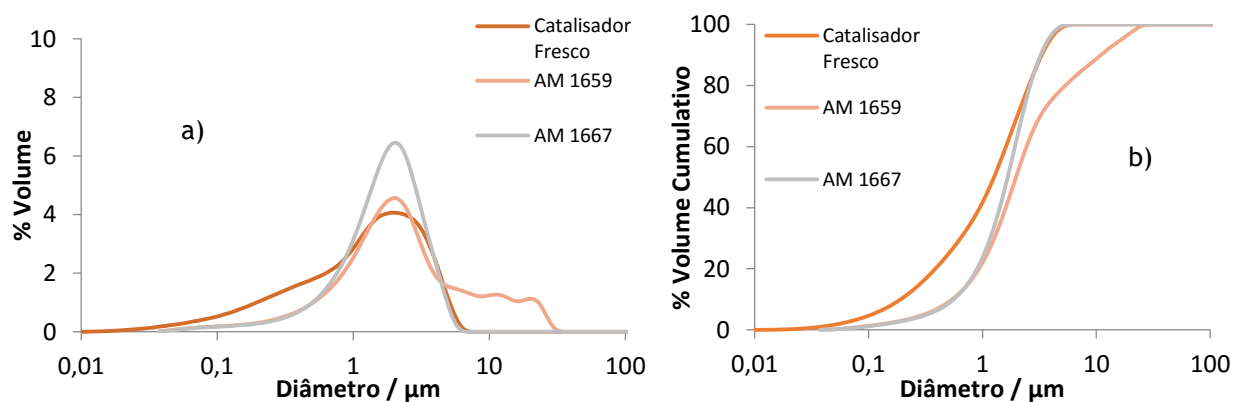


Figura T.3: Distribuição a) (e distribuição cumulativa b)) do tamanho de partículas para amostras associadas ao reator D-1ª série²⁰.

²⁰ Valores multiplicados por uma constante por motivos de confidencialidade

U. Concentração e Conversão de MNB

A massa de MNB consumida num determinado intervalo de tempo considerado é obtida pela regra dos trapézios (utilizando os dados de consumo instantâneo de MNB - Equação U.1), sendo por isso possível estimar a concentração e conversão de MNB em função do tempo dentro do reator laboratorial tendo em conta a soma total de MNB consumido até ao momento em questão (Equações U.2 e U.3).

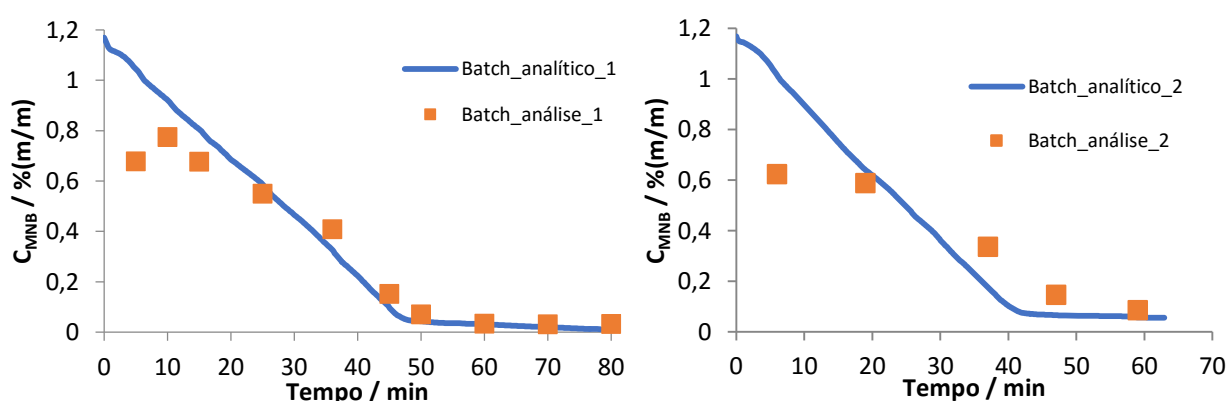
$$m_{\text{MNB}_{\text{consumida}}} = \frac{(m_{\text{MNB } 2} + m_{\text{MNB } 1}) \times (t_2 - t_1)}{2} \quad (\text{Equação U.1})$$

$$\% \text{MNB}_{\text{convertido}} = \left(1 - \frac{m_{\text{MNB inicial}} - m_{\text{MNB consumida total}}}{m_{\text{MNB inicial}}} \right) \times 100 \quad (\text{Equação U.2})$$

$$\% \text{MNB}_{\text{interior reator}} = \frac{m_{\text{MNB inicial}} - m_{\text{MNB consumida total}}}{m_{\text{ANL inicial}} + m_{\text{MNB inicial}}} \quad (\text{Equação U.3})$$

De seguida, são apresentados os gráficos que relacionam a concentração mássica de MNB em função do tempo (calculada e medida pelo GC-FID), assim como a conversão nos diferentes ensaios laboratoriais.

1. Reator A



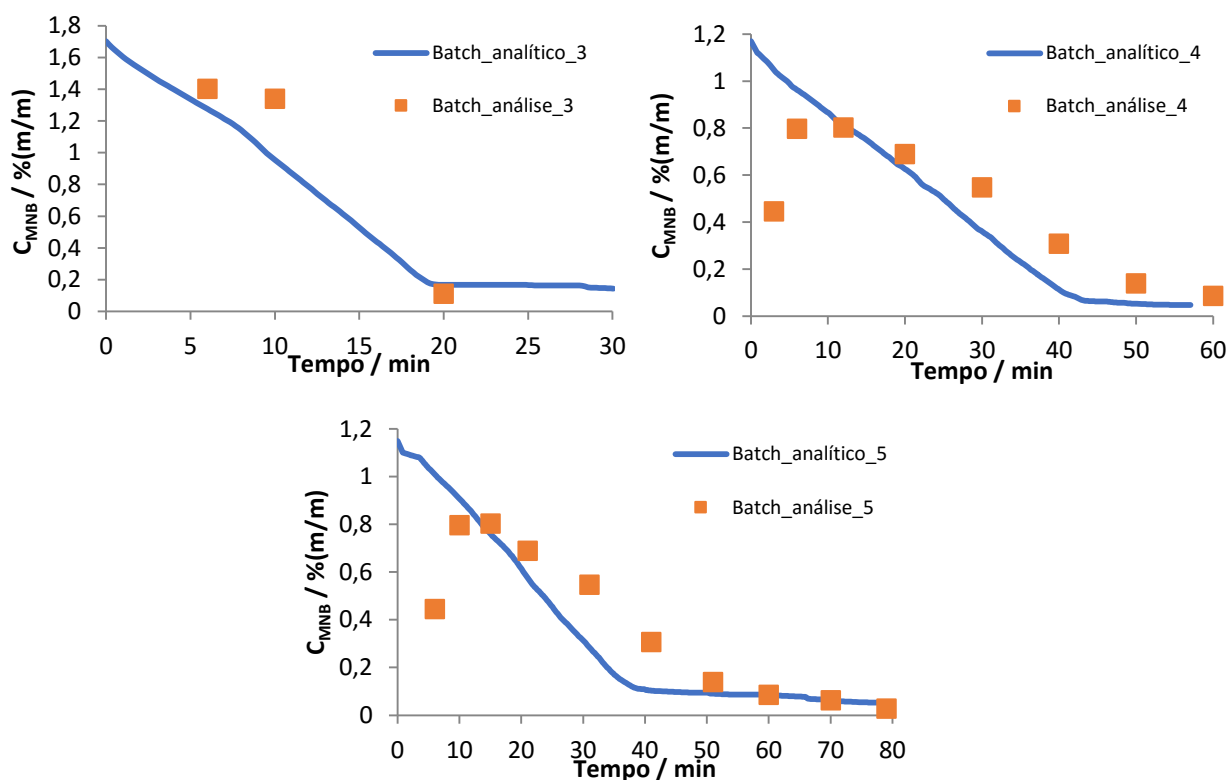


Figura U.1: Concentração mássica de MNB (calculada e medida) em função do tempo dos ensaios catalíticos em *batch* da amostra do reator A²¹.

2. Reator B

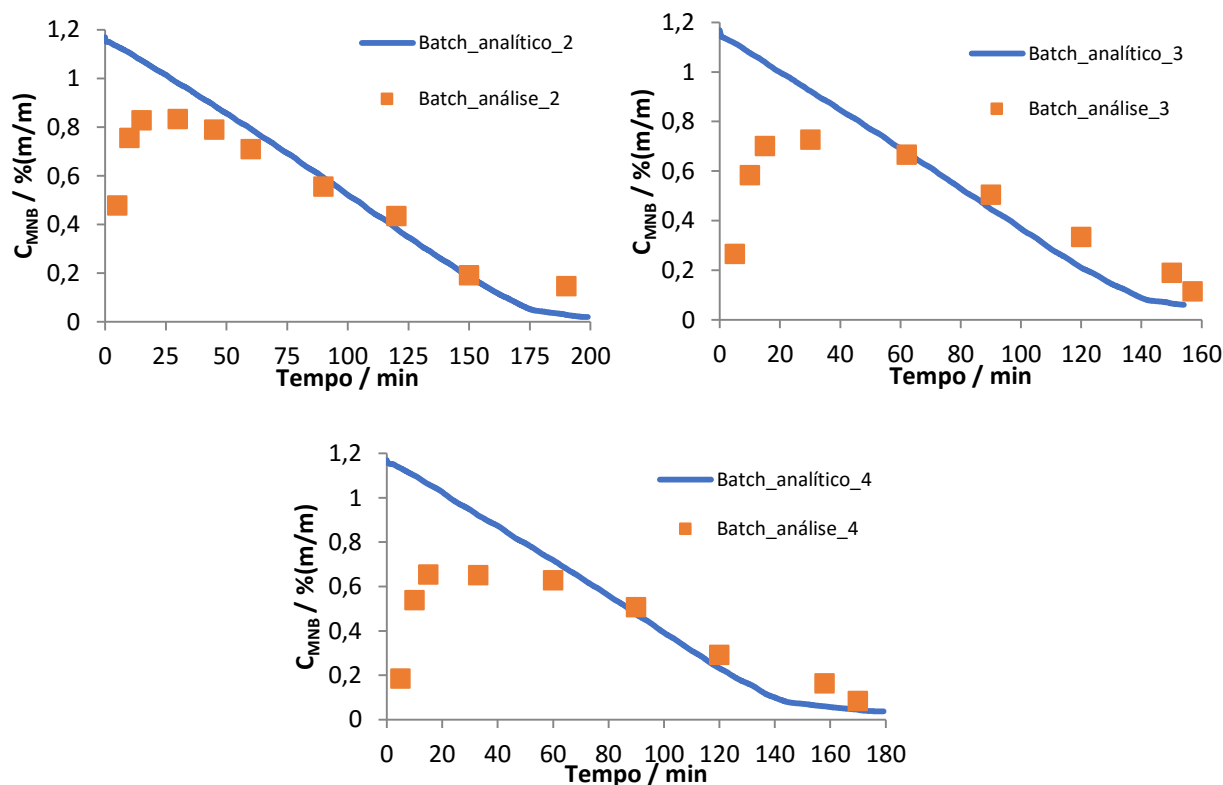


Figura U.2: Concentração mássica de MNB (calculada e medida) em função do tempo dos ensaios catalíticos em *batch* da amostra do reator B²¹.

²¹ Valores multiplicados por uma constante por motivos de confidencialidade

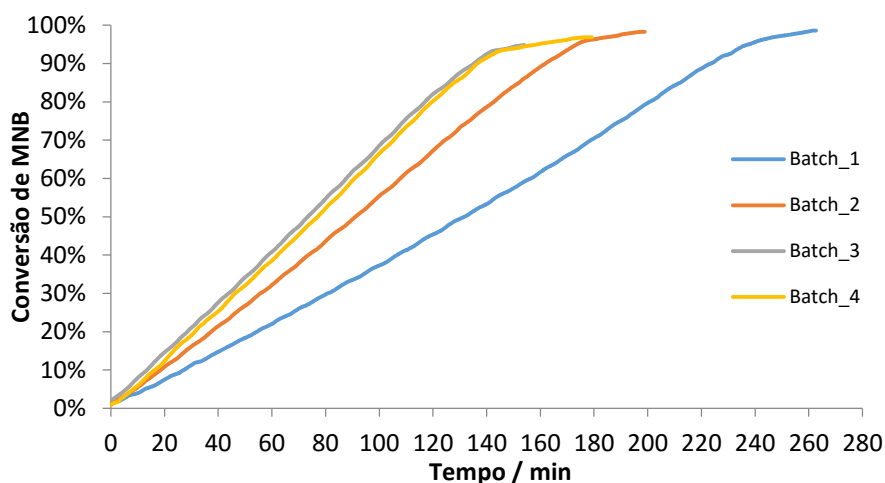
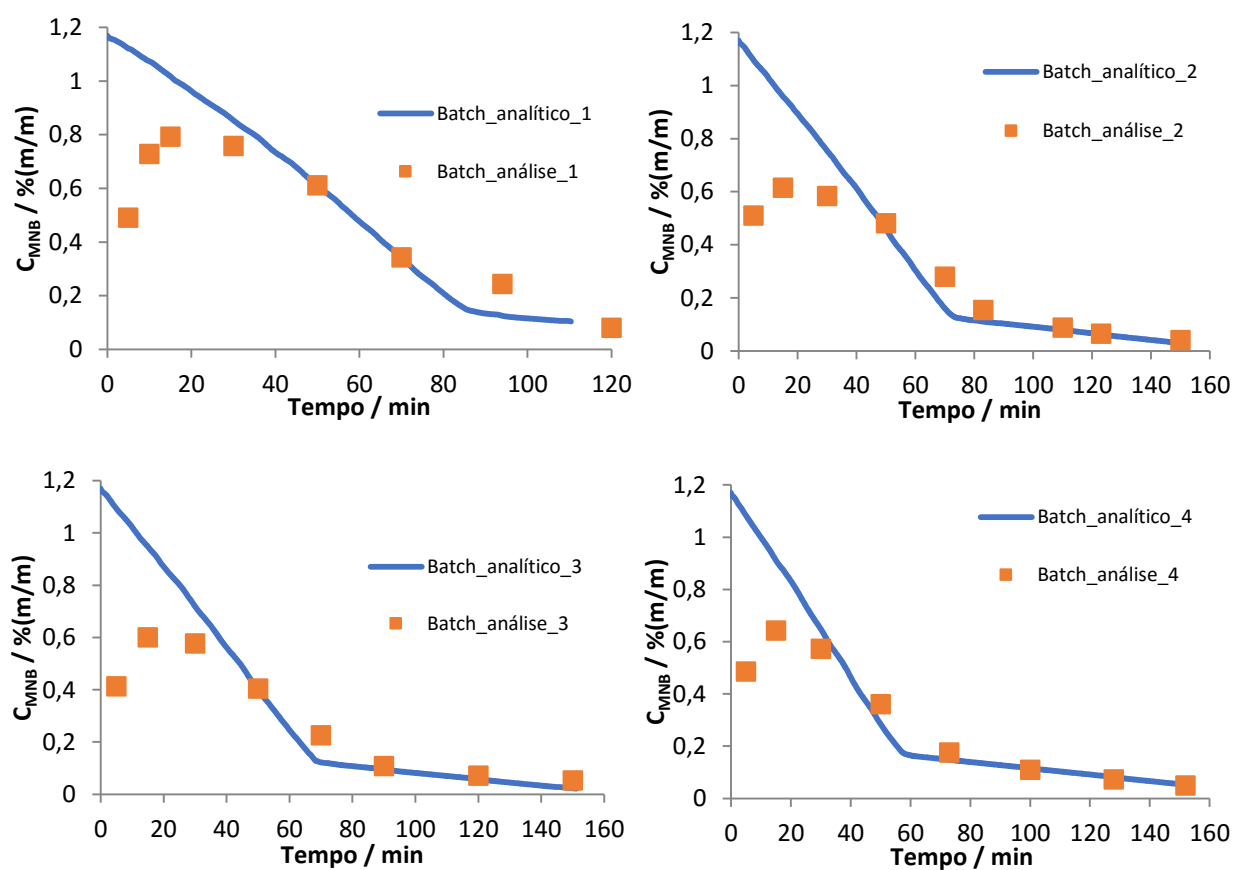


Figura U.3: Conversão de MNB em função do tempo dos ensaios catalíticos em *batch* da amostra AM 1641.

3. Reator C



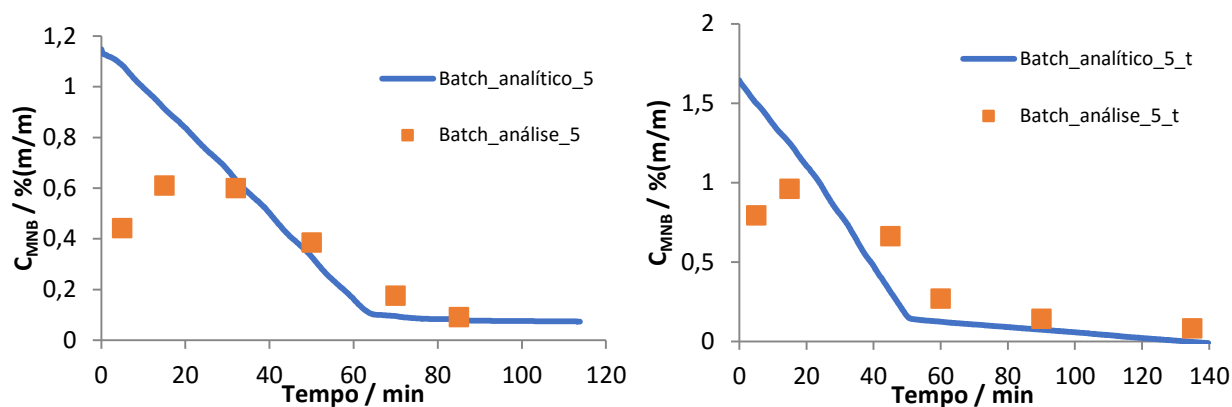


Figura U.4: Concentração mássica de MNB (calculada e medida) em função do tempo dos ensaios catalíticos em *batch* da amostra do reator C²².

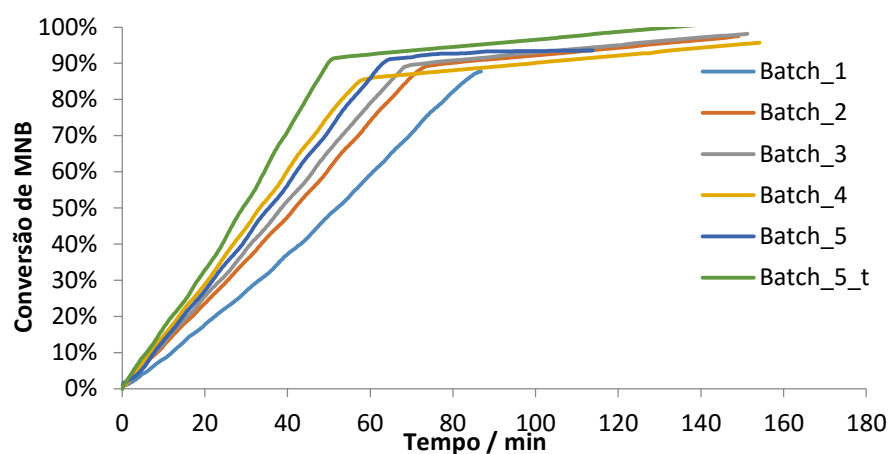
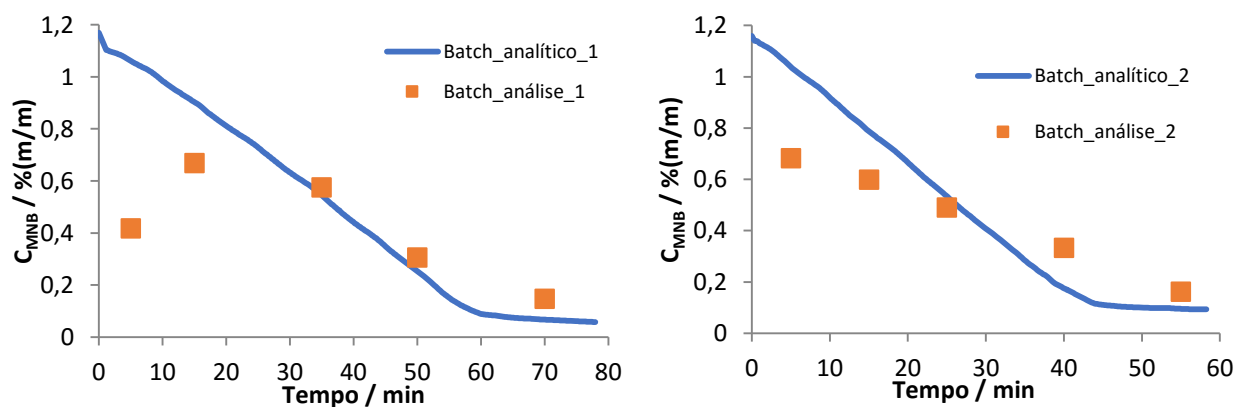


Figura U.5: Conversão de MNB em função do tempo dos ensaios catalíticos em *batch* da amostra AM 1649.

4. Reator D



²² Valores multiplicados por uma constante por motivos de confidencialidade

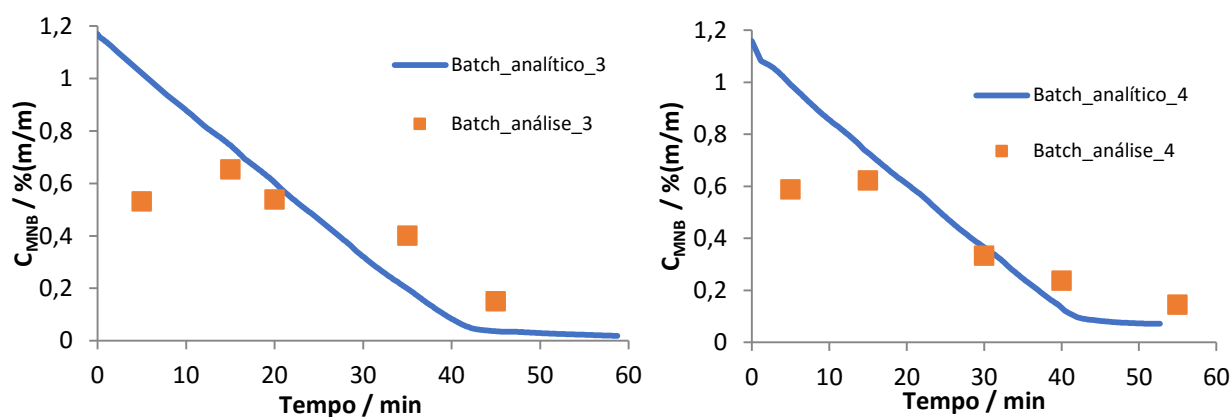


Figura U.6: Concentração mássica de MNB (calculada e medida) em função do tempo dos ensaios catalíticos em *batch* da amostra do reator D²³.

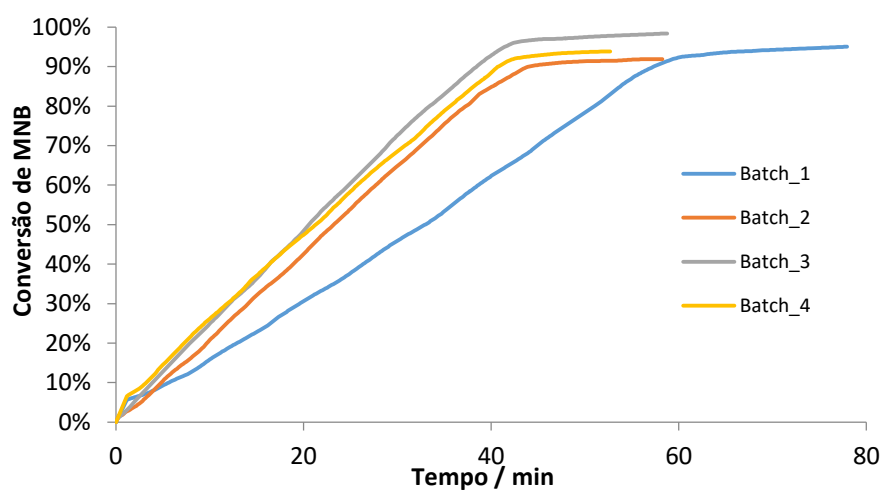
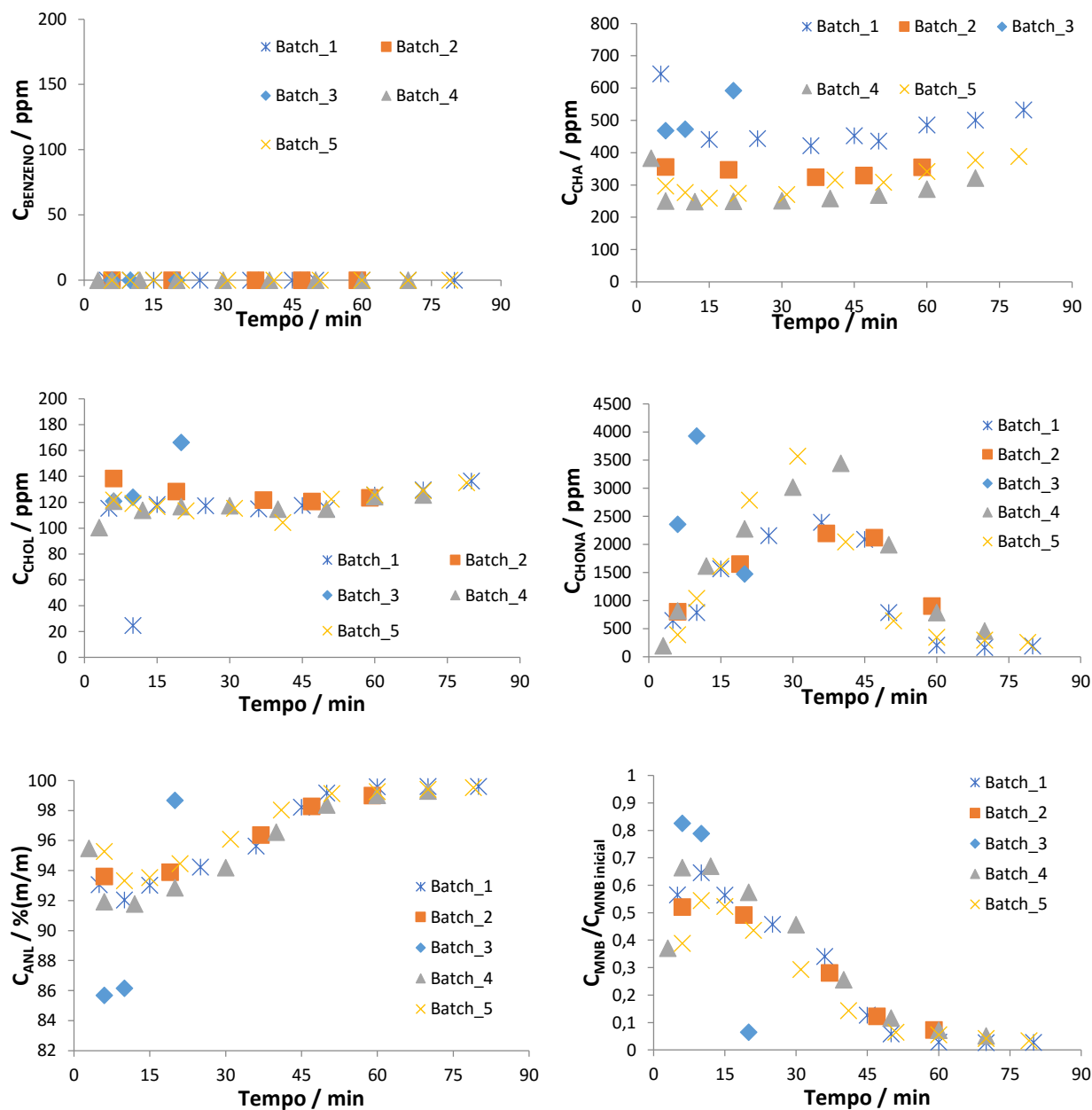


Figura U.7: Conversão de MNB em função do tempo dos ensaios catalíticos em *batch* da amostra da AM 1659.

²³ Valores multiplicados por uma constante por motivos de confidencialidade

V. Concentração dos Produtos Secundários

1. Reator A



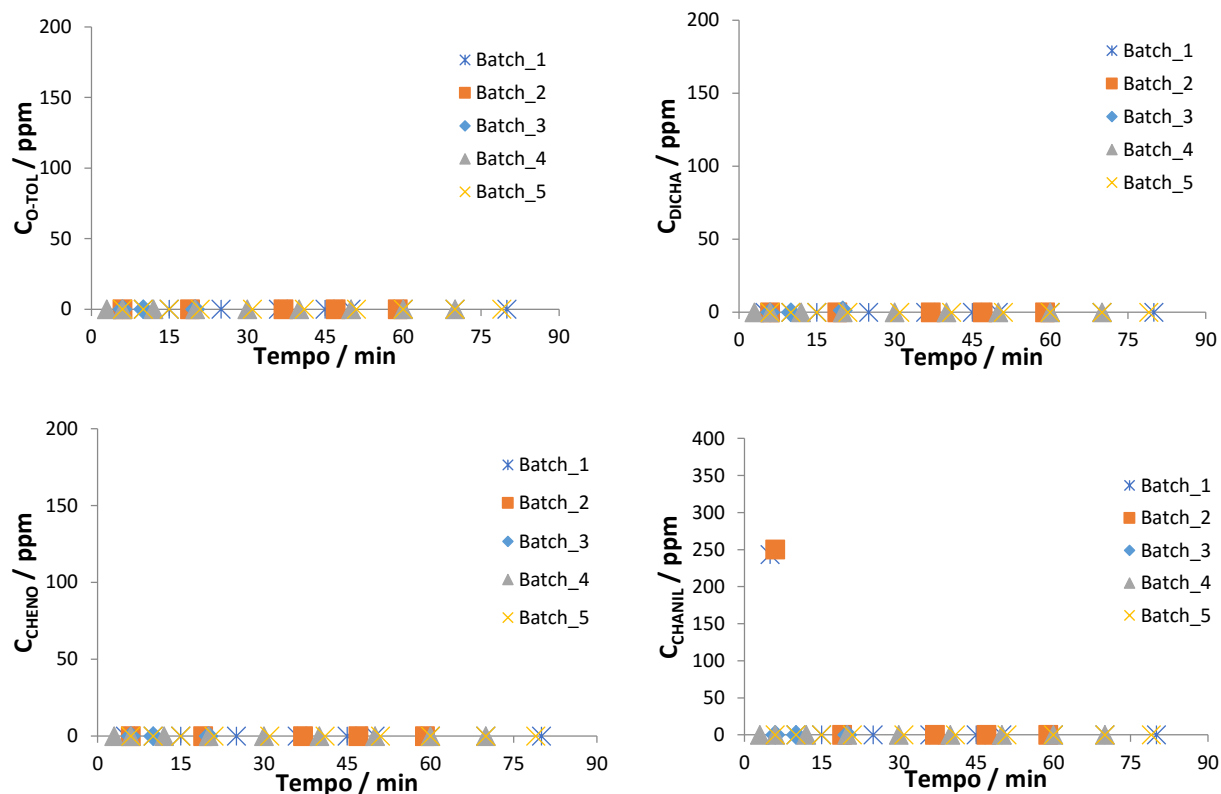
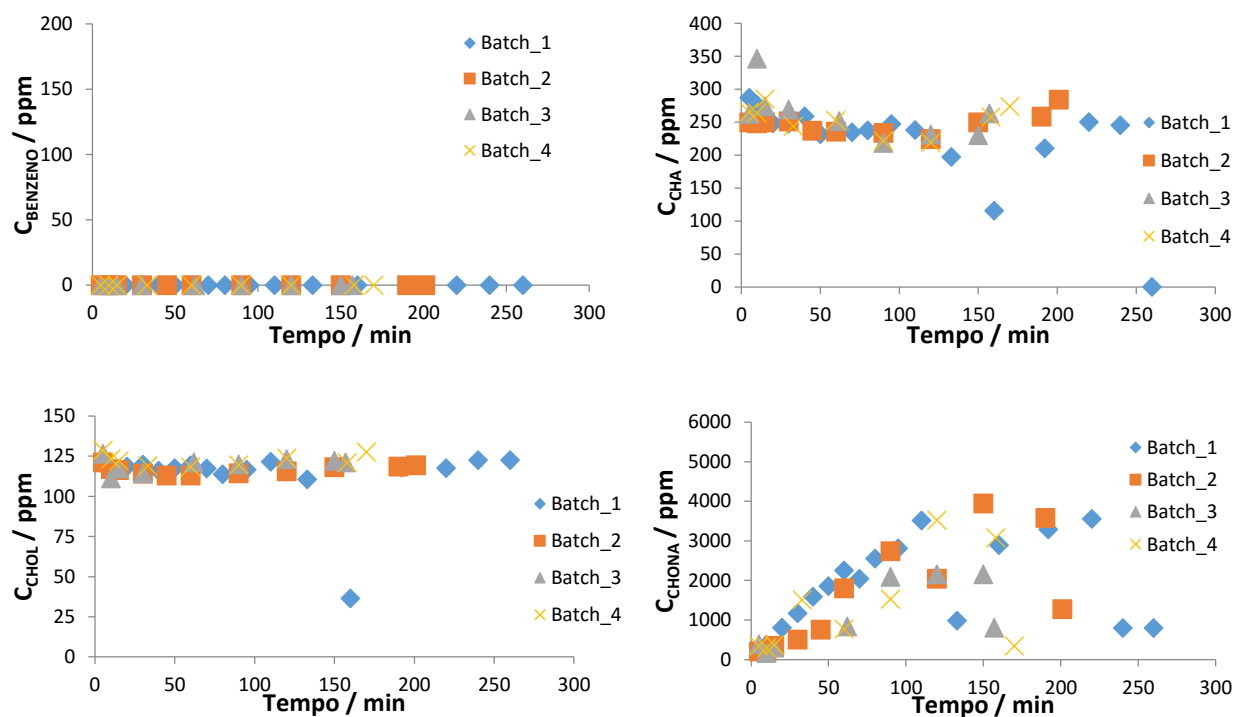


Figura V.1: Concentrações dos produtos secundários em função do tempo dos ensaios catalíticos em *batch* da amostra do reator A.

2. Reator B



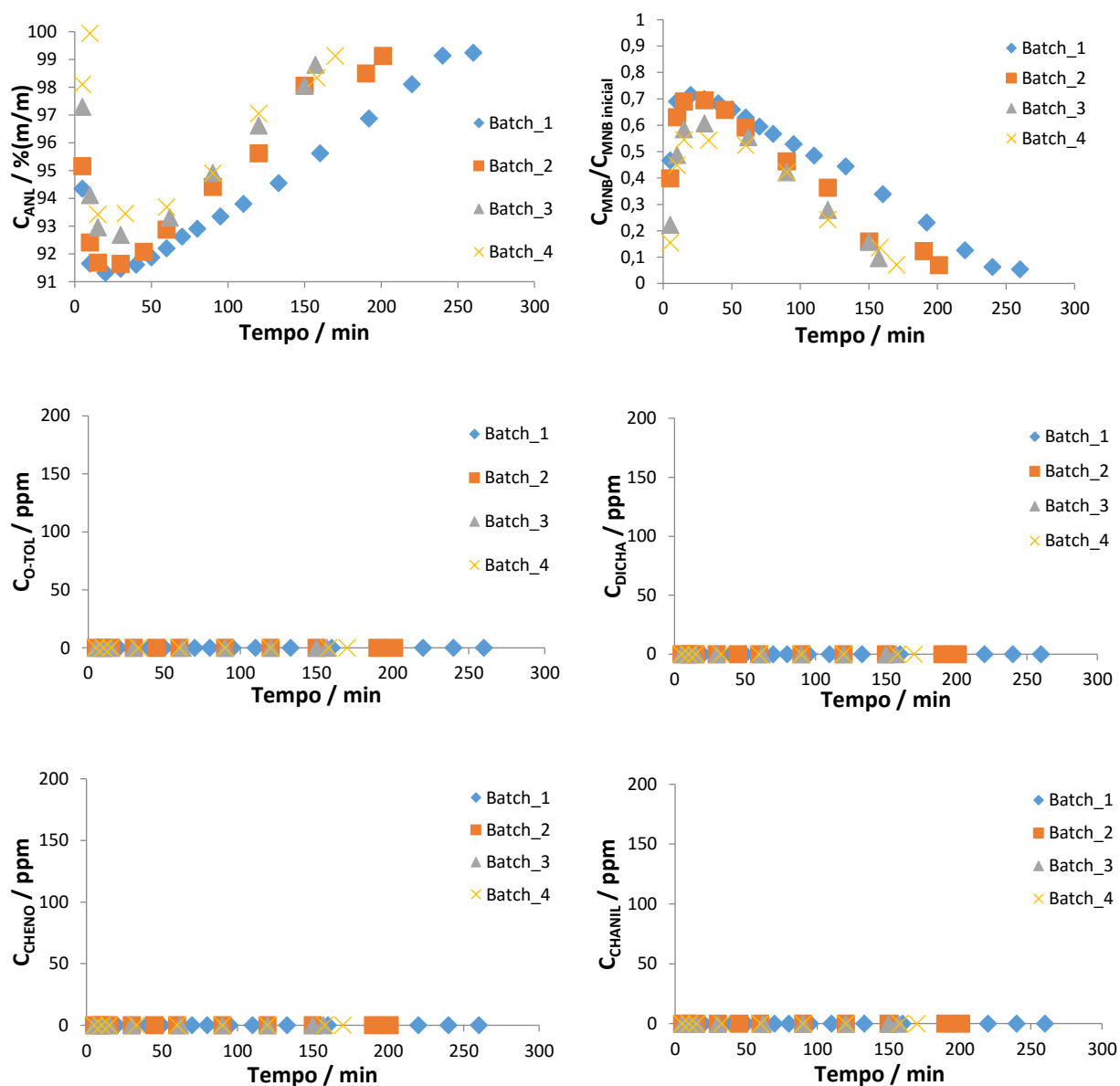
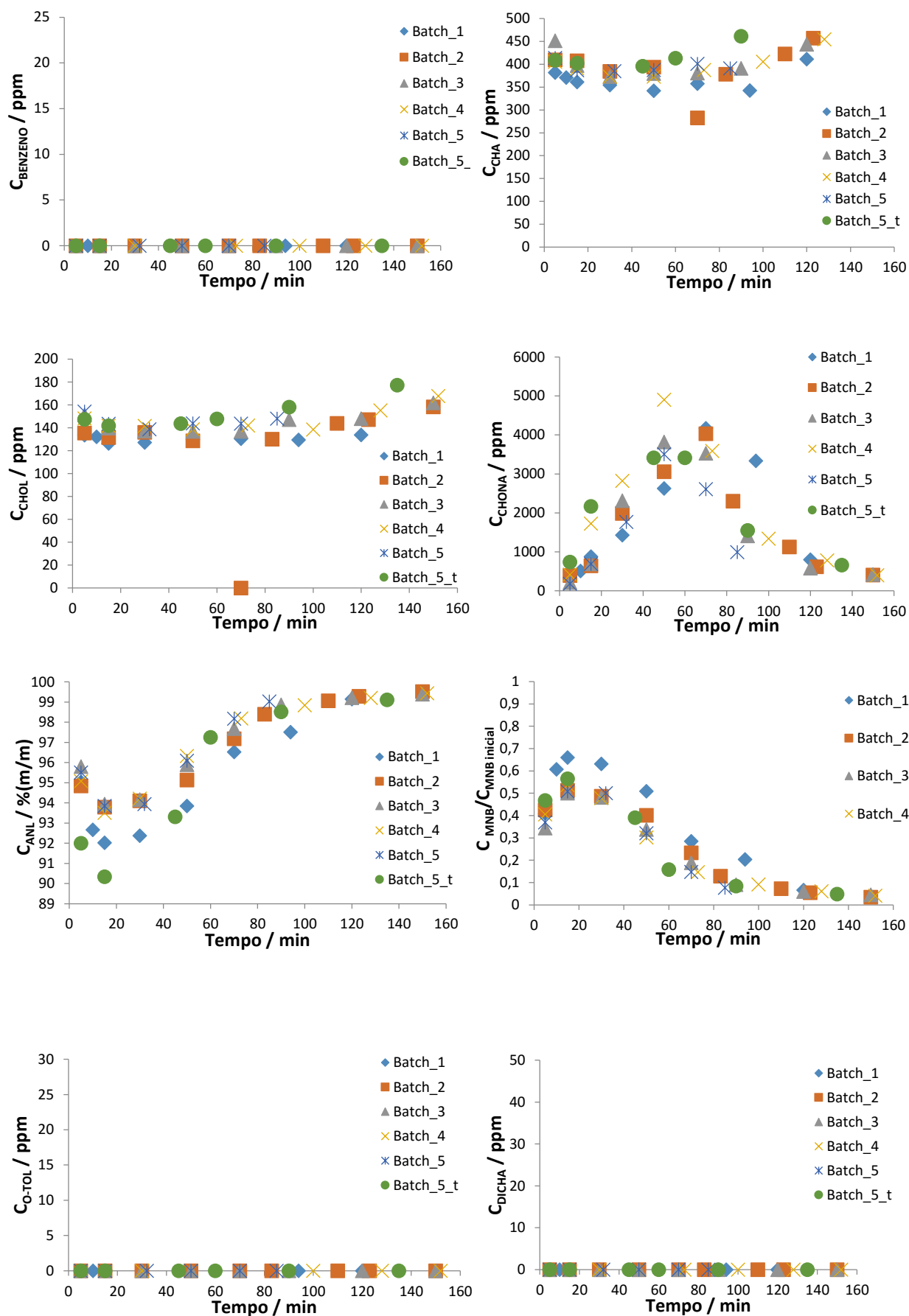


Figura V.2: Concentrações dos produtos secundários em função do tempo dos ensaios em *batch* da amostra do reator B.

3. Reator C

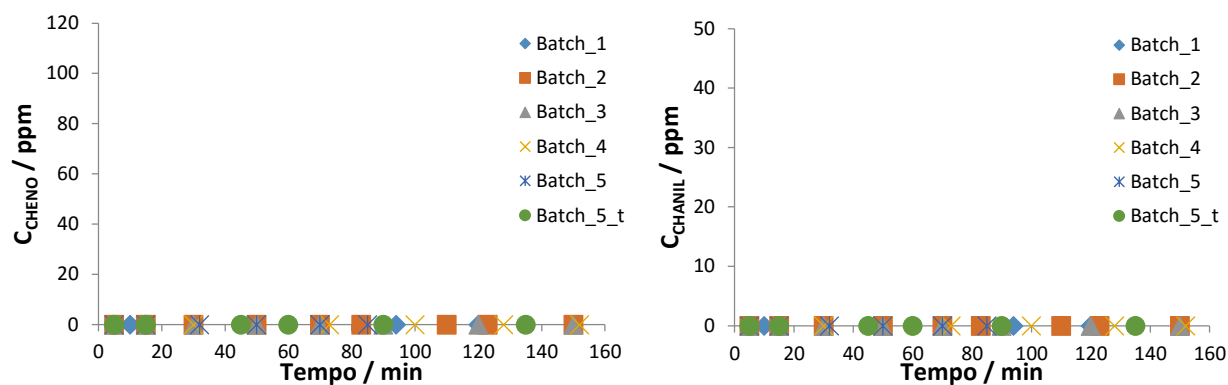
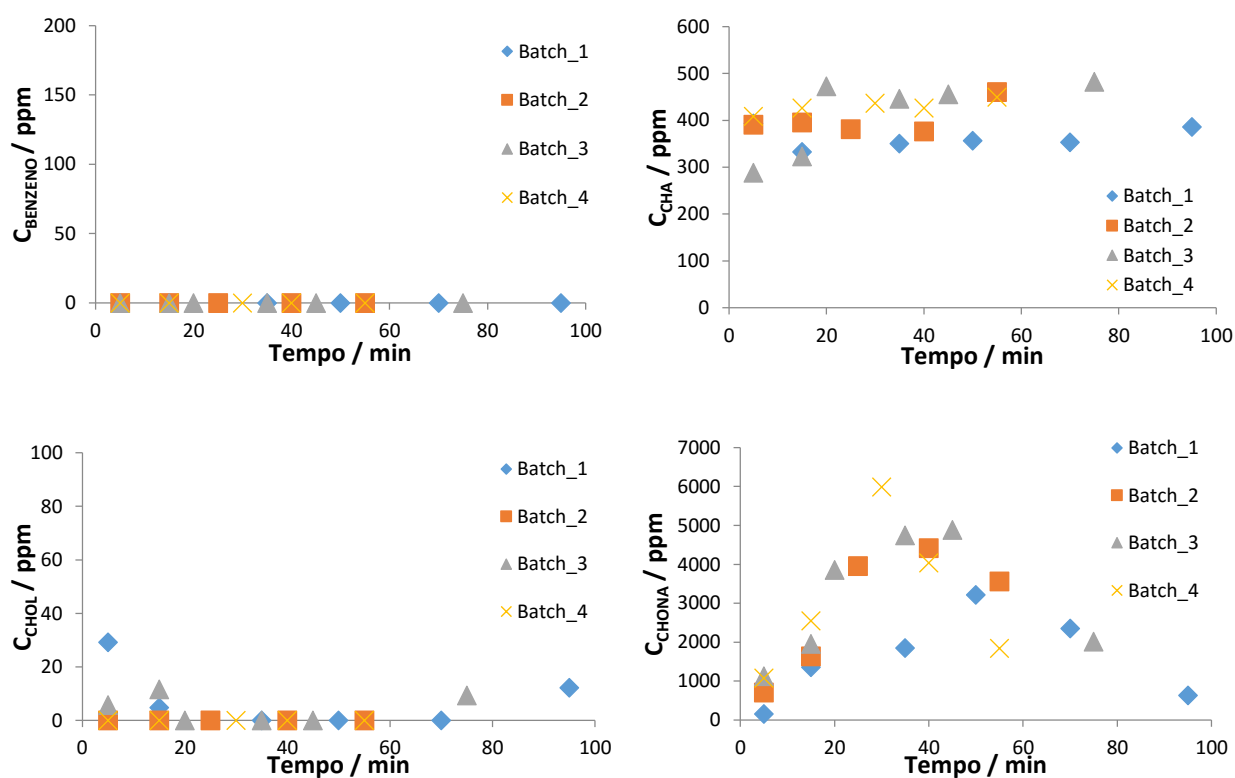


Figura V.3: Concentrações dos produtos secundários em função do tempo dos ensaios catalíticos em *batch* da amostra do reator C.

4. Reator D



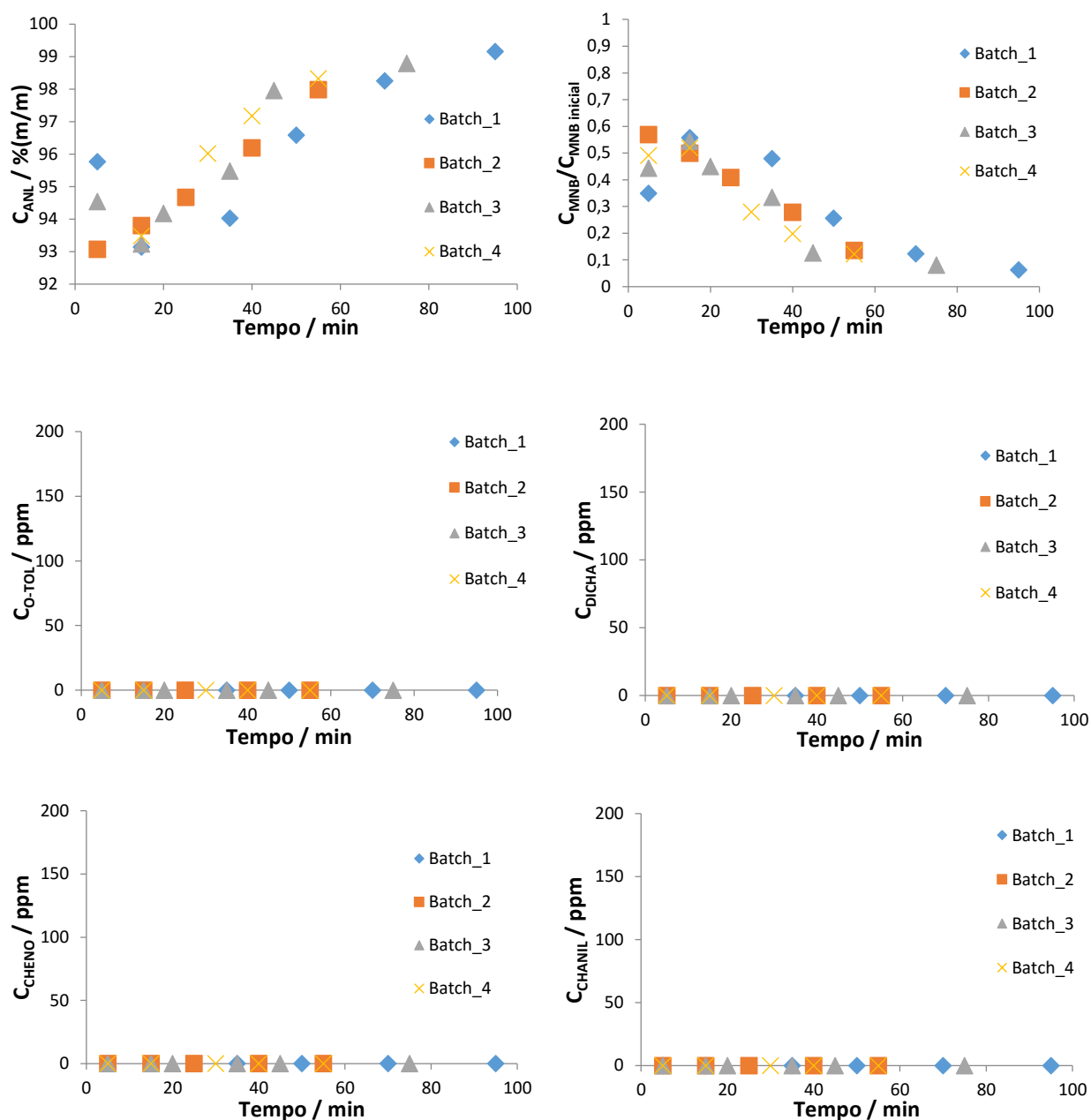


Figura V.4: Concentrações dos produtos secundários em função do tempo dos ensaios catalíticos em *batch* da amostra do reator D.

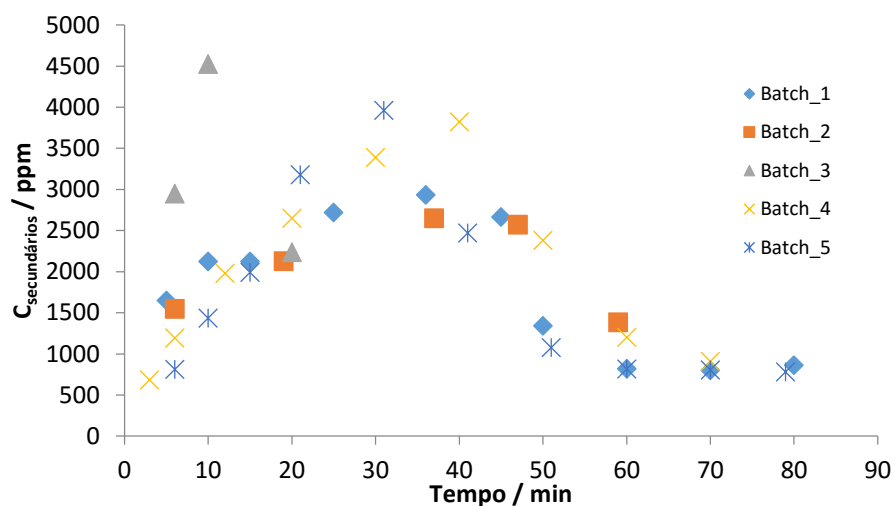


Figura V.5: Evolução da concentração de produtos secundários nos ensaios laboratoriais em *batch* da amostra do reator A.

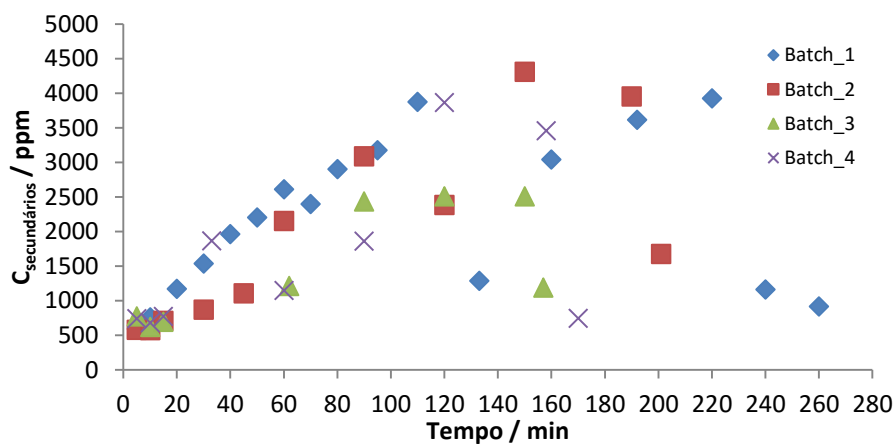


Figura V.6: Evolução da concentração de produtos secundários nos ensaios laboratoriais em *batch* da amostra do reator B.

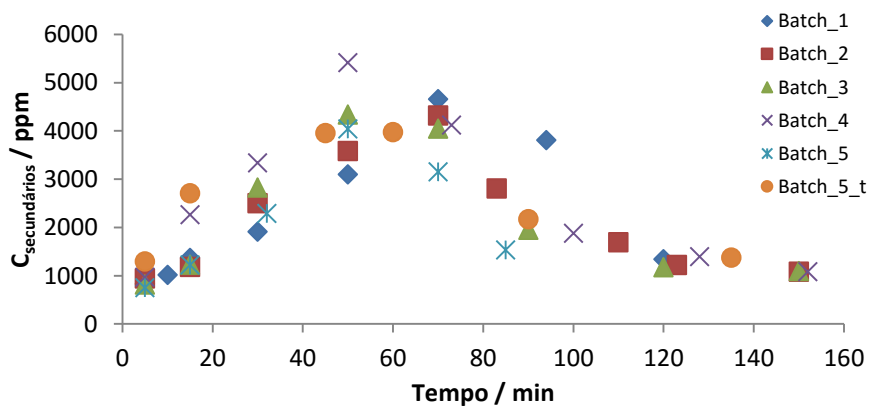


Figura V.7: Evolução da concentração de produtos secundários nos ensaios laboratoriais em *batch* da amostra do reator C.

W. Influência dos Ensaio Catalíticos nas Propriedades do Catalisador

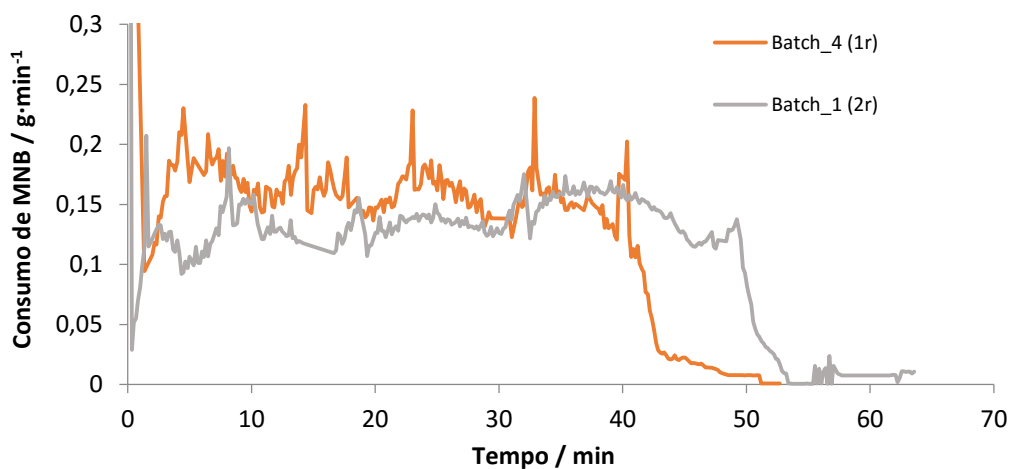


Figura W.1: Consumo de MNB em função do tempo dos ensaios catalíticos em *batch* que originam as amostras AM 1667 e AM 1668²⁴.

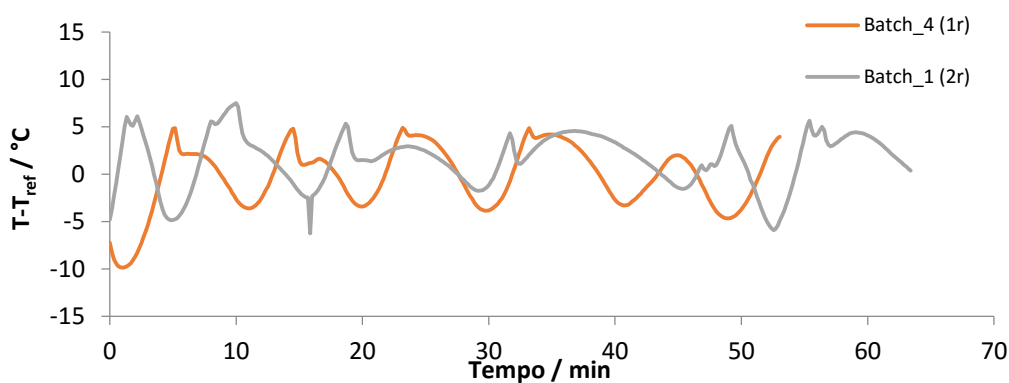


Figura W.2: Oscilação da temperatura no reator laboratorial durante os ensaios catalíticos em *batch* que originam as amostras AM 1667 e AM 1668²⁴.

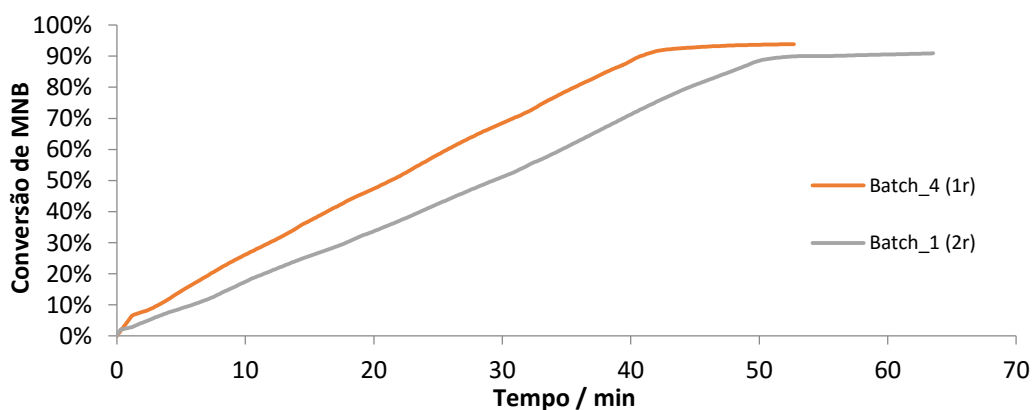


Figura W.3: Conversão de MNB em função do tempo dos ensaios catalíticos em *batch* que originam as amostras AM 1667 e AM 1668²⁴.

²⁴ Valores multiplicados por uma constante por motivos de confidencialidade