

Anabela Gonçalves Nogueira

OPTIMIZAÇÃO DA NITRAÇÃO DE AROMÁTICOS

Tese de doutoramento em Engenharia da Refinação, Petroquímica e Química, orientada pela Professora Doutora Cristina Maria dos Santos Gaudêncio Baptista e apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

Julho de 2014



UNIVERSIDADE DE COIMBRA



DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Optimização da Nitração de Aromáticos

Tese de doutoramento apresentada à Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, para obtenção do grau de Doutor em Engenharia da Refinação, Petroquímica e Química, na especialidade de Processos Químicos.

Anabela Gonçalves Nogueira

Coimbra 2014

Trabalho financiado pela Fundação para a Ciência e Tecnologia e pela CUF-Químicos Industriais, S.A. ao abrigo do Programa Doutoral EngIQ (SFRH/BDE/33907/2009).

À minha mãe.

Resumo

A tecnologia de produção de mononitrobenzeno sofreu evolução ao longo de mais de um século e actualmente o processo adiabático é adoptado pela maioria das empresas licenciadoras. O ácido nítrico é o agente nitrante e o ácido sulfúrico actua como catalisador e absorvedor de calor. A solução aquosa destes dois ácidos, o ácido misto, forma uma mistura líquido-líquido heterogénea com a fase orgânica que, na alimentação, é constituída essencialmente por benzeno. A natureza adiabática do processo, que envolve reacções exotérmicas, origina um aumento da temperatura ao longo dos nitradores, contribuindo para a extensão da reacção principal. Este é um dos processos industriais onde a formação de produtos indesejados deve ser minimizada. Contudo, ao contrário do que acontece com a reacção principal, os mecanismos de formação destes subprodutos não estão bem definidos e há ainda alguma incerteza acerca dos passos fundamentais que dão origem aos nitrofenóis.

Este trabalho de doutoramento, realizado integralmente na instalação industrial da CUF-Químicos Industriais, pretende contribuir para a optimização da etapa de reacção da fábrica de mononitrobenzeno utilizando o conhecimento disponível neste domínio para desenvolver novos modelos matemáticos. Tendo como ponto de partida os modelos matemáticos desenvolvidos antes, estes foram melhorados para descrever, tão bem quanto possível, a realidade industrial. Ensaios de determinação da distribuição de tempos de residência conduziram a um modelo para o escoamento da mistura no interior dos nitradores industriais. Paralelamente, o histórico de dados operatórios da empresa permitiu a construção de modelos estatísticos de previsão da formação de nitrofenóis. O modelo matemático real dos nitradores, no qual foi incluída a informação fornecida pelos estudos descritos anteriormente, encontra-se agora apto para uma optimização sistemática da etapa reaccional do processo adiabático. As previsões do modelo matemático para as variáveis operatórias de interesse foram confrontadas com os resultados obtidos em ensaios industriais. Verificou-se que a temperatura ao longo da bateria é bem prevista pelo modelo, assim como a percentagem mássica de benzeno na fase orgânica à saída dos nitradores, ainda que com desvios ligeiramente superiores aos registados na tempe-

ratura. Relativamente à previsão dos subprodutos confirmou-se um desempenho razoável do modelo estatístico para o dinitrofenol e uma boa capacidade preditiva do modelo para o trinitrofenol.

Ao longo desta tese fica patente que é possível otimizar o processo de nitração visando a minimização dos subprodutos através da alteração da operação dos nitradores. Na configuração actual, um aumento do caudal de fase orgânica e uma diminuição da temperatura através do aumento do caudal de ácido misto promovem uma redução na formação dos nitrofenóis; uma configuração alternativa com alimentação faseada de ácido nítrico e fase orgânica ao longo da bateria, aumenta a selectividade do processo. Uma vez conhecida a influência da temperatura, da composição do ácido misto e da razão de alimentação dos dois reagentes sobre as reacções secundárias, o modelo matemático construído permite estabelecer as condições operatórias que reduzem a formação de produtos secundários, e que dependem do regime de produção da fábrica.

Os testes fabris para validação dos resultados dos modelos matemáticos não comprometeram a produção de mononitrobenzeno, tendo melhorado a qualidade do produto bruto à saída dos nitradores. Nesses testes foi confirmada uma redução até cerca de 17 % na quantidade total de nitrofenóis formada por quantidade de mononitrobenzeno produzida, com maior destaque para o trinitrofenol, que chegou a atingir uma redução de cerca de 40 %. A implementação das condições operatórias óptimas na fábrica de nitração do benzeno actual pode conduzir a uma poupança, em termos de matérias-primas, superior a 46 k€/ano.

O modelo matemático agora disponível permitiu a síntese de uma nova rede de reactores que minimiza a formação de subprodutos deste processo. A configuração seleccionada consiste numa bateria de três reactores com alimentação faseada de fase orgânica que proporcionaria uma redução de cerca de 32 % na quantidade total de NF formada quando se compara com a situação actual.

A utilidade de modelos matemáticos que descrevam de forma rigorosa e precisa um processo é indiscutível. Através destes é possível otimizar as condições operatórias que satisfaçam uma determinada função objectivo, seja ela do foro produtivo ou económico, tornando-se implícita a sua importância no contexto da optimização de processos químicos.

Abstract

The industrial production of mononitrobenzene, MNB, started in the 19th century and over the decades changes in equipment and technology led to the adiabatic process currently in use. In this reaction, nitric acid is the nitrating agent, while sulfuric acid acts as a catalyst and a heat sink, absorbing the heat of the exothermic reaction. The mixture of these acids, the mixed acid, forms a heterogeneous liquid-liquid solution with the organic phase, where benzene and mononitrobenzene are the main compounds. The adiabatic nature of this process leads to a temperature rise along the reactors in series, which will increase the main reaction extent. As in other reaction systems, formation of unwanted byproducts occurs in the MNB's production process. The main reaction, benzene nitration, has been thoroughly studied, while the mechanism leading to the byproducts, the nitrophenols, is not fully explored.

This study was carried out in the industrial plant of CUF-Químicos Industriais and aimed at contributing to the optimization of MNB's reaction section by using information already available to develop new mathematical models. A residence time distribution study was carried out to assess the mixture flow in the continuous reactors. Combined models using plug flow and perfectly mixed regions, and exchange of fluid elements between vessels, were tested to describe the flow by means of a good fit of experimental residence time distribution data. In parallel, data collected in this mononitrobenzene industrial production plant were used to provide information on the contribution of inlet process variables and operating conditions upon the formation of nitrophenolic compounds, and build regression models, based on partial least square regression. Using the available mathematical models as the starting point, these were improved by including the flow and byproducts prediction models to describe the industrial process. Model results were validated with the industrial data and were confirmed to predict well the temperature in the nitration reactors, as well as benzene content in the organic phase of the outlet stream. It was also possible to confirm a reasonable performance of dinitrophenol's model and a good prediction capacity of trinitrophenol's model. A systematic optimization of the reaction section of the MNB plant is now achievable, as the mathematical model proved

to be adequate to describe it.

Throughout this work it became clear that byproducts reduction may be achieved by changing the operating conditions. With the current reactors configuration, increasing the organic phase flow rate and decreasing reaction temperature reduces nitrophenols formation. Improved results on byproducts minimization were achieved when two inlet streams of nitric acid were used. The larger flow rate stream feeds the first nitrator, while the second inlet stream enables an improved molar ratio between reactants in the subsequent nitrators, which increases process selectivity. Once the influence of temperature, mixed acid composition and molar ratio between the raw materials has been established, the mathematical models were used to define the operating conditions that improve selectivity and yield.

The industrial tests performed to validate the mathematical models' results did not compromise mononitrobenzene production, improving the quality of crude MNB at reactor outlet. These tests confirmed a reduction in the total quantity of nitrophenols, about 17 %, and trinitrophenol's formation decreased by 40 %. Implementing these optimal operating conditions in the benzene nitration process would lead to cost savings in raw materials of more than 46 k€/year. The mathematical model now available allowed the design of a different reactor network which minimizes the formation of byproducts. This would have three reactors in series, and the organic phase would be fed to the first and the third reactor, enabling a reduction in nitrophenols formation of about 32 %.

Mathematical models that strictly describe a plant are of major importance. They play an essential role in the optimization of the operating conditions of a chemical process.

Agradecimentos

Concluída a última e mais importante etapa do meu percurso académico, é chegada a hora de agradecer às pessoas e entidades que, de forma directa ou indirecta, fizeram parte desta longa jornada.

Às minhas orientadoras, com quem muito aprendi nos últimos anos, e a quem devo muito do que hoje sou a nível profissional. À Professora Doutora Cristina Gaudêncio, pela sua amizade, paciência, apoio e empenho, bem como pelo seu enorme esforço na fase de redação deste documento. À Doutora Dulce Silva, um exemplo que quero seguir no meu futuro profissional, por sempre me ter guiado e mostrado o caminho para o sucesso deste trabalho. Obrigada às duas por terem apostado e acreditado em mim. Sem o vosso contributo esta tese não teria, certamente, a mesma qualidade.

À CUF-Químicos Industriais, nomeadamente ao Eng^o Mário Jorge Pinho, por me ter dado a oportunidade de desenvolver este doutoramento na sua empresa. Foi sem dúvida uma experiência muito enriquecedora e que acrescentou um valor adicional ao meu trabalho. Agradeço ainda as excelentes condições que me concedeu para a realização desta tese e, claro, todo o apoio financeiro que me foi prestado. Ao Doutor Paulo Araújo, por me ter recebido e integrado no seu departamento durante os últimos anos. Obrigada por proporcionar aos recém-licenciados o seu primeiro contacto com a indústria.

À FCT-Fundação para a Ciência e Tecnologia, pelo apoio financeiro ao abrigo do Programa Doutoral em Engenharia da Refinação, Petroquímica e Química através da bolsa SFRH/BDE/33907/2009.

Ao Professor Doutor Marco Seabra Reis pela disponibilidade e ajuda prestada no desenvolvimento dos modelos estatísticos.

Não posso deixar de referir ainda duas pessoas, que não tendo uma ligação directa com este trabalho, foram sempre muito prestáveis e estiveram sempre disponíveis para me ajudar. Ao Doutor Alejandro Ribeiro, pela preciosa ajuda no decorrer de grande parte dos ensaios realizados na fábrica. Ao Sr. Valente, pela sua paciência e pela partilha de

conhecimentos ao nível dos equipamentos laboratoriais.

A toda a equipa de analistas do laboratório de análises, em especial ao Sr. Mica, Sr. Vasco e a todos aqueles que, amavelmente, fizeram parte do estudo de repetibilidade e reprodutibilidade apresentado neste trabalho.

Ao Miguel Saraiva, coordenador do departamento de produção, por me ter cedido a fábrica de produção de MNB para ensaios industriais sempre que tal era possível e a todos os operadores que foram também parte integrante dos referidos ensaios.

Aos colegas do departamento de desenvolvimento e PAD: Fernando Mendes, Hugo Pedreiras, Luís Figueira, Rui Andrade, Sónia Fonseca e Susana Caldas, por me terem recebido de braços abertos no seu local de trabalho.

À família do palacete e às pessoas que um dia fizeram parte dela: António Vasconcelos, João Dionísio Sousa, Joana Duarte, João Silva, João Martins, Mariana Cardoso, Ricardo Sousa, Rita Tavares e Sofia Vilaça, pelos ótimos momentos passados na vossa companhia.

Um as palavras de agradecimento especiais à Clara Sá Couto, a principal responsável por ter aceite este desafio. Para além de ser uma grande amiga dos tempos da faculdade foi também uma companheira nesta caminhada. Obrigada por teres sempre acreditado nas minhas capacidades, mesmo quando eu própria duvidava.

À Patrícia Lopes, Pedro Rivotti e Inês Cecílio pelo incentivo, pelas palavras amigas e por sempre terem acreditado em mim. Mesmo longe vocês são elementos chave na minha vida.

Ao Sérgio Terras, com quem tenho a sorte de partilhar a minha vida, pela paciência e compreensão. Obrigada por estares sempre a meu lado, pelas alegrias partilhadas, pelos sorrisos trocados, pelas lágrimas que limpaste e por aquelas que não deixaste cair!

À minha mãe, a quem dedico esta tese, por sempre ter posto o meu bem-estar e a minha educação à frente de tudo.

Conteúdo

Resumo	v
Abstract	vii
Agradecimentos	ix
1 Introdução	1
1.1 Organização da tese	4
2 Estado da arte	7
2.1 Mecanismos de nitração	7
2.1.1 Nitração do benzeno	8
2.2 Patentes	13
2.3 Processos Industriais	27
2.4 Tecnologia para tratamento dos nitrofenóis	30
3 Modelo da bateria de reactores contínuos agitados	35
3.1 Introdução	35
3.2 Modelos mecanísticos	35
3.2.1 Modelo da bateria de reactores contínuos agitados	37
3.3 Apresentação do processo de nitração	40
3.3.1 Variáveis Processuais	42
4 Estudo da hidrodinâmica do escoamento dos reactores industriais	49
4.1 Introdução	49
4.2 Distribuição de tempos de residência	50
4.2.1 Determinação da distribuição de tempos de residência	50
4.2.2 A função distribuição de tempos de residência e tempo de residência médio	51
4.2.3 Reactor contínuo perfeitamente agitado - perturbações em degrau	52

4.2.4	Identificação preliminar de desvios ao escoamento ideal	53
4.3	Procedimento experimental	56
4.3.1	Características dos traçadores	56
4.3.2	Seleção do traçador	56
4.3.3	Sistema de injeção de traçador e de recolha de amostras - fase orgânica	60
4.4	Distribuição de tempos de residência experimentais no primeiro nitrador .	61
4.4.1	Ensaio de hidrodinâmica no primeiro reactor	62
4.4.2	Testes de consistência aos dados recolhidos à saída do primeiro nitrador	65
4.4.3	Validação da aplicação de modelos de escoamento de um e dois parâmetros ajustáveis	66
4.4.4	Validação da aplicação de modelos de escoamento de parâmetros múltiplos	68
4.4.5	Modelo de Escoamento no primeiro nitrador	82
4.5	Distribuição de tempos de residência experimentais na bateria de reactores	86
4.5.1	Ensaio de hidrodinâmica na bateria de reactores	86
4.5.2	Testes de consistência aos dados recolhidos à saída da bateria . . .	87
4.5.3	Modelo de Escoamento na bateria de reactores	88
4.6	Validação do Modelo de Escoamento incorporado no modelo mecanístico	91
4.6.1	Resultados	92
4.6.2	Influência da concentração do ácido sulfúrico de recirculação na previsão da extensão da reacção e da temperatura	96
4.7	Conclusão	99
5	Modelos estatísticos para a formação de nitrofenóis	103
5.1	Introdução	103
5.1.1	Influência das variáveis processuais na formação dos subprodutos fenólicos	104
5.2	Análise exploratória de dados	106
5.2.1	Etapa reaccional e possíveis candidatos a regressores	106
5.2.2	Preparação dos dados industriais	108
5.3	Métodos de regressão	112
5.3.1	Regressão por mínimos quadrados parciais (PLS)	115
5.4	Modelos estatísticos com dados da fábrica	120
5.4.1	Construção dos modelos estatísticos	120
5.4.2	Validação dos modelos estatísticos	127

5.4.3	Análise de sensibilidade	129
5.5	Modelos estatísticos com alimentação faseada na fábrica	133
5.5.1	Justificação	133
5.5.2	Modelos e validação	133
5.6	Conclusão	139
6	Optimização da etapa reaccional de nitrção do benzeno	143
6.1	Optimização das condições operatórias actuais	144
6.1.1	Condições operatórias nominais	144
6.1.2	Previsões das condições operatórias óptimas	146
6.1.3	Ensaio industriais	147
6.1.4	Validação dos resultados	154
6.2	Alimentação faseada de reagentes à bateria de reactores industriais	157
6.2.1	Avaliação das diferentes alternativas de faseamento de reagentes	157
6.2.2	Ensaio industriais	158
6.2.3	Conclusões	168
6.2.4	Validação de resultados	170
6.3	Síntese de rede de reactores	172
6.3.1	Introdução	173
6.3.2	Metodologia usada na síntese da rede de reactores	175
6.3.3	Formulação matemática	176
6.3.4	Casos de estudo	180
7	Conclusão	189
	Bibliografia	195
A	Métodos analíticos utilizados para caracterização da mistura reaccional	209
A.1	Métodos analíticos utilizados na caracterização da fase orgânica	209
A.1.1	Cromatografia gasosa - CG	209
A.1.2	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência - HPLC	214
A.2	Métodos analíticos utilizados na caracterização da fase aquosa	219
A.2.1	Titulação de oxidação-redução	219
B	Estudo hidrodinâmico dos nitradores	223
B.1	Função de distribuição cumulativa de tempos de residência, $F(t)$	223
B.2	Preparação dos ensaios industriais	224
B.2.1	Duração do teste	224
B.2.2	Determinação do caudal de traçador injectado	224

B.2.3	Frequência da recolha de amostras	224
B.3	Balanços mássicos à injeção de traçador na fase orgânica do nitrador . . .	225
B.4	Evaporação de traçador durante recolha da amostra	227
B.5	Balanço molar ao traçador para os vários sistemas de reactores propostos	228
B.5.1	Modelo 1- Associação de um reactor pistão seguido por dois re-actores contínuos perfeitamente agitados	228
B.5.2	Modelo 2- Associação de um reactor pistão seguido por dois re-actores contínuos perfeitamente agitados com comunicação entre eles	229
B.5.3	Modelo 3 - Associação de um reactor pistão seguido por dois re-actores contínuos perfeitamente agitados com zona estagnante no primeiro.	230
B.5.4	Modelo 3 Simplificado: um reactor pistão seguido por um reactor perfeitamente agitado com zona estagnante.	231
B.6	Condições experimentais à saída de cada reactor da bateria	234
B.7	Condições operatórias à entrada da bateria	234
C	Modelos estatísticos para os nitrofenóis	237
C.1	Gama de validade dos modelos estatísticos	237
C.2	Análise de resíduos dos modelos estatísticos para os nitrofenóis	238
C.3	Confirmação da adequação dos modelos de regressão (AF)	239
D	Condições operatórias na optimização da etapa reaccional de nitração do benzeno	245
D.1	Resultados da optimização das condições operatórias e gama de validade do modelo	245
D.2	Resultados experimentais dos testes de alimentação faseada	246
E	Propriedades físicas dos compostos de nitração	249
E.1	Massa volúmica	249
E.2	Viscosidade	250
E.3	Tensão superficial	251
E.4	Capacidade calorífica e entalpia	251
E.5	Solubilidades	254
F	Fluxo molar do benzeno	257

Lista de Figuras

1.1	Representação esquemática do Modelo Matemático Ideal ou Real.	3
2.1	Ilustração das etapas do mecanismo de reacção de nitração do benzeno, segundo mecanismo proposto por Guenkel et al. (1996).	9
2.2	Estudo do sistema ternário $HNO_3 - H_2SO_4 - H_2O$, a 20 °C, por espectroscopia de Raman.	11
2.3	Ilustração das etapas do mecanismo de reacção de formação de dinitrofenol, segundo mecanismo proposto por Dummann (2009).	12
2.4	Comparação da composição do ácido misto à entrada do reactor, em patentes.	22
2.5	Comparação da temperatura de reacção, em patentes.	22
2.6	Comparação da quantidade de subprodutos formada, em patentes.	23
2.7	Esquema da etapa de reacção do processo de produção da Biazzi.	28
3.1	Representação das correntes no reactor líquido-líquido agitado incluindo os pressupostos do modelo de filme.	38
3.2	Esquema do processo de produção de mononitrobenzeno da CUF-QI.	41
3.3	Esquema da etapa de nitração do processo de produção de mononitrobenzeno da CUF- QI.	43
4.1	Perturbação em degrau num reactor perfeitamente agitado e respectiva resposta.	53
4.2	Curva $C_s(t)$ para reactores agitados e perturbações em degrau.	55
4.3	Dependência da condutividade com a concentração mássica.	58
4.4	Representação do sistema de injeção de traçador e de recolha de amostras.	61
4.5	Evolução temporal da concentração normalizada de MCH, teórica e experimental para todos os ensaios.	64

4.6	Valores experimentais da concentração de traçador à saída do reactor e perfis de concentração esperados para um RCPA e com desvio de escoamento ideal.	67
4.8	Modelo 1: Dois reactores contínuos perfeitamente agitados em série precedido por um reactor pistão.	70
4.7	Modelo 0 e valores experimentais para todos os ensaios.	71
4.10	Modelo 2: Dois reactores contínuos perfeitamente agitados em série, com comunicação entre eles, precedidos por um reactor pistão.	73
4.9	Modelo 1 e valores experimentais para todos os ensaios.	74
4.11	Modelo 2 e valores experimentais para todos os ensaios.	77
4.12	Modelo 3: Dois reactores contínuos perfeitamente agitados em série, com uma zona estagnante no primeiro RCPA, precedido por um reactor pistão.	78
4.13	Modelo 3 e valores experimentais para todos os ensaios.	81
4.14	Fracção de volume ocupado pelo 1º RCPA em função do caudal total de alimentação.	83
4.15	Caudal de recirculação entre RCPAs em função do caudal volumétrico de fase orgânica à entrada do 1º RCPA.	83
4.16	Atraso no sistema em função do caudal volumétrico de fase orgânica à entrada do 1º RCPA.	83
4.17	Comparação dos dados experimentais com os obtidos pelo Modelo 2 e pelo Modelo de Escoamento.	85
4.18	Evolução temporal da concentração de MCH, teórica e experimental para os ensaios 9 e 10.	87
4.19	Comparação dos dados experimentais com os perfis obtidos pelo Modelo de Escoamento e pelo Modelo dos RCPAs com atraso.	90
4.20	Percentagem mássica de MNB normalizada à saída dos nitradores prevista pelo modelo mecanístico real e ideal.	93
4.21	Temperatura normalizada à saída dos nitradores prevista pelo modelo mecanístico real e ideal.	95
4.22	Efeito da percentagem mássica de ácido sulfúrico sobre as previsões do modelo mecanístico real e ideal para a composição da fase orgânica e temperatura à saída dos nitradores 1 e $k - 2$	97
4.23	Efeito da percentagem mássica de ácido sulfúrico sobre as previsões do modelo mecanístico real e ideal para a composição da fase orgânica e temperatura à saída dos nitradores $k - 1$ e k	98
5.1	Etapa reaccional do processo de produção do MNB.	107

5.2	Gráficos de dispersão das possíveis variáveis regressoras em função da variável de resposta, DNF.	110
5.3	Gráficos de dispersão das possíveis variáveis regressoras em função da variável de resposta, TNF.	111
5.4	Seleção do número óptimo de componentes principais do modelo de previsão do DNF.	121
5.5	a - Valores estimados em função dos valores experimentais; b - Identificação de observações <i>outliers</i> e com elevado <i>leverage</i> , para o modelo de previsão do DNF.	123
5.6	Análise dos resíduos normalizados obtidos na construção do modelo de previsão de formação do DNF.	124
5.7	Seleção do número óptimo de componentes principais do modelo de previsão do TNF.	125
5.8	a - Valores estimados em função dos valores experimentais; b - Identificação de observações <i>outliers</i> e com elevado <i>leverage</i> , para o modelo de previsão do TNF.	126
5.9	Análise dos resíduos normalizados obtidos na construção do modelo de previsão de formação do TNF.	127
5.10	Valores estimados em função dos valores experimentais para os modelos de previsão dos dois subprodutos.	129
5.11	Sensibilidade da quantidade de dinitrofenol, trinitrofenol e total de NF formada à variação de: a) temperatura no primeiro nitrador e b) temperatura no último nitrador.	130
5.12	Sensibilidade da quantidade de dinitrofenol, trinitrofenol e total de NF formada à variação de: a) temperatura do ácido misto, b) caudal volumétrico de ácido misto.	131
5.13	Sensibilidade da quantidade de dinitrofenol e trinitrofenol e total de NF formada à variação da composição do ácido misto em: a) ácido nítrico e b) ácido sulfúrico.	132
5.14	Sensibilidade da quantidade de dinitrofenol e trinitrofenol e total de NF formada à variação de: a) tempo de passagem na bateria e b) razão molar do caudal de alimentação de benzeno e ácido nítrico.	133
5.15	Valores estimados em função dos valores experimentais para o modelo de previsão do DNF (AF).	136
5.16	Valores estimados em função dos valores experimentais para o modelo de previsão do TNF (AF).	137

5.17	Valores estimados em função dos valores experimentais para os modelos de previsão de formação dos subprodutos (AF).	138
6.1	Caudais mássicos de fase orgânica e volumétricos de ácido misto em cada uma das linhas de produção (NTA e NTB) ao longo do ensaio industrial. .	148
6.2	Percentagem mássica de ácido nítrico na fase ácida à saída do último nitrador de ambas as linhas de produção.	149
6.3	Evolução da quantidade de DNF, TNF e total de NF por tonelada de MNB produzido ao longo do teste industrial para as duas linhas de produção. .	151
6.4	Redução na quantidade de DNF, TNF e total de NF formada ao longo do teste industrial nas duas linhas de produção.	152
6.5	Temperatura à saída dos nitradores 1 e k , percentagem mássica de benzeno na fase orgânica e quantidade de DNF e TNF formada à saída da linha NTA previstas pelo MMR.	154
6.6	Temperatura à saída dos nitradores 1 e k , percentagem mássica de benzeno na fase orgânica e quantidade de DNF e TNF formada à saída da linha NTB previstas pelo MMR.	155
6.7	Reduções experimentais e previstas da quantidade total de nitrofenóis para ambas as linhas de produção.	157
6.8	Evolução da quantidade total de nitrofenóis por tonelada de MNB produzido em cada nitrador durante testes de AF.	161
6.9	Evolução da temperatura em cada nitrador durante testes de AF.	162
6.10	Evolução da quantidade de DNB por tonelada de MNB produzido em cada nitrador.	168
6.11	Quantidade de DNB formada por quantidade de MNB produzido em função da percentagem mássica de benzeno na fase orgânica à saída do último nitrador.	169
6.12	Comparação dos valores experimentais com os previstos pelo MMR para: a) Temperatura do primeiro e último nitrador; b) percentagem mássica de benzeno na fase orgânica à saída da bateria; c) quantidades de DNF e TNF formadas por tonelada de MNB.	171
6.13	Comparação entre as reduções na quantidade total de NF formada experimentais e previstas pelo MMR para os três testes de alimentação faseada.	172
6.14	Superestrutura genérica.	174
6.15	Configuração genérica da rede de reactores a otimizar.	175

6.16 Custos totais e de formação de nitrofenóis para uma configuração com duas baterias (Situação A) e uma bateria (Situação B) e respectiva gama de temperatura de operação.	181
6.17 Rede de reactores óptima.	185
6.18 Configuração seleccionada para a melhor rede de reactores.	185
B.1 Representação das correntes do reactor nos ensaios de injeção de traçador.	225
B.2 Representação do ponto de amostragem.	227
B.3 Comparação dos dados experimentais com os perfis obtidos através do Modelo 3 e do Modelo 3 Simplificado.	233
C.1 Resíduos normalizados em função de cada regressor do modelo de previsão do DNF.	238
C.2 Resíduos normalizados em função de cada regressor do modelo de previsão do TNF.	239
C.3 Selecção do número óptimo de componentes principais do modelo de previsão do DNF (AF) e do TNF (AF).	240
C.4 Identificação de observações <i>outliers</i> e com elevado <i>leverage</i> para os modelos de previsão do DNF (AF) e do TNF (AF).	240
C.5 Análise dos resíduos normalizados obtidos na construção do modelo de previsão de formação do DNF (AF).	241
C.6 Análise dos resíduos normalizados obtidos na construção do modelo de previsão de formação do TNF (AF).	242
C.7 Representação dos resíduos normalizados em função de cada um dos regressores do modelo de previsão do DNF (AF).	243
C.8 Representação dos resíduos normalizados em função de cada um dos regressores do modelo de previsão do TNF (AF).	244
E.1 Solubilidades e distribuições dos vários compostos intervenientes na reacção de nitração.	255

Lista de Tabelas

2.1	Patentes para o processo de nitração do benzeno utilizando ácido misto como agente nitrante (ND - Valores não disponíveis).	18
2.2	Patentes para o processo de nitração do benzeno utilizando ácido nítrico como agente nitrante.	24
2.3	Patentes para o processo de nitração do benzeno utilizando dióxido de azoto como agente nitrante (ND - Valores não disponíveis).	26
2.4	Condições de operação para os processos de nitração do benzeno com ácido misto.	27
3.1	Variáveis do modelo matemático de nitração do benzeno.	45
4.1	Propriedades físicas do benzeno e dos compostos orgânicos avaliados para traçador da fase orgânica.	57
4.2	Indicadores candidatos a traçador da fase aquosa.	58
4.3	Parâmetros de operação em cada ensaio experimental de injeção de traçador na fase orgânica.	62
4.4	Comparação dos tempos de residência médio teóricos e experimentais. . .	65
4.5	Atrasos normalizados do sistema de injeção e de recolha de amostras. . .	66
4.6	Coefficientes de determinação dos ajustes dos modelos de um e dois parâmetros ajustáveis para todos os ensaios.	68
4.7	Ajuste do Modelo 0 aos dados experimentais para todos os ensaios. . . .	70
4.8	Ajuste do Modelo 1 aos pontos experimentais para todos os ensaios. . . .	72
4.9	Ajuste do Modelo 2 aos pontos experimentais para todos os ensaios. . . .	75
4.10	Ajuste do Modelo 3 aos pontos experimentais para todos os ensaios. . . .	79
4.11	Desvio relativo entre os tempos de residência médio teóricos e experimentais sem atraso.	80
4.12	Comparação entre os valores dos parâmetros ajustados ao Modelo 2 e os obtidos através das correlações obtidas.	84

4.13	Parâmetros de operação em cada ensaio experimental de injeção de traçador na fase orgânica na bateria de reactores.	86
4.14	Comparação dos tempos de residência médio teóricos e experimentais para os ensaios na bateria.	87
4.15	Parâmetros do Modelo de Escoamento do nitrador quando aplicado à bateria.	89
4.16	Concentrações do traçador à entrada da bateria, valores experimentais e ajustados pelo Modelo de Escoamento e pelo Modelo RCPAs com atraso e coeficientes de determinação.	90
4.17	Percentagem mássica de MNB na fase orgânica e temperatura à saída dos reactores da bateria.	91
4.18	Percentagem mássica em ácido nítrico residual à saída da bateria, previsto pelos modelos mecanísticos real e ideal.	94
4.19	Percentagem mássica do ácido sulfúrico calculada (%AS) e ajustada (%AS*) e respectivos desvios.	97
5.1	Efeito do aumento das variáveis sobre a formação dos nitrofenóis.	106
5.2	Resumo da estatística descritiva das variáveis em estudo.	109
5.3	Análise de variância do modelo de previsão do DNF.	121
5.4	Análise de variância do modelo de previsão da formação de TNF.	125
5.5	Parâmetros de qualidade de previsão.	129
5.6	Resumo da estatística descritiva das variáveis em estudo para a construção dos modelos estatísticos (AF).	134
5.7	Análise de variância do modelo de previsão da formação de DNF (AF).	135
5.8	Análise de variância do modelo de previsão da formação de TNF (AF).	136
5.9	Parâmetros de qualidade de previsão para os modelos estatísticos (AF).	138
6.1	Dados experimentais (Exp.) e previstos pelo modelo matemático real (MMR) para vários regimes de produção.	145
6.2	Resultados da optimização com os cenários 1 e 2, para vários regimes de produção.	147
6.3	Temperatura nos nitradores 1, $k - 1$ e k e percentagem mássica de benzeno e ácido nítrico à saída do último reactor.	151
6.4	Procedimento experimental usado nos três testes de alimentação faseada.	159
6.5	Reduções obtidas nas quantidades de DNF, TNF e total de NF formadas nos nitradores $k - 2$ e k no primeiro teste industrial de alimentação faseada.	163
6.6	Reduções obtidas nas quantidades de DNF, TNF e total de NF formadas nos nitradores $k - 2$ e k no segundo teste industrial de alimentação faseada.	163

6.7	Reduções obtidas nas quantidades de DNF, TNF e total de NF formadas nos nitradores $k - 2$ e k no terceiro teste industrial de alimentação faseada.	165
6.8	Comparação das reduções alcançadas na quantidade de DNF, TNF e total de NF formada à saída da bateria face às várias situações.	167
6.9	Reduções obtidas na quantidade de DNB formada no último nitrador no terceiro teste industrial de alimentação faseada.	168
6.10	Resumo das configurações óptimas para a rede de reactores.	182
A.1	Compostos orgânicos da mistura reaccional analisados por CG.	210
A.2	Percentagens mássicas normalizadas das soluções-padrão.	211
A.3	Relatório de repetibilidade e reprodutibilidade para as análises por CG - laboratório de desenvolvimento.	214
A.4	Compostos nitrofenólicos da mistura reaccional analisados por HPLC.	216
A.5	Percentagens mássicas dos padrões de calibração de cromatografia líquida.	217
A.6	Relatório de repetibilidade e reprodutibilidade para as análises por HPLC - laboratório de desenvolvimento.	218
A.7	Relatório de repetibilidade e reprodutibilidade para as análises por HPLC - laboratório de análises.	219
A.8	Titulação do ácido nítrico - valores indicativos das quantidades a usar.	220
A.9	Relatório de repetibilidade e reprodutibilidade para as análises de titulação - laboratório de desenvolvimento.	221
B.1	Percentagem mássica de benzeno e de MNB à entrada e à saída do primeiro reactor (ensaios 1 a 8) e à saída da bateria (ensaios 9 e 10) e temperatura de operação.	226
B.2	Valores dos coeficientes da Equação (B.5) para diferentes gamas de concentração de benzeno e temperaturas normalizadas.	227
B.3	Ajuste do Modelo 3S aos pontos experimentais para todos os ensaios.	232
B.4	Condições operatórias calculadas à saída do primeiro e último reactor da bateria.	234
B.5	Condições operatórias à entrada da bateria para as diferentes amostras.	235
C.1	Gama de validade dos modelos estatísticos para a previsão de DNF e TNF.	237
D.1	Gama de aplicação das variáveis do modelo estatístico e valores das variáveis obtidos pelo MMR para vários regimes.	245
D.2	Quantidade de DNF, TNF e total de NF formada, por quantidade de MNB produzido, em cada nitrador ao longo do ensaio - primeiro teste.	246

D.3	Quantidade de DNF, TNF e total de NF formada, por quantidade de MNB produzido, em cada nitrador ao longo do ensaio - segundo teste.	246
D.4	Quantidade de DNF, TNF, total de NF e DNB formada, por quantidade de MNB produzido, em cada nitrador ao longo do ensaio - terceiro teste.	247
D.5	Percentagens mássicas de benzeno na fase orgânica e de ácido nítrico na fase aquosa à saída do último nitrador.	247
E.1	Coefficientes da correlação (E.1) para a massa volúmica dos compostos puros no estado líquido.	250
E.2	Coefficientes da correlação (E.3) para a viscosidade dos compostos puros no estado líquido.	250
E.3	Coefficientes da correlação (E.7) para a tensão superficial dos compostos puros no estado líquido.	252
E.4	Coefficientes da correlação (E.10) para a capacidade calorífica dos compostos puros no estado líquido.	252
E.5	Coefficientes da correlação (E.16) para o calor de diluição dos compostos puros a 0 °C.	254
F.1	Parâmetros utilizados no modelo mecanístico.	258
F.2	Constantes da função $f(x_{AS})$ da Tabela F.1.	259
F.3	Constantes da função $f(x_{AN})$ da Tabela F.1.	259

Capítulo 1

Introdução

As reacções de nitração têm sido estudadas desde início do século XIX, mas foi apenas no século XX que se assistiu a uma significativa evolução no desenvolvimento de novas tecnologias neste domínio. O interesse pela nitração de compostos aromáticos deve-se, não só à 'sede de conhecimento' por parte dos investigadores dos fenómenos químicos e físicos que estão por trás do processo, mas também devido à importância dos nitroaromáticos no mercado global.

A nitração adiabática do benzeno na presença de uma mistura aquosa de ácidos nítrico e sulfúrico, denominada ácido misto, é o processo químico actualmente vigente na CUF--Químicos Industriais S.A. (CUF-QI) para obter mononitrobenzeno (MNB), matéria-prima para a produção de anilina numa outra fábrica desta empresa. Tendo a CUF-QI sido o quarto maior produtor de anilina no mercado europeu em 2007 (IAD, 2007), actualmente com uma capacidade de produção de 300 kta, é evidente a importância da produção de mononitrobenzeno para a empresa. A posição que a CUF-QI ocupa no *ranking* europeu foi atingida com uma estratégia competitiva em relação aos concorrentes que deve ser mantida, o que exige uma elevada qualidade do produto a um preço ajustado, normalmente definido pelo valor do mercado. Uma elevada competitividade deve ser sustentada por um esforço ao nível de investigação e desenvolvimento.

Neste contexto surge este trabalho que se debruça sobre o actual processo de nitração do benzeno na CUF-QI e que pretende ser um contributo para a sua optimização, sem recorrer a investimento em novas tecnologias. Este estudo enquadra-se na estratégia da empresa que, ao longo dos últimos anos, tem desenvolvido investigação na área da nitração adiabática através de projectos em consórcio com as universidades.

A reacção principal deste processo, que conduz a um elevado rendimento em mononi-

trobenzeno, é acompanhada pela formação de subprodutos dinitrados e fenólicos. Estes, apesar de em pequena concentração, devem ser removidos para que o mononitrobenzeno atinja as especificações, e eliminados de acordo com a legislação em vigor. Assim, entende-se ainda existir oportunidade para melhoria da etapa de reacção neste processo de produção de mononitrobenzeno.

Ao longo dos anos surgiram na literatura estudos sobre a nitração do benzeno, mas ainda não são completamente conhecidos e aceites os mecanismos de transferência de massa e de reacção que dão origem aos nitrofenóis. Acresce ainda a falta de informação relativa às propriedades físicas destes compostos, que tem inviabilizado o desenvolvimento de modelos mecanísticos envolvendo as reacções secundárias. Tendo como ponto de partida o conhecimento adquirido em anteriores projectos em consórcio, considerou-se estarem reunidas condições para neste trabalho ultrapassar esta lacuna, fazendo uso dos dados do processo industrial para construir modelos empíricos que representem, de uma forma eficaz, a quantidade de subprodutos fenólicos formada no processo de nitração da CUF--QI.

Os modelos matemáticos são ferramentas fundamentais para dimensionar equipamento, seleccionar as condições operatórias para atingir os objectivos da produção, analisar os resultados obtidos na operação de instalações industriais, diagnosticar comportamentos anómalos e otimizar o processo. A CUF-QI considerou ser de interesse dispor deste tipo de instrumentos, havendo lugar para desenvolver novos modelos matemáticos para a etapa de nitração aromática, na sequência do recente aumento da capacidade de produção na fábrica de Estarreja. O âmbito deste trabalho estendeu-se para além da modelação do sistema de reactores existente actualmente. Os modelos matemáticos permitiram a realização de ensaios fundamentados para avaliação das repercussões da alimentação faseada de reagentes sobre a selectividade do processo.

Sistematizando o trabalho desenvolvido ao longo das várias etapas, é importante apresentar desde já a designação que será utilizada para os diferentes modelos matemáticos:

Designação	Descrição
Modelo Mecanístico Ideal	Engloba balanços mássicos e energéticos, cinética da reacção principal e transferência de massa segundo o modelo de filme. Considera-se que os reactores se comportam como reactores contínuos perfeitamente agitados (RCPAs).
Modelo Matemático Ideal - MMI	Modelo Mecanístico Ideal incluindo as reacções secundárias segundo o modelo estatístico de Santos (2005).
Modelo de Escoamento	Modelo que descreve a hidrodinâmica de escoamento do reactor industrial.
Modelos estatísticos para os nitrofenóis	Modelos estatísticos para a formação dos compostos secundários construídos com base nos dados da fábrica (ano de 2011).
Modelos estatísticos para os nitrofenóis (AF)	Modelos estatísticos para a formação dos compostos secundários construídos com base nos resultados dos ensaios de alimentação faseada.
Modelo Mecanístico Real	Modelo mecanístico incorporando o Modelo de Escoamento.
Modelo Matemático Real - MMR	Modelo Mecanístico Real incluindo o modelo estatístico para os nitrofenóis.

A Figura 1.1 é apresentada com o objectivo de facilitar a interpretação dos diferentes modelos e a forma como estão relacionados entre si.

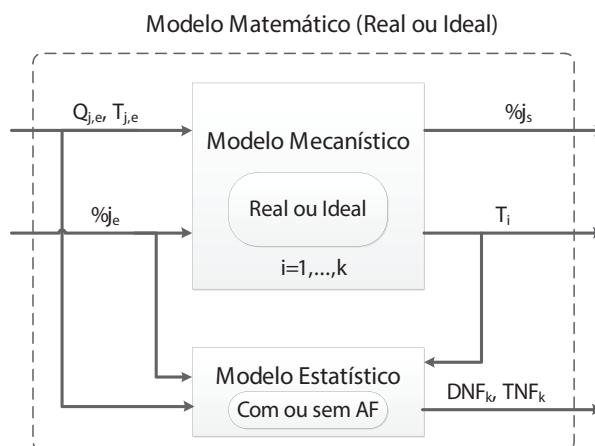


Figura 1.1: Representação esquemática do Modelo Matemático Ideal ou Real.

O modelo mecanístico ideal descreve a reacção de nitração do benzeno para um reactor i , considerando que este se comporta como um reactor contínuo perfeitamente agitado. As variáveis de entrada deste modelo são os caudais e temperatura das matérias-primas ($Q_{j,e}$ e $T_{j,e}$), assim como as composições mássicas destas correntes ($\%j_e$). Como foi mostrado anteriormente, a diferença entre o modelo mecanístico ideal e o real é a incorporação do modelo de escoamento obtido com base nos ensaios de distribuição de tempos de residência. As variáveis de saída em cada reactor são as composições mássicas dos compostos intervenientes ($\%j_s$) e a temperatura à saída do reactor (T_i).

Acoplado ao modelo mecanístico está o modelo estatístico que recebe como variáveis de entrada a temperatura, caudais e composições das matérias-primas, assim como as temperaturas dos reactores. Este modelo é aplicado à bateria e as variáveis de resposta são a quantidade de DNF e TNF por tonelada de MNB produzido na corrente da fase orgânica à saída do conjunto de reactores. Foram construídos dois modelos estatísticos, um deles com base em dados históricos da instalação e outro assente nos resultados dos ensaios de alimentação faseada realizados durante esta tese. A incorporação do modelo estatístico ao modelo mecanístico dá origem ao modelo matemático que permite descrever a nitração do benzeno, bem como prever a quantidade de subprodutos fenólicos formada durante a reacção de produção do mononitrobenzeno.

1.1 Organização da tese

A tese está estruturada em seis capítulos distintos, o primeiro dos quais, a introdução, descreve a motivação para este trabalho.

O Capítulo 2 é dedicado ao estado da arte referente ao processo de nitração, onde é apresentado um levantamento da evolução dos processos industriais acompanhado de quadros resumo que permitem seguir o percurso percorrido a nível de patentes até 2013. Na última secção deste capítulo são apresentadas as diferentes tecnologias de tratamento dos nitrofenóis, produtos secundários da nitração do benzeno.

O modelo matemático que considera o sistema de reactores da CUF-QI como ideal, desenvolvido anteriormente, é apresentado no Capítulo 3. Na Secção 3.3 é descrito de forma sucinta todo o processo industrial de nitração adiabática, sendo dada especial atenção à etapa de reacção na Secção 3.3.1, onde são também apresentadas as variáveis processuais utilizadas frequentemente ao longo de toda a tese.

Os modelos mecanísticos referidos antes consideram os reactores de nitração como reac-

tores contínuos perfeitamente agitados (RCPA). Num processo industrial que decorre em reactores de grande volume e onde o caudal total de alimentação dos reagentes é variável consoante o regime de produção pretendido, o escoamento através das unidades de reacção pode diferir do ideal, tornando assim importante a contabilização da hidrodinâmica do escoamento nos modelos matemáticos. Assim, o Capítulo 4 é dedicado ao estudo da hidrodinâmica dos reactores industriais, onde é feita uma breve introdução teórica à distribuição de tempos de residência, bem como à metodologia utilizada para a escolha do traçador adequado ao sistema em estudo (Secções 4.2 e 4.3, respectivamente). O procedimento experimental seguido durante os ensaios industriais está descrito na Secção 4.3, seguido da análise dos resultados nas Secções 4.4 e 4.5. A validação do modelo de escoamento obtido com bases em dados industriais é efectuada na Secção 4.6.

A problemática da formação dos nitrofenóis é introduzida no Capítulo 5, onde é feito um levantamento da influência das diversas variáveis processuais na formação destes subprodutos (Secção 5.1.1). Tendo como objectivo a construção de modelos estatísticos a partir dos dados industriais, o pré-processamento destes dados é realizado na Secção 5.2, seguida de uma breve apresentação do método de regressão aplicado na construção de novos modelos de previsão da formação de subprodutos (Secção 5.3), cujos resultados e desempenho são avaliados na Secção 5.4. Uma desvantagem inerente à utilização de dados industriais é a reduzida gama de trabalho de certas variáveis de operação, em particular das que mais influenciam a quantidade de subprodutos formada. Para ultrapassar esta situação tirou-se partido dos dados recolhidos durante os ensaios de alimentação faseada de reagentes aos nitradores para obter modelos estatísticos para a previsão dos nitrofenóis válidos numa gama mais alargada de condições. O desenvolvimento, a avaliação do desempenho e a validação destes modelos estatísticos são apresentados na Secção 5.5.

A optimização da etapa de nitrção da CUF-QI com base no modelo matemático real é estudada ao longo de todo o Capítulo 6. Numa primeira fase (Secção 6.1) avaliou-se a possibilidade de optimização das condições de operação da instalação, cujos resultados promissores deram origem a ensaios industriais. O desempenho do modelo foi avaliado por comparação das previsões para a redução de nitrofenóis com as reduções obtidas nos testes na fábrica. Numa segunda abordagem (Secção 6.2), o modelo matemático foi aplicado a uma configuração da instalação diferente em que foi considerado o faseamento de um dos reagentes ao longo da bateria de reactores. Os resultados dos ensaios industriais e a respectiva validação são apresentados na Secção 6.2. Estudou-se ainda a possibilidade de reformular a etapa de reacção de nitrção da CUF-QI com base na optimização de superestruturas. Na Secção 6.3 é descrita a metodologia usada na síntese da rede de reactores, a formulação matemática e os casos de estudo considerados.

O Capítulo 7 desta dissertação inclui as conclusões gerais, que sintetizam as apresentadas nos diferentes capítulos deste trabalho de doutoramento. São ainda apresentadas algumas sugestões para trabalho futuro, bem como alterações na etapa de nitração da CUF-QI que podem vir a contribuir para melhorar o processo de produção de MNB, referidas ao longo da tese.

Capítulo 2

Estado da arte

2.1 Mecanismos de nitração

A primeira reacção de nitração reportada data de 1834 e, curiosamente, o produto obtido foi nitrobenzeno através da reacção do benzeno com ácido nítrico fumegante (Urbanski, 1964; Hoggett et al., 1971). Ao longo do tempo ensaiaram-se outros agentes nitrantes aptos para a introdução directa de um grupo nitro ($-NO_2$), tais como: a mistura de ácidos nítrico e sulfúrico, normalmente designada por ácido misto; o dióxido de azoto na presença e na ausência de catalisadores e o ácido nítrico (Urbanski, 1964). Existe ainda a forma indirecta de nitração, onde primeiro é introduzido um grupo funcional no substrato e este é rapidamente substituído pelo grupo nitro. Neste método de nitração indirecta destacam-se duas alternativas: a adição de um grupo sulfónico ($-SO_3H$), que é trocado pelo grupo nitro quando entra em contacto com o ácido nítrico, ou a introdução de um grupo nitroso ($-NO$) oxidado posteriormente (Urbanski, 1964).

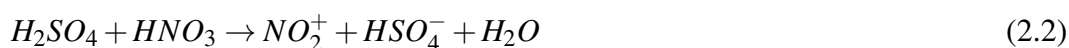
As reacções de nitração são exotérmicas, sendo o calor de reacção libertado dependente do composto aromático nitrado. A nitração pode ocorrer pelo mecanismo iónico ou pelo mecanismo de radical-livre, conforme o composto e as condições operatórias. Usualmente, os compostos aromáticos, os compostos heterocíclicos, o glicerol e os glicóis são nitrados através do mecanismo iónico, enquanto a nitração de alcanos, de cicloalcanos e de alkenos se dá pelo mecanismo de radical-livre (Kirk-Othmer, 1998). Os compostos aromáticos também podem ser nitrados através do mecanismo de radical-livre, mas normalmente estas reacções nem sempre são bem sucedidas (Kirk-Othmer, 1998). Neste trabalho apenas será abordada a nitração por mecanismo iónico, dado o interesse na nitração de compostos aromáticos, nomeadamente do benzeno.

2.1.1 Nitração do benzeno

De acordo com Urbanski (1964), Hoggett et al. (1971), Jones (1979) e Bansal (1998), o agente nitrante do benzeno é o ião nitrónio NO_2^+ proveniente da dissociação do ácido nítrico (Equação (2.1)).



A velocidade de nitração depende da concentração do ião nitrónio (Kirk-Othmer, 1998; Burns e Ramshaw, 2002; Santos, 2005) e verifica-se que a presença do ácido sulfúrico, em concentrações suficientemente elevadas mas inferiores a 90 % (Urbanski, 1964), conduz a uma maior dissociação em iões NO_2^+ (Equação (2.2)) catalisando a reacção de nitração (Carey, 2001). O mecanismo de nitração do benzeno pode ser representado pelas Equações (2.3) e (2.4).



O facto de a reacção ocorrer em meio heterogéneo dificulta o conhecimento exacto do mecanismo de reacção. A baixa solubilidade do benzeno e dos compostos nitrados no ácido misto, aliada ao facto de a reacção ser muito rápida, permite que esta ocorra na interface entre a fase orgânica e a fase aquosa (Guenkel et al., 1996; Burns e Ramshaw, 2002). O mecanismo aceite é descrito pelos seguintes passos, ilustrados na Figura 2.1:

- i O aromático é transferido através do *bulk* da fase orgânica para a interface e desta para a fase aquosa.
- ii Durante a difusão na fase aquosa, o aromático reage com o ião nitrónio.
- iii O composto nitrado é transferido para o *bulk* da fase orgânica, através da interface.

Nos processos de produção industrial conhecidos identificam-se compostos dinitrados, cuja reacção de formação é muito mais lenta que a reacção de mononitração e que ocorre igualmente na fase aquosa (Guenkel et al., 1996), devido à solubilidade do MNB nesta fase (Apêndice E). Por este motivo, os mecanismos de mono e dinitração competem entre si pelos iões de NO_2^+ . O subproduto dinitrado normalmente detectado é o 1,3 - dinitrobenzeno (DNB), cuja reacção é representada na Equação (2.5).

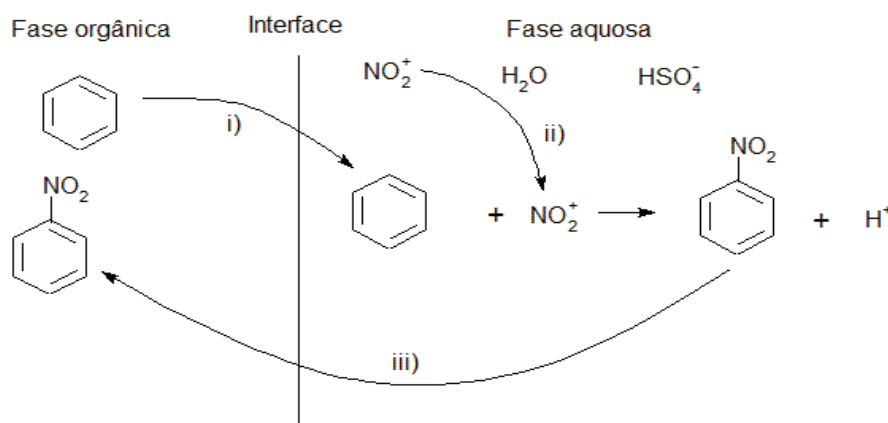
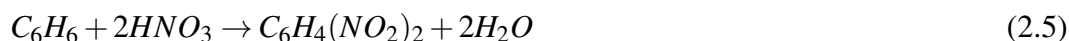
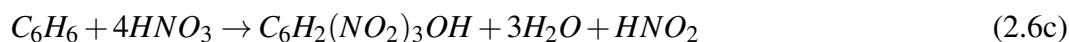
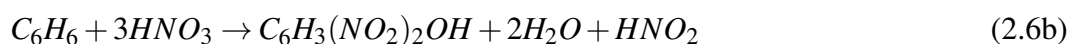
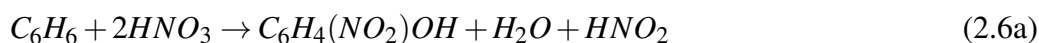


Figura 2.1: Ilustração das etapas do mecanismo de reacção de nitração do benzeno, segundo mecanismo proposto por Guenkel et al. (1996) [adaptado de Santos (2005)].

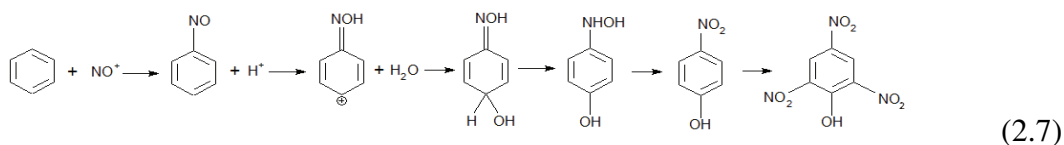


Para além da função nitrante, o ácido nítrico pode desempenhar uma função oxidante. A função nitrante prevalece quando o ácido nítrico se encontra em concentrações elevadas, diminuindo com a concentração. Quando a concentração de ácido nítrico tende para valores residuais, a função oxidante é acentuada (Urbanski, 1964), promovendo a formação de produtos secundários, os nitrofenóis (NF). Os compostos nitrados são, em geral, menos reactivos que o substrato que lhes deu origem devido ao efeito desactivador do grupo nitro. Assim, um núcleo aromático que ainda não tenha sido nitrado pode ser rapidamente oxidado a fenol, dando origem aos nitrofenóis (Urbanski, 1964): mononitrofenol (MNF), dinitrofenol (DNF) e trinitrofenol (TNF), segundo as Equações (2.6).



Ao longo dos anos tem sido desenvolvida muita investigação nesta área, mas ainda nenhum mecanismo de formação dos subprodutos está bem definido, existindo três possíveis candidatos a agente oxidante que incluem: o ião nitrosónio (NO^+), o ácido nítrico não dissociado (HNO_3) ou o ião nitronio (NO_2^+). É do conhecimento geral que a formação dos nitrofenóis implica a oxidação do benzeno a fenol e só depois a sua nitração (Hanson et al., 1976). Inicialmente, Titov (1958) propôs uma reacção entre o composto aromático e o ião NO^+ (Equação (2.7)), que veio a ser abandonada pelo mesmo autor, após alguns

ensaios experimentais (Hanson et al., 1976).



De modo a estudar a influência do HNO_3 não dissociado na produção dos compostos fenólicos, Guenkel et al. (1996) prepararam duas soluções de ácido misto com diferentes composições mássicas. Numa solução A (66,5 % H_2SO_4 , 3 % HNO_3 , 30,5 % H_2O), o HNO_3 não dissociado não era detectado e cerca de 75 % do ácido nítrico encontrava-se dissociado em iões nitrónio, enquanto a solução B (63 % H_2SO_4 , 4,5 % HNO_3 , 32,5 % H_2O) continha apenas 60 % de ácido nítrico na forma destes iões. Os resultados obtidos indicam que a formação de trinitrofenol pode ser reduzida quase em 50 % se for seleccionada a solução A, cuja composição do ácido misto garante inexistência de HNO_3 não dissociado. No entanto, esta diminuição na concentração de TNF é acompanhada por um aumento da quantidade de 2,6-DNF em cerca de 3 vezes, e de 15 % na quantidade de 2,4-DNF, o que se traduz numa redução de cerca de 8 % na quantidade total de nitrofenóis formada face aos valores obtidos quando se utiliza a solução B. A importância destes resultados, somada ao facto de a composição da solução de ácido misto utilizada no processo adiabático da CUF-QI se situar fora da região considerada óptima por Guenkel et al. (1996) espoletou o interesse em estudar a presença de ácido nítrico não dissociado no ácido misto da CUF-QI.

Na literatura encontram-se diversos estudos sobre a dissociação do ácido misto nos seus iões, tais como os efectuados por Edwards e Fawcett (1994). Edwards e Fawcett analisaram por espectrometria de Raman várias soluções de ácido misto, com diferentes concentrações nos dois ácidos. Este estudo permitiu a construção do diagrama ternário a 20 °C, visível na Figura 2.2, onde estão representadas as linhas que indicam o grau de dissociação de ácido nítrico observado. Nesta figura comprova-se que a região onde o ácido misto se encontra totalmente ionizado (abaixo da linha A) corresponde a composições molares de H_2SO_4 muito elevadas e baixas em HNO_3 e H_2O . À medida que se diminui a composição molar de ácido sulfúrico (e se aumenta a de ácido nítrico) a dissociação deixa de ser completa. No limite, para elevadas composições molares em água, o ião NO_2^+ deixa de ser detectado espectroscopicamente (esquerda da linha H). Na Figura 2.2 a gama de composições do ácido misto (I), definida por Guenkel et al. (1996) como a zona de operação mais vantajosa devido à ausência de ácido nítrico não dissociado, é sobreposta ao diagrama ternário obtido por Edwards e Fawcett (1994). Como se pode observar, os resultados obtidos por estes autores são contraditórios uma vez que a gama de composições

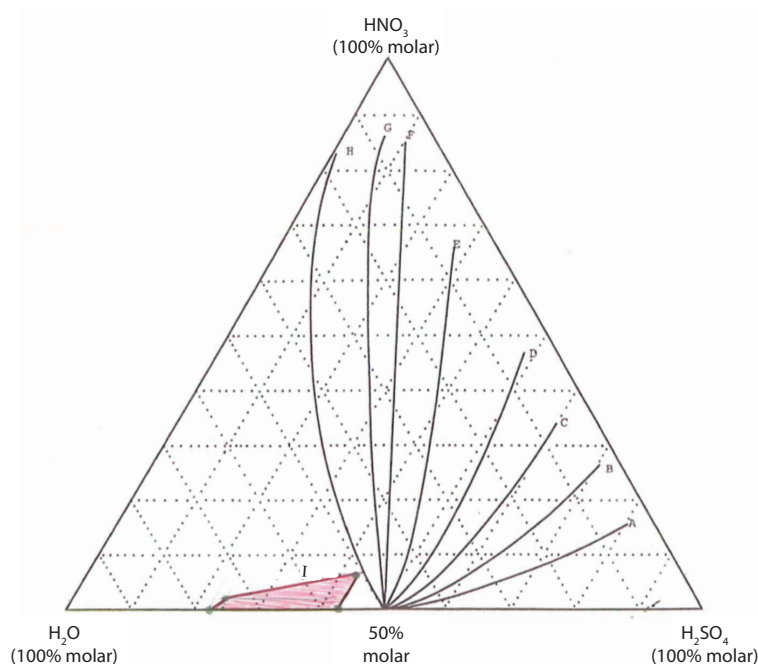


Figura 2.2: Estudo do sistema ternário $HNO_3 - H_2SO_4 - H_2O$, a $20\text{ }^\circ\text{C}$, por espectroscopia de Raman. As linhas representam a percentagem de dissociação de HNO_3 em NO_2^+ : A-100, B-80, C-60, D-40, E-20, F-10, G-5, H-limite de detecção e I-Guenkel et al. (1996) [Adaptado de Edwards e Fawcett (1994)].

definidas por Guenkel et al. (1996) está contida na zona do diagrama onde o ião NO_2^+ não é detectado espectroscopicamente e o ácido nítrico encontra-se maioritariamente na sua forma não dissociada.

Os resultados obtidos por Edwards e Fawcett (1994) podem ser confirmados em Bennett et al. (1946). Destaca-se ainda o trabalho desenvolvido por Marziano et al. (1998), onde é apresentada a relação entre a razão de concentrações molares $[NO_2^+]/[HNO_3]$ e a composição mássica de H_2SO_4 . Esta relação mostra que para soluções com percentagem mássica de H_2SO_4 entre 60 e 70 %, os valores estimados para a razão $[NO_2^+]/[HNO_3]$ são muito baixos, indicando uma baixa concentração de NO_2^+ nestas condições. Estes resultados são surpreendentes uma vez que está provado que a reacção de mononitração ocorre nesta gama de composições. Apesar disso, Edwards e Fawcett (1994) não põem em causa o mecanismo aceite para a nitração do benzeno mas adiantam que poderá haver outra espécie responsável pela formação do MNB, o $H_2NO_3^+$.

Esta informação questiona a indubitável função do ácido nítrico molecular atribuída por Guenkel et al. (1996) à formação de nitrofenóis, uma vez que o papel do NO_2^+ na nitração do benzeno ainda não foi rejeitado.

Bennett e Grove (1945) propõem que a reacção do aromático com o ião NO_2^+ decorra através do ataque do átomo de oxigénio ao benzeno (Equação (2.8)). Este mecanismo é diferente do sugerido na Equação (2.3) onde é o átomo de azoto que ataca o anel aromático.



No entanto, Burns e Ramshaw (1999) e Dummann (2009) defendem que a formação do fenol, precursor dos nitrofenóis, tem lugar na fase orgânica. A nitração do fenol dar-se-á na fase aquosa, como descrito nos seguintes passos e ilustrado na Figura 2.3, para a formação de dinitrofenol:

- i O agente oxidante é transferido através do *bulk* da fase aquosa para a interface da fase orgânica.
- ii Na interface da fase orgânica, o agente oxidante reage com o benzeno, formando fenol.
- iii O fenol é transferido através da interface para a fase aquosa onde reage com o ião nitrónio, formando os compostos fenólicos nitrados.
- iv Os compostos fenólicos nitrados difundem-se através da interface para o *bulk* da fase orgânica.

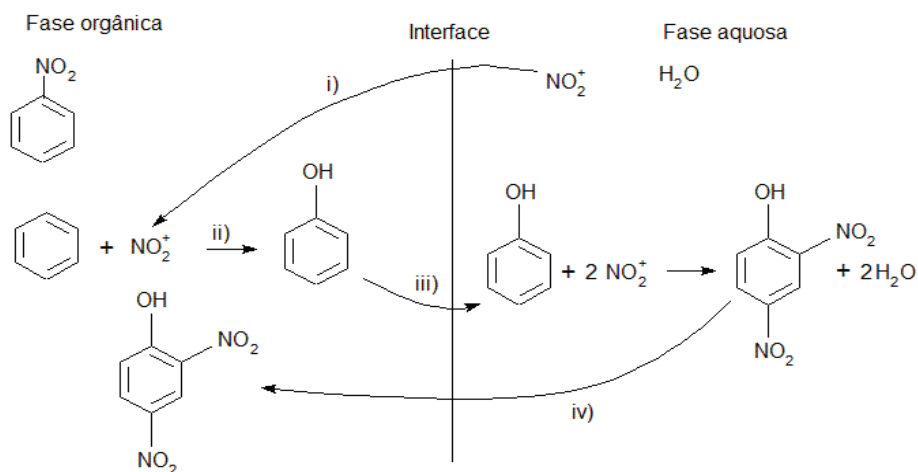


Figura 2.3: Ilustração das etapas do mecanismo de reacção de formação de dinitrofenol, segundo mecanismo proposto por Dummann (2009) [adaptado de Santos (2005)].

Será importante referir que o carácter oxidante do ácido sulfúrico presente no ácido misto não contribui para a formação dos nitrofenóis. Esta conclusão foi obtida no trabalho efectuado por Dummann (2009), onde se verificou que a reacção do benzeno apenas na

presença de ácido sulfúrico não conduz à formação do fenol.

A minimização da formação de compostos fenólicos é um dos principais objectivos para os investigadores do processo de nitração. Para além dos efeitos nefastos destes subprodutos no catalisador utilizado para a produção da anilina a jusante na cadeia processual, o investimento e os custos de operação necessários ao tratamento e remoção destes compostos são significativos.

2.2 Patentes

A crescente importância do mononitrobenzeno na indústria química desencadeou um enorme interesse pelo processo de nitração de compostos aromáticos, que pode ser comprovado pelo elevado número de patentes registadas nos últimos anos. Tratando-se de uma reacção em meio heterogéneo líquido-líquido, a transferência de massa entre as duas fases influencia a velocidade e extensão da reacção. Assim, com vista à optimização do processo têm vindo a ser desenvolvidas várias tecnologias de nitração, focando a atenção essencialmente na formação de pequenas gotículas de fase dispersa de modo a obter uma elevada área interfacial e assim melhorar a transferência de massa entre as fases. Na indústria, o agente nitrante mais utilizado é uma mistura de ácido nítrico e sulfúrico, designada por ácido misto. As condições operatórias da produção de MNB, como por exemplo, a composição de entrada do ácido misto, a temperatura de reacção, a percentagem de excesso de benzeno, entre outras, são também abordadas nestas patentes dada a sua influência na formação dos produtos secundários. Por outro lado, as desvantagens associadas à operação com ácido sulfúrico incentivaram o estudo da aplicação de outros agentes nitrantes, como o ácido nítrico e o dióxido de azoto (Urbanski, 1964). Contudo, apesar destes agentes nitrantes alternativos apresentarem bons resultados em termos de rendimento e formação de subprodutos, a sua utilização à escala industrial ainda não é conhecida. Um levantamento das patentes registadas até 2013, acompanhado por uma tabela resumo para cada agente nitrante, permite acompanhar a evolução cronológica neste domínio.

Ácido misto como agente nitrante

O processo adiabático de nitração empregando ácido misto desenvolvido por Castner, em 1941, é considerado o mais vantajoso e é actualmente o mais utilizado. Nesta patente, o processo contínuo de produção de MNB recorre a reactores agitados, operando nas con-

dições resumidas na Tabela 2.1, sendo de salientar as baixas percentagens mássicas de ácido nítrico no ácido misto, 2 a 8,5 %, face às percentagens mássicas de 20 a 50 %, normalmente utilizadas nos processos isotérmicos, na época os mais divulgados (Castner, 1941). À semelhança de Castner, Dubois et al. (1956) recorrem também a reactores agitados no processo de nitração do benzeno. No entanto, estes inventores retomam a nitração isotérmica operando com uma composição mássica em ácido nítrico entre 25 e 50 % e a uma temperatura de reacção na gama 46 - 93 °C.

A criação de uma emulsão homogénea nos vários reactores agitados é fundamental para garantir a qualidade do MNB formado e este é um objectivo difícil de alcançar. Por este motivo Shinichiro e Tadashi (1964) optaram pelo projecto de um reactor cilíndrico composto por várias secções agitadas, que opera em regime isotérmico e que atinge conversões de benzeno na ordem dos 90 a 98 %. De modo a completar a reacção, é possível acoplar um outro reactor do mesmo tipo, em série. Este reactor apresenta um menor investimento devido à construção mais simples e conduz a um produto final mais puro.

A reutilização da fase aquosa obtida no final da reacção é considerada uma desvantagem dos processos de nitração do benzeno propostos anteriormente, dada a necessidade de reconcentração e purificação do ácido sulfúrico fraco (Mares, 1945). Com o objectivo de evitar este tratamento do ácido sulfúrico, Mares (1945) sugeriu a nitração azeotrópica do benzeno onde o calor libertado pela reacção é aproveitado para evaporar uma mistura azeotrópica de água e benzeno. No processo patenteado por este investigador, a temperatura é mantida abaixo dos 100 °C, porém é indispensável a utilização de um sistema de vácuo para possibilitar a evaporação do azeótropo água/benzeno. Passados alguns anos, Dassel e Alloway (1975) retomaram a ideia anterior e sugeriram um processo de nitração azeotrópica optimizado, onde a temperatura podia chegar a 160 °C, dispensando a utilização de um sistema de vácuo e, conseqüentemente, diminuindo o investimento associado. O facto de este sistema operar acima de 120 °C (Dassel e Alloway, 1975), facilita a evaporação do azeótropo à pressão atmosférica e aumenta a produtividade em mononitrobenzeno, dado que a separação das duas fases, por decantação líquido-líquido, é melhorada devido à elevada temperatura a que a mistura reaccional se encontra.

Anos mais tarde, Alexanderson et al. (1977, 1978) patentearam trabalhos semelhantes ao de Castner (1941), onde utilizavam reactores mecanicamente agitados, alterando as condições de entrada dos reagentes (Tabela 2.1) com vista à diminuição da formação dos subprodutos. Num primeiro trabalho, em 1977, Alexanderson et al. sugeriram uma gama de percentagens mássicas de ácido nítrico no ácido misto entre 5 e 8,5 %, e o facto de este processo operar à pressão atmosférica implica que a temperatura do ácido misto não possa ser superior a 80 °C, temperatura de ebulição do benzeno. De modo a garantir uma

conversão completa do ácido nítrico, Alexanderson et al. aconselharam a utilização de um excesso de benzeno à saída do reactor entre 1 e 5 %. Um ano mais tarde, Alexanderson et al. (1978) melhoraram a proposta anterior sugerindo uma pressão de operação superior à atmosférica, aumentando assim a velocidade de reacção que passa a poder ocorrer a uma temperatura superior. A quantidade de benzeno a adicionar na reacção passou a um excesso de 10 %, em massa.

Aos reactores com agitação mecânica, para promover o aumento da área interfacial, estão associados elevados consumos energéticos e a existência de partes móveis é de evitar devido à necessidade de uma manutenção regular. De forma a ultrapassar estas dificuldades, outros investigadores desenvolveram novas tecnologias recorrendo a reactores tubulares, onde a formação de pequenas gotículas da fase dispersa é atingida de diferentes modos: injectores (Evans, 1990; Hermann e Gebauer, 1998), orifícios (Rae e Hauptmann, 1991; Guenkel et al., 1994) ou elementos de mistura (Morisaki et al., 1998; Chrisochoou et al., 2003; Gillis et al., 2003; Denissen et al., 2013; Munnig et al., 2013). A vantagem da utilização destes novos equipamentos é o aumento do grau de mistura face ao conseguido pela agitação mecânica. Evans (1990) conseguiu obter gotículas de benzeno, com um tamanho médio de $2 \mu\text{m}$, através da utilização de um injektor/atomizador do tipo *nozzle*. Contudo, Hermann e Gebauer (1998) afirmam que a melhor forma de misturar o ácido misto com um composto aromático de baixa densidade como o benzeno, consiste em adicionar o ácido através de um injektor inserido no eixo de uma corrente contínua de aromático. Em 1991, Rae e Hauptmann patentearam um reactor munido de múltiplos sistemas *jet impingement*, que é actualmente utilizado pela NORAM Engineering & Construction Ltd. (NORAM) no processo de produção de mononitrobenzeno. O *jet impingement* é atingido ao fazer passar a mistura reaccional por chicanas com múltiplos orifícios colocados ao longo do reactor. Estes orifícios encontram-se optimamente espaçados de modo a promover a dispersão da fase orgânica e, conseqüentemente, o aumento da velocidade da reacção. Em 1994, Guenkel et al. utilizaram o mesmo reactor patenteado por Rae e Hauptmann (1991), onde adicionaram sistemas de alimentação à entrada do reactor. Estes sistemas de alimentação da fase dispersa são tubos de pequeno diâmetro, fechados numa das extremidades, com orifícios que promovem a formação de pequenas gotículas de reagente e uma distribuição uniforme de benzeno na corrente de ácido misto.

Em 1998, surgiu a patente de Morisaki et al. que descreve um reactor tubular com elementos internos retorcidos, cuja configuração colmata muitos problemas associados à eficiência da mistura e a baixa velocidade de reacção. A presença de elementos de mistura a preencher todo o interior do reactor permite que a vaporização do benzeno no seu interior seja minimizada, possibilitando uma melhoria em termos de segurança da instalação. Em

2003, Gillis et al. desenharam um reactor tubular com elementos de mistura estáticos no seu interior, separados por zonas de coalescência. Os misturadores estáticos criam uma dispersão, promovendo o contacto entre as fases, enquanto a zona de coalescência reduz a área interfacial. Uma menor área de transferência entre fases a meio da reacção reduz a formação de compostos dinitrados.

O reactor patenteado por Chrisochoou et al., em 2003, é um reactor mais simples que os referidos previamente, e consiste num reactor tubular dividido por meio de pratos perfurados em 7 a 12 câmaras de reacção. Nesta configuração há ainda a possibilidade de alimentar os reagentes ao longo do reactor, nas várias câmaras que o constituem. Dez anos mais tarde, surgiu a patente de Munnig et al. (2013), onde foi utilizado um reactor idêntico ao patenteado por Chrisochoou et al. (2003), mas agora a operar a uma pressão elevada. Estes investigadores propõem a utilização do reactor com uma perda de carga entre 20 a 25 bar, permitindo a formação de uma menor quantidade de subprodutos apesar do elevado gradiente de temperatura observado entre a entrada e a saída do reactor. A diminuição da quantidade de subprodutos registada é decorrente de uma elevada produção horária por unidade de volume de reactor, denominada *space-time yield* (STY).

Para garantir uma boa mistura entre o benzeno e o ácido misto, Denissen et al. (2013) construíram um reactor tubular com vários elementos de dispersão distribuídos axialmente ao longo deste. Estes elementos de dispersão consistem em tubos torcidos (em forma de cotovelo), posicionados verticalmente, que dividem o reactor em 10 a 12 câmaras de reacção. Esta configuração suporta ainda a existência de elementos de mistura estáticos que, juntamente com os tubos, promovem a dispersão da fase orgânica na fase ácida. Para evitar correntes de retorno são preferencialmente utilizados pratos perfurados, como elementos estáticos, que originam uma perda de carga de 0,08 a 0,8 bar por prato.

As patentes referidas anteriormente sugerem uma operação em regime turbulento de modo a criar uma intensa mistura dos reagentes. Contudo, Harston et al. patentearam, em 2003, um microreactor onde os reagentes entram em contacto em regime laminar. O microreactor foi desenhado para que as duas fases se desloquem em canais diferentes e só entrem em contacto directo num determinado período de tempo, necessário à obtenção do produto desejado. A utilização deste microreactor em regime laminar aumenta o rendimento e a pureza do produto final e exclui a necessidade de separação da mistura reaccional. Nesta patente os investigadores apresentam dois exemplos elucidativos da enorme influência da concentração do ácido sulfúrico na formação de dinitrobenzeno e de dinitrofenol. De uma forma sucinta, a nitração do benzeno foi processada no mesmo microreactor, a uma temperatura de reacção de 90 °C e com uma percentagem mássica de ácido nítrico de 4,5 %, alterando-se apenas a percentagem mássica de ácido sulfúrico de 78 % para 73 %. A di-

minuição da composição do ácido sulfúrico originou uma redução de 3000 ppm para 500 ppm em DNB e de 300 ppm para 100 ppm de DNF. O facto de o estudo ser efectuado em pequena escala não é uma desvantagem pois, segundo os inventores, um *'scale-up'* não iria provocar alterações nas condições de reacção, contrariamente ao que acontece nos reactores convencionais. Contudo, para a operação em escala industrial seria necessário um elevado número de microreactores de forma a obter a produção desejada.

Em 2001, König et al. analisaram o efeito da adição de uma pequena quantidade de agente tensoactivo, na ordem dos ppm, sobre a velocidade da reacção e registaram um aumento da velocidade e do rendimento da reacção. Os tensoactivos podem ser aniónicos ou cationicos. Para a nitração de compostos aromáticos são recomendados os tensoactivos aniónicos, por exemplo os alquilsulfatos, com 10 a 22 átomos de carbono. Estas substâncias podem ser adicionadas nas correntes de entrada de ácido misto ou do composto aromático em qualquer tipo de reactor.

Em 2010, Berretta apresentou uma patente de produção de mononitrobenzeno, garantindo uma significativa redução dos subprodutos fenólicos e dinitrados face ao patenteado até à data, mantendo uma velocidade de reacção elevada. O processo de produção recorre a reactores tubulares, a reactores agitados em série ou a uma combinação de ambos. Apesar de ser bastante genérico e semelhante ao trabalho anteriormente descrito por Castner (1941), Alexanderson et al. (1977, 1978) e Guenkel et al. (1994), será dada alguma atenção a este trabalho devido à reduzida quantidade de subprodutos formados. A temperatura média nos reactores, que influencia a quantidade de subprodutos, é determinada pela percentagem mássica de ácido nítrico no ácido misto e pela temperatura do ácido misto à entrada do reactor. Berretta (2010) afirma que uma baixa percentagem mássica em ácido nítrico, compreendida entre 2 e 2,9 %, aumenta a eficiência do reactor, pois implica um caudal mássico de benzeno mais baixo, aumentando a quantidade de ácido misto relativamente ao benzeno. Assim, a dispersão do aromático na fase ácida é melhorada e a velocidade de coalescência é reduzida, aumentando a eficiência do reactor. Associada à baixa composição de ácido nítrico, a percentagem mássica de ácido sulfúrico no ácido misto deverá estar compreendida entre 60 a 73 %, com uma temperatura do ácido misto entre os 70 e 90 °C. O benzeno, que pode ser pré-aquecido ou introduzido na reacção à temperatura ambiente, é alimentado num excesso mássico de 6 a 8 %. O tempo de residência necessário à reacção completa é de 5 minutos. Nestas condições de operação é possível obter um MNB bruto com uma quantidade de nitrofenóis inferior a 1500 ppm e 100 ppm em dinitrobenzeno.

Posteriormente, em 2012, Hassan et al. patentearam um método para produzir mononitrobenzeno onde é utilizado um equipamento que promove uma fina dispersão, ou nano-

emulsão, do benzeno no ácido misto, o *High Shear Device - HSD*, que origina gotículas de fase dispersa com um diâmetro inferior a $1 \mu m$. Segundo os inventores, a principal vantagem do *HSD* é a diminuição das limitações à transferência de massa, que possibilitam maiores conversões em tempos de passagem inferiores. Com este equipamento a produção do MNB pode ocorrer a temperatura e pressão entre 20 a 230 °C e 2 a 60 bar, contudo os autores preferem operar entre 155-160 °C a 6 bar. No processo patenteado por Hassan et al., o baixo tempo de passagem no *HSD* pode não ser suficiente para atingir a conversão completa do ácido nítrico. Para contornar esta situação, estes inventores sugeriram a utilização de um reactor acoplado ao *HSD* para completar a reacção. No entanto, no caso de existirem vários *HSD* em série, a presença do reactor pode ser desnecessária.

A Tabela 2.1 condensa a informação coligida nestas patentes de reactores de nitração indicando ainda as condições de operação e os resultados obtidos a nível de subprodutos. Salvo indicação em contrário, as percentagens nesta tabela são ponderais. A apresentação das vantagens referidas pelos inventores e alguns comentários visa facilitar a apreciação e comparação dos diferentes trabalhos.

Tabela 2.1: Patentes para o processo de nitração do benzeno utilizando ácido misto como agente nitrante (ND - Valores não disponíveis.).

Patente	Processo/ Tipo reactor	Condições operatórias	Sub- produtos (ppm)	Vantagens/ Observações
Castner, 1941	Adiabático. Quatro reactores agitados em paralelo.	$T_{AM}=90 \text{ }^\circ\text{C}$ $T_{final}=110 \text{ }^\circ\text{C}$ $\%AN_e=2-8,5$ $t_r=10 \text{ min}$	ND	Menor consumo energia face ao processo isotérmico. Aumento da capacidade de produção face operação descontínua e isotérmica.
Mares, 1945	Isotérmico. Nitração azeotrópica da mistura água/benzeno.	$T = 40 - 90 \text{ }^\circ\text{C}$	ND	Desnecessária a etapa de reconcentração do ácido sulfúrico. Esta é feita nos reactores.
Dubois et al., 1956	Isotérmico. Reactores agitados.	$\%AN_e=25-50$ $\%AS_e=45-62$ $F_{AN}/F_B=0,63-1,30$ $T=46-93 \text{ }^\circ\text{C}$	ND	-

Continua na página seguinte

Tabela 2.1 - Patentes para o processo de nitrção do benzeno utilizando ácido misto como agente nitrante - continuação (ND - Valores não disponíveis.).

Patente	Processo/ Tipo reactor	Condições operatórias	Sub- produtos (ppm)	Vantagens/ Observações
Shinichiro e Tadashi, 1964	Isotérmico. Reactor cilíndrico composto por várias secções agitadas. Pode ser acoplado um 2º reactor do mesmo tipo.	$%AN_e=30-50$ $%AS_e=50-60$ $%Ag_e=5-15$ $F_{AM}/F_B=1-3$ $T=30-80\text{ }^\circ\text{C}$ $X_{1^\circ\text{reactor}} = 90-98\%$	ND	A temperatura no 2º reactor deve ser 3-20 °C superior à temperatura no 1º, para uma conversão total. Menos produtos dinitrados do que os obtidos pelo processo convencional, em descontínuo.
Dassel e Alloway, 1975	Isotérmico. Nitrção azeotrópica da mistura de água/benzeno.	$T = 120-160\text{ }^\circ\text{C}$ $%AS_e = 65$ $%AN_e=25$	DNF = 73	Excesso de água no reactor é removido com o azeótropo evitando reconcentração do AS. $T > 120\text{ }^\circ\text{C}$ favorece a vaporização do azeótropo à P_{atm} .
Alexanderson et al., 1977	Adiabático. Reactores tubulares, um ou mais reactores agitados em série ou reactor cilíndrico agitado.	$T_{AM}=40-80\text{ }^\circ\text{C}$ $T_{final}<145\text{ }^\circ\text{C}$ $%AN_e = 5-8,5$ $%AS_e = 60-70$ $t_r=0,5 - 7,5\text{ min}$ $%B_s = 1-5$	DNB <500	$%AN_e<5$ - volume de AM muito elevado. $%AN_e>8,5$ - formação de produtos dinitrados. $%AS_e<64$ - reacção muito lenta e incompleta. $%AS_e> 72$ - formação de produtos dinitrados excessiva.
Alexanderson et al., 1978	Adiabático. Reactores agitados em série.	$T= 80 - 120\text{ }^\circ\text{C}$ $%AN_e= 3 - 7,5$ $%AS_e= 58,5-66,5$ $%B_s= 10$	DNB <500	-
Evans, 1990	Adiabático. Reactor tubular com injec-tor/atomizador do tipo <i>nozzle</i> .	$%AN_e = 3-8,5$ $%AS_e = 58,5-70$ $%Ag_e>25$ $%B_s<10$ $T_{final}<145\text{ }^\circ\text{C}$	ND	Processo económico a nível de construção e operação. Operação segura e simples de controlar. Produto com elevada pureza.
Rae e Hauptmann, 1991	Adiabático. Micromistura proporcionada por múltiplas chicanas perfuradas ao longo do reactor.	-	ND	Grau de mistura maior que o obtido num reactor agitado ou num misturador estático. Equipamento compacto.

Continua na página seguinte

Tabela 2.1 - Patentes para o processo de nitração do benzeno utilizando ácido misto como agente nitrante - continuação (ND - Valores não disponíveis.).

Patente	Processo/ Tipo reactor	Condições operatórias	Sub- produtos (ppm)	Vantagens/ Observações
Guenkel et al., 1994	Adiabático. Reactor tubular com sistemas de alimentação de benzeno.	$T = 97 - 120 \text{ }^\circ\text{C}$ $T < 135 \text{ }^\circ\text{C}$ $\%AN_e = 2,8$ $\%AS_e = 69,5$ $\%Ag_e = 27,7$ $\%B_s = 0,5 - 25$ P_{atm}	DNB= 50 DNF= 1700 TNF não detectado	Mesma conversão que processos clássicos, num tempo de residência menor, reduzindo formação de subprodutos. $\%AS_e$ elevada promove uma maior dissociação do AN em NO_2^+ conduzindo à diminuição dos subprodutos.
Morisaki et al., 1998	Adiabático. Reactor tubular com elementos internos retorcidos alinhados ao longo do reactor	$T < 160 \text{ }^\circ\text{C}$ $\%AN_e = 1-8$ $\%AS_e = 55-70$ $\%Ag_e = 28-37$	ND	Aumento da eficiência de mistura e da velocidade de reacção. Redução de subprodutos.
Hermann e Gebauer, 1998	Adiabático. Reactor tubular com um injector no centro de uma corrente contínua axial de aromático.	$\%AN_e = 3-5$ $\%AS_e = 63-68$ $\%B_s = 10-15$ $\frac{F_A}{F_O} = 7-8$	DNB <200 NF <2000 TNF = 200-1000	Injector à entrada de um reactor tubular onde se completa a reacção. Este promove uma dispersão homogénea entre o benzeno e o MNB, diminuindo subprodutos.
König et al., 2001	Adiabático. Reactores tubulares/ agitados em série/tubulares com elementos estáticos.	Tensioactivo= 5-150 ppm $\%AN_e = 2,5-5$ $\%AS_e = 64-79$ $T_{AM} = 40-90 \text{ }^\circ\text{C}$ $\frac{F_O}{F_A} = 1,05-1,2$	ND	Aumento na velocidade da reacção e no rendimento, associados a uma maior selectividade.
Chrisochoou et al., 2003	Adiabático. Reactor tubular dividido em câmaras por pratos perfurados.	$\%AN_e = 3$ $T_{AM} = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ $T_{final} = 110 \text{ }^\circ\text{C}$	ND	Nitração do tolueno. Conversão completa. Possibilidade de distribuição da alimentação nas câmaras ao longo do reactor.
Gillis et al., 2003	Adiabático. Reactor tubular com misturadores estáticos e com zonas de coalescência.	$\%B_s$ (molar)=5-15 $\%AN_e = 2,5-6$ $\%AS_e = 62-68$ $\%Ag_e = 28-35$ $T_{AM} = 60-100 \text{ }^\circ\text{C}$ $T_{final} = 120-150 \text{ }^\circ\text{C}$ $\eta = 98,5 \%$	DNB <200 DNF <1650 TNF <500	Elevados rendimentos associados a baixos níveis de produtos dinitrados e NF. Baixa perda de carga reduz consumo de energia e investimento.

Continua na página seguinte

Tabela 2.1 - Patentes para o processo de nitrção do benzeno utilizando ácido misto como agente nitrante - continuação (ND - Valores não disponíveis.).

Patente	Processo/ Tipo reactor	Condições operatórias	Sub- produtos (ppm)	Vantagens/ Observações
Harston et al., 2003	Nitrção em regime laminar usando microreactores.	$T=90-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\%AS_e=70-75$ $\%AN_e=3-5$ $V_O=10\ \%V_{total}$	DNB <500 DNF <100	Não requer separação das duas fases.
Berretta, 2010	Adiabático. Reactores tubulares, agitados em série, ou uma combinação de ambos.	$T_{AM} = 70-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\%AN_e = 2-2,9$ $\%AS_e = 60-73$ $\%B_s = 6-8$ $t_r = 5\text{ min}$	NF <1500 DNB <100	$\%AN_e$ mais baixa: melhora a dispersão do benzeno e aumenta a dissociação do AN em NO_2^+ .
Hassan et al., 2012	Adiabático. <i>High Shear Device</i> com reactor agitado acoplado.	$\%AN_e=3$ $T=155-160\text{ }^{\circ}\text{C}$ $P<6\text{ atm}$	ND	Diminui as limitações à transferência de massa. Melhores rendimentos. Fina dispersão, ou nanoemulsão, do benzeno na mistura ácida.
Denissen et al., 2013	Adiabático. Reactor tubular com tubos torcidos como elementos de dispersão e elementos de mistura estáticos	$\%AN_e=2,5-4$ $\%AS_e=64-67$ $F_B/F_{AN}=1,05-1,2$ $t_r=0,5-2\text{ min}$ $P=2-5\text{ atm}$ $T_{AM}=55-95\text{ }^{\circ}\text{C}$ $T_{final}<130\text{ }^{\circ}\text{C}$	NF=1000-5000	Possibilidade de distribuição dos reagentes ao longo do reactor.
Munnig et al., 2013	Adiabático. Reactor tubular idêntico ao patenteado por Chrischoou et al., 2003	$\%AN_e=3-5$ $\%AS_e=66-69$ $F_{AM}/F_B= 12/1-18/1$ $T_{final}=130-140\text{ }^{\circ}\text{C}$ $STY=7\frac{TON_{MNB}}{m^3h}$	DNB=180 NF=2000	Conversão superior a 99 %. Gradiente de temperatura da reacção entre 20 a 60 °C e elevada perda de carga (20 a 25 bar).

Uma comparação ilustrativa das condições utilizadas pelos vários investigadores está presente nas Figuras 2.4 a 2.6. As Figuras 2.4 e 2.5 apresentam condições de operação, nomeadamente a composição do ácido misto e a gama de temperatura nos reactores. Os resultados obtidos a nível de subprodutos, quando disponíveis, foram compilados na Figura 2.6.

A Figura 2.4 mostra duas tendências distintas na evolução da composição do ácido misto à entrada do processo. A percentagem mássica em ácido nítrico tem vindo a diminuir enquanto a percentagem mássica em ácido sulfúrico aumentou, uma vez que é consensual a sua influência positiva sobre a dissociação do ácido nítrico. A temperatura do processo

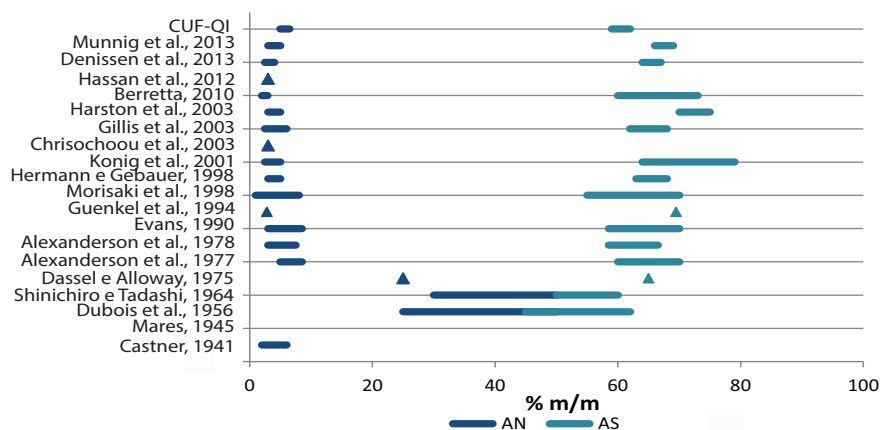


Figura 2.4: Comparação da composição do ácido misto à entrada do reactor, em patentes.

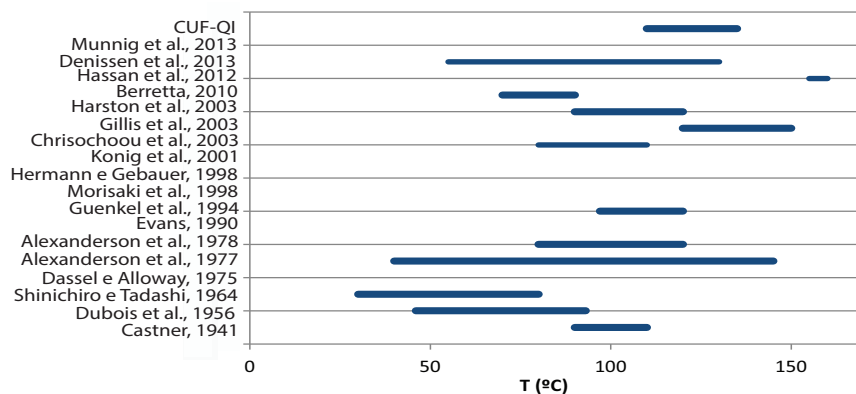


Figura 2.5: Comparação da temperatura de reacção, em patentes.

influencia a velocidade da reacção principal e das reacções secundárias e nas patentes mais recentes, referentes a um modo de operação adiabático, essa temperatura pode ultrapassar os 100 °C (Figura 2.5). Todavia, Gillis et al. (2003) referem um valor máximo de 150 °C, que surpreende face à baixa concentração de subprodutos formados que indicam. Uma vez que a redução dos subprodutos é uma preocupação, é possível comparar essa informação na Figura 2.6. Aí se evidencia que o dinitrobenzeno apresenta baixas concentrações, padrão que não é seguido pelos nitrofenóis, nomeadamente o DNF, cujo teor pode chegar aos milhares de ppm. Apenas as patentes de Harston et al. (2003) e de Dassel e Alloway (1975) invertem este padrão. Contudo, a pequena quantidade de dinitrofenol obtida na patente de Dassel e Alloway (1975) é esperada dado o carácter isotérmico do seu processo. As baixas concentrações de DNF alcançadas no trabalho de Harston et al. (2003) merecem uma atenção especial, sendo de referir que foram obtidas

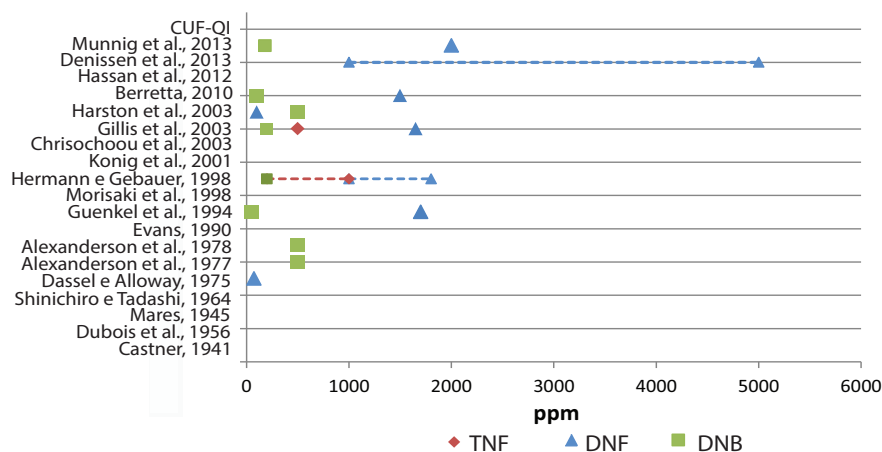


Figura 2.6: Comparação da quantidade de subprodutos formada, em patentes.

num microreactor. As comparações de desempenho em termos de subprodutos formados devem ser feitas cuidadosamente, dada a enorme influência da extensão da reacção do benzeno na formação dos nitrofenóis. A avaliação do processo em termos de formação de subprodutos não tem significado se a conversão em mononitrobenzeno for diferente entre processos pois, apesar de ser muito importante a minimização da quantidade de compostos fenólicos, é imprescindível que estes se mantenham competitivos no que respeita à produção alcançada. Assim, as comparações devem ser efectuadas entre processos que apresentem valores de conversão idênticos, o que nem sempre é possível, dada a falta desta informação nas patentes referidas.

Ácido nítrico como agente nitrante

A utilização do ácido sulfúrico como catalisador da reacção de nitração tem associada uma grande variedade de problemas. A reconcentração de um grande caudal de ácido sulfúrico envolve um consumo energético que se traduz numa factura significativa; do ponto de vista técnico a elevada corrosividade exige materiais de construção adequados sendo ainda um composto tóxico. De forma a evitar a sua utilização, vários investigadores têm focado a sua atenção no desenvolvimento de tecnologia onde este composto é dispensado. O emprego de uma solução de ácido nítrico como agente nitrante é possível, mas é requerido um excesso molar de ácido relativamente ao composto orgânico, pois a concentração dos iões nitrónio numa solução de ácido nítrico é menor do que numa solução de ácido misto (Thiem et al., 1978). Normalmente, estes processos operam em regime isotérmico.

O processo de nitração usando uma solução de ácido nítrico patenteado por Thiem et al. (1978) recorre a reactores agitados em cascata equipados com serpentinas e camisa de

arrefecimento, a reactores tubulares ou a uma combinação destes, com uma percentagem mássica em ácido nítrico de 40 a 68 %. A nitração de uma mistura de benzeno e tolueno com vista à obtenção de mononitrobenzeno e dinitrotolueno (DNT) foi apresentada por Carr e Toseland (1990). A nitração desta mistura de aromáticos pode ser efectuada com recurso a uma solução concentrada de ácido nítrico numa gama entre os 86 e 92 %. Os processos patenteados por Thiem et al. (1978) e Carr e Toseland (1990) operam a temperaturas baixas, por questões de segurança, minimizando o risco de explosividade associado a misturas de ácido nítrico e mononitrobenzeno. Segundo Mason et al. (1965) a 80 °C, esta zona de explosividade é delimitada por três pontos no diagrama ternário (HNO_3-H_2O-MNB), em massa: (90, 0, 10), (45, 35, 20) e (15, 0, 85).

Existem outros processos de nitração em que o ácido sulfúrico é substituído por catalisadores sólidos. O agente nitrante comumente utilizado nestes processos heterogéneos é o ácido nítrico em fase gasosa (Bakke e Liaskar, 1983; Sato et al., 1991a,b; Kouwenhoven et al., 1994b; Dongare et al., 2004), mas a sua aplicação em fase líquida também é possível (Kouwenhoven et al., 1994a; Lakshimi et al., 2002).

Earle e Katdare (2005) sugeriram a adição de líquidos iónicos em substituição do ácido sulfúrico. Os líquidos iónicos podem ser bem sucedidos na reacção de nitração se a forma ácida do anião for mais forte que o ácido nítrico, favorecendo a autoionização em vez da protonação do anião do líquido iónico. Assim, o ácido nítrico protonado ($H_2NO_3^+$) perde uma molécula de água e transforma-se em NO_2^+ . Segundo os autores, a utilização de um líquido iónico hidrofóbico conduz a um rendimento perto dos 99 % em mononitrobenzeno. A separação dos produtos de reacção dos líquidos iónicos pode ser feita por destilação sob vácuo, extracção por solvente ou por destilação com injeção de vapor a uma temperatura entre 120 e 140 °C e à pressão atmosférica.

Tabela 2.2: Patentes para o processo de nitração do benzeno utilizando ácido nítrico como agente nitrante.

Patente	Processo	Condições operatórias	Vantagens/Observações
Thiem et al., 1978	Isotérmico. Reactores agitados em série e/ou reactores tubulares.	T=50-90 °C %AN _e =40-68 %AN _s =2-25 F _{AN} /F _B =7-30 X=90-98%	Necessário excesso de AN.
Bakke e Liaskar, 1983	Catalisador sílica-alumina. Benzeno (g). AN (g).	T = 120-250 °C %AN _e (g) = 65 Gás arraste: N ₂	A reacção dá-se na interface gás-sólido. Catalisador estável e fácil de regenerar.

Continua na página seguinte

Tabela 2.2 - Patentes para processos de nitrção de aromáticos utilizando ácido nítrico como agente nitrante - continuação.

Patente	Processo	Condições operatórias	Vantagens/Observações
Carr e Toseland, 1990	Isotérmico. Produção de MNB e DNT.	T=40-70 °C %B=20-80 %AN _e =86-92 t _r =2-8 min	A presença de AS interfere na selectividade do processo e conduz a um produto com mais mononitrotolueno e DNB.
Sato et al., 1991a	Catalisadores compósitos de óxidos ácidos ou 'acidic sheet clay minerals'. Benzeno (g). AN (g)	%AN _e =20-30 ou 98 F _{AN} /F _O =2/1-1/5 T=120-200 °C	Catalisadores com elevada actividade e com boa selectividade. Materiais de construção menos dispendiosos e exigentes devido ao uso de ácido diluído.
Sato et al., 1991b	Benzeno (g). AN (g) Transportadores, tais como sílica impregnado com AS.	F _{AN} /F _O =2/1-1/5 T=120-200 °C	AN concentrado ou diluído. O AS é adicionado intermitentemente, não se observando diminuição da actividade do catalisador.
Kouwenhoven et al., 1994a	Catalisador zeólito clinoptilolite. Benzeno (g). AN (aq).	T = 50-250 °C %AN _e (aq)>50	-
Kouwenhoven et al., 1994b	Catalisador zeólito mordenite. Benzeno (g). AN (g)	T = 127-250 °C %AN _e (g)> 50	-
Lakshimi et al., 2002	Catalisador modificado com metais. Benzeno (l). AN fumegante.	T=25-155 °C F _{AN} /F _O =0,3-1,2 t _r =15-120 min	Suporte do catalisador barato.
Dongare et al., 2004	Catalisador de MoO ₃ /SiO ₂ . Benzeno (g). AN (g)	T=100-250 °C	Rendimento elevado sem formação de subprodutos.
Earle e Katdare, 2005	Nitrção na presença de um líquido iónico.	%AN _e = 68 T = 20-80 °C P _{atm}	Sem formação de subprodutos. O líquido iónico não é consumido.

Dióxido de azoto como agente nitrante

Um outro composto que, a nível laboratorial, também tem tido sucesso a desempenhar o papel de agente nitrante é o dióxido de azoto. Estudos efectuados por Urbanski (1964) demonstraram que é possível nitrar o benzeno usando este agente, normalmente com baixa selectividade, dependendo da temperatura a que ocorre a reacção. Estes resultados podem ser melhorados se for adicionado um catalisador que favoreça a reacção. A utilização do dióxido de azoto na presença de sílica activada, a temperaturas perto dos 300 °C, pode conduzir a valores de rendimento de cerca de 83,6 % (Urbanski, 1964).

A aplicação do NO_2 ou do N_2O_5 como agente nitrante tem vindo a ser alvo de vários estudos laboratoriais para analisar a influência de diferentes catalisadores na velocidade de reacção de nitração do benzeno tendo estes estudos conduzido a patentes (Tabela 2.3). A nitração em fase gasosa é vantajosa porque é simples, não implica o manuseamento do ácido sulfúrico, e o NO_2 não é caro.

Tabela 2.3: Patentes para o processo de nitração do benzeno utilizando dióxido de azoto como agente nitrante (ND - Valores não disponíveis.).

Patente	Processo	Condições operatórias	Vantagens/Observações
Wilhelm, 1938	Leito de sílica gel. Benzeno (g). NO_2 (g).	$t_r=60$ min $T_{sílica}=300$ °C $\eta_B=32$ %.	A sílica absorve a água formada na reacção. O excesso de benzeno pode ser reciclado. Possibilidade do NO formado ser oxidado a NO_2 e reciclado.
Schumacher et al., 1984	Peneiros moleculares. Benzeno (g). NO_2 (g)	$T=150-175$ °C $F_{NO_2}/F_B=5$	Pré-tratamento do catalisador durante 5 a 30 min com NO_2 . Elevada conversão e selectividade em MNB. Baixo consumo energético.
Sato e Nakamura, 1985	Catalisador óxido metálico contendo pelo menos dois metais. NO_2 (g) ou N_2O_4 (g).	Mistura de NO e O_2 $\%B_s$ (molar)=0,1-3 $T=80-250$ °C	Actividade catalítica superior aos catalisadores de sílica-gel. Maior selectividade.
Lee et al., 2001	Activação do O_2 pressurizado por um catalisador inorgânico, que por sua vez activa o NO_2 .	ND	Possibilidade de recuperar o catalisador devido à sua insolubilidade.
Eiermann e Ebel, 2002	Aromático em fase líquida, reage com um óxido de azoto numa corrente gasosa que contém O_2 , na presença de um catalisador.	$T=40-80$ °C $P>P_{atm}$	Agentes nitrantes: NO , N_2O_3 , NO_2 . Processo em leito fixo ou fluidizado. A reacção deve ser iniciada na presença de água.

A Tabela 2.3 mostra ainda que a nitração em fase gasosa é comum a algumas destas patentes onde a aplicação de catalisadores sólidos é a técnica mais usual. Normalmente, estes processos ocorrem a temperaturas elevadas e, por vezes, a pressões altas. Apesar das vantagens da utilização de agentes nitrantes na ausência de ácido sulfúrico, a hipótese da sua aplicação industrial é afastada pois as características que são importantes a nível comercial, como por exemplo a conversão, encontram-se aquém do requerido. Assim

sendo, os processos de nitração que recorrem ao ácido misto ainda são os que melhor satisfazem as necessidades actuais dos produtores de mononitrobenzeno.

2.3 Processos Industriais

A nível industrial são conhecidos dois processos de produção de mononitrobenzeno utilizando ácido nítrico como agente nitrante e ácido sulfúrico como catalisador que diferem no modo de operação: o processo isotérmico, onde a temperatura da reacção é mantida constante, e o processo adiabático onde as trocas de calor com o exterior são muito reduzidas. O processo de produção de MNB conduzido de modo isotérmico é o mais antigo e pode ser operado em descontínuo ou em contínuo, sendo a produção em contínuo preferida pelos produtores mundiais (Nexant, 2003) por ser mais rentável, com um menor custo de capital e maior produtividade. O processo adiabático foi concebido como um processo contínuo. As principais diferenças entre estes processos estão sintetizadas na Tabela 2.4.

Tabela 2.4: Condições de operação para os processos de nitração do benzeno com ácido misto (Kirk-Othmer, 1998).

		Isotérmico		Adiabático
		Descontínuo	Contínuo	Contínuo
Composição do ácido misto (%m/m)	AS_e / AN_e	50-60 / 27-32	50-65 / 20-50	55-79 / 2-8,5
Temperatura de reacção (°C)		Inicial: 50-55 Final: 90	50-100	40-150
Tempo de reacção		2-4 h	10-30 min	30-450 s
Rendimento (% m_{MNB}/m_{HNO_3})		95-98	96-99	99,3-99,8

Apesar de ter caído em desuso, o processo isotérmico contínuo foi utilizado pela Biazzi, líder em tecnologia da nitração há mais de 50 anos, até um passado recente (Nexant, 2011). Este processo isotérmico utilizava três reactores agitados com arrefecimento interno existindo um separador líquido-líquido entre o segundo e o terceiro reactores. Segundo a Nexant (2003), a tecnologia utilizada por esta empresa envolve a entrada do ácido misto fresco no terceiro nitrador sendo a introdução do benzeno feita no primeiro, como exemplifica a Figura 2.7. Este desfasamento na introdução dos reagentes implica que o benzeno reaja, numa primeira fase, com ácido misto pobre em ácido nítrico e que apenas no último nitrador entre em contacto com o ácido misto fresco, de modo a completar a reacção. A entrada do benzeno fresco no primeiro reactor possibilita a extracção do mo-

nonitrobenzeno residual que está presente no ácido misto fraco, proveniente do terceiro nitrador, dada a sua maior afinidade com o benzeno (Chauvel e Lefebvre, 1989). O tempo de reacção é de 15-20 minutos, mantendo-se a temperatura a 50 °C. Após separação, o mononitrobenzeno é lavado com água para retirar o ácido dissolvido na fase orgânica, seguindo-se uma lavagem com soda cáustica para remoção dos nitrofenóis e, por fim, é novamente lavado com água. Dependendo da pureza pretendida, o MNB pode ainda ser sujeito a uma separação gás-líquido, para remover água residual, e a uma operação de destilação, de modo a obter um MNB refinado. No final da reacção, o ácido sulfúrico diluído é enviado para um concentrador por onde passam, em contracorrente, gases de combustão a uma temperatura elevada (≈ 680 °C) que removem parte da água presente, originando uma solução de ácido sulfúrico com concentração superior a 93 % (Nexant, 2003).

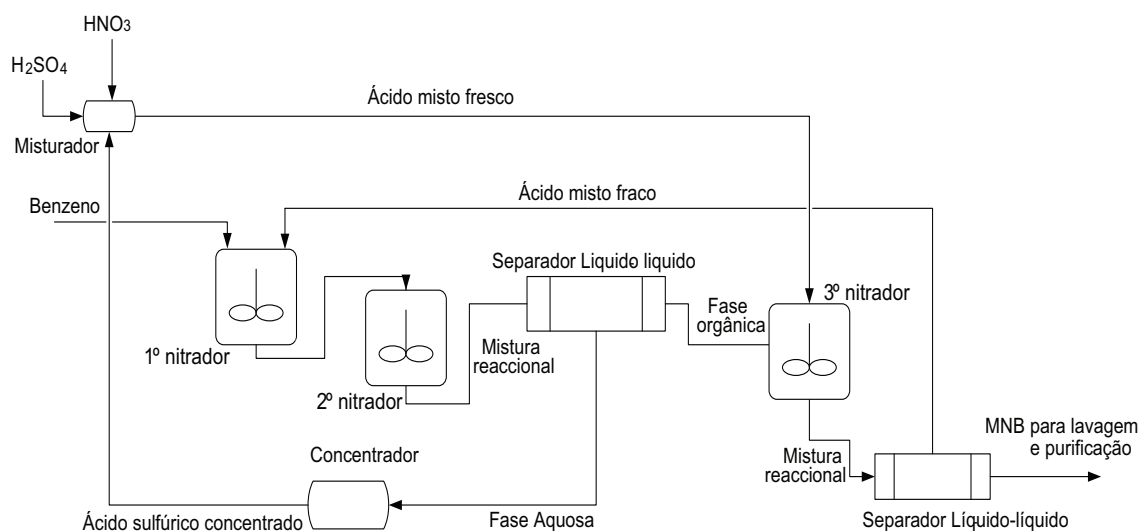


Figura 2.7: Esquema da etapa de reacção do processo de produção da Biazzí (Nexant, 2003).

Em 1941, Castner sugeriu o processo de nitração adiabático que tira partido do ácido sulfúrico presente no ácido misto para absorver a água formada e o calor da reacção. Este processo dispensa a utilização de arrefecimento, permitindo que a temperatura de reacção aumente até um máximo que é normalmente definido de acordo com níveis de segurança. De facto, tanto a reacção de nitração do benzeno como a de formação dos produtos secundários são reacções exotérmicas que, na ausência de um eficiente controlo da temperatura, podem desencadear o fenómeno de *runaway* térmico (Mannan e Lees, 2005). É ainda de salientar que uma temperatura muito elevada promove reacções indesejadas (Chauvel e Lefebvre, 1989), representando uma desvantagem do processo adiabático pois favorece a formação de subprodutos fenólicos, praticamente inexistente no processo isotérmico

(Nexant, 2003). A temperatura da fase aquosa à saída do último reactor permite reduzir o consumo energético associado à operação de reconcentração do ácido sulfúrico, no final da reacção. Dadas as vantagens do processo adiabático relativamente ao processo isotérmico, muitos dos produtores de MNB alteraram o seu processo de produção.

A NORAM é detentora de tecnologia de produção de mononitrobenzeno utilizada por várias empresas, tais como a CUF-QI, em Portugal, a First Chemical Corp. nos Estados Unidos da América e a Bayer na Bélgica, entre outras (NORAM, 2011). Focando a sua atenção na criação de uma elevada área interfacial líquido-líquido, o último modelo de reactor adiabático desenvolvido pela NORAM, descrito na Secção 2.2 recorre a sistemas *jet impingement*, optimamente espaçados ao longo do reactor, para promover uma fina dispersão da fase orgânica no ácido misto (Rae e Hauptmann, 1991). Os tempos de residência neste reactor chegam a ser da ordem dos 2 a 3 segundos (Nexant, 2003). A elevada velocidade de reacção obtida com os *jet impingement* permite a utilização de um ácido misto com uma baixa percentagem mássica em ácido nítrico, reduzindo assim a velocidade de formação dos subprodutos (Nexant, 2003). A elevada percentagem mássica do ácido sulfúrico no ácido misto aliada à baixa percentagem mássica de ácido nítrico e às condições de escoamento pistão conduzem a uma redução de 50 % na quantidade de subprodutos fenólicos formada neste processo, face à obtida no primeiro processo de produção adiabático (NORAM, 2011), chegando mesmo a alcançar quantidades vestigiais de trinitrofenol. A mistura reaccional é enviada para um separador líquido-líquido, onde ocorre a separação da fase orgânica da fase aquosa, sendo que a corrente orgânica, constituída por MNB, benzeno não reagido e impurezas formadas, é posteriormente direccionada para a etapa de lavagem onde os nitrofenóis e os ácidos minerais são extraídos com soda cáustica. O excesso de benzeno é retirado da fase orgânica numa coluna de *stripping* e reutilizado na etapa de reacção (Nexant, 2003).

Knauf et al. (2013) propuseram uma pequena alteração ao processo de nitrção adiabático convencional, que consistiu na remodelação da etapa de lavagem e de purificação do MNB com vista à redução dos custos operatórios. Estes investigadores constataram a existência de um desperdício de energia no processo quando, à entrada da etapa de lavagem, o MNB era arrefecido para, posteriormente, ser aquecido novamente na etapa de *stripping* de benzeno. De forma a reduzir a quantidade de vapor adicionada à coluna de *stripping*, Knauf et al. (2013) aproveitam a energia contida no MNB bruto para evaporar o benzeno em excesso. Para além da poupança em vapor, referem ainda como vantagem a possibilidade de diminuir a capacidade dos lavadores de MNB, uma vez que a remoção prévia do benzeno em excesso permite uma redução da carga hidráulica na etapa de lavagem. O MNB lavado é enviado para um separador líquido-líquido onde se remove a

água em excesso. A desvantagem apontada por estes autores é a necessidade de construir a coluna de *stripping* num material resistente ao ácido, o que encareceria o investimento. No entanto, Knauf et al. (2013) garantem que a diminuição nos custos de operação decorrentes da modificação sugerida compensa o custo de investimento na nova coluna de *stripping*.

A formação dos subprodutos fenólicos é, obviamente, indesejável. A sua obtenção implica um menor rendimento e selectividade do processo. A remoção dos nitrofenóis do MNB bruto até à obtenção de um produto com a pureza desejada requer o emprego de equipamentos, utilidades e reagentes exteriores ao processo, cuja utilização seria minimizada se a sua formação fosse controlada na origem. Há ainda que ter em atenção o destino a dar a estes compostos, cuja eliminação deve ter em consideração a legislação ambiental, cada vez mais restritiva e preocupada com a pegada ecológica dos processos.

2.4 Tecnologia para tratamento dos nitrofenóis

Em tempos, na indústria de mononitrobenzeno a água residual rica em nitrofenóis era submetida a tratamento biológico. Devido à sua toxicidade, esta corrente era misturada com outra corrente de água residual do processo com o objectivo de diminuir a concentração em nitrofenóis e, conseqüentemente, a sua toxicidade (Boyd et al., 2001). Contudo, a eficiência de remoção dos nitrofenóis por tratamento biológico era baixa e não permitia atingir os níveis legalmente aceites, necessitando de um tratamento posterior (Boyd et al., 2001), como por exemplo com carvão activado ou outro tratamento secundário. À escala industrial, a utilização do carvão activado torna-se bastante dispendiosa apesar de ser bastante eficiente (Boyd et al., 2001). Os inconvenientes associados a estes processos impulsionaram o desenvolvimento de outras tecnologias com vista à remoção dos compostos fenólicos. Actualmente, existem patentes de vários processos de tratamento de correntes aquosas ricas em nitrofenóis, mas ainda nenhum deles é usado, de modo generalizado, pelos vários produtores de mononitrobenzeno (Boyd et al., 2001). O leque de opções é vasto, incluindo a destruição destes compostos ou a sua recuperação e comercialização, e a solução adoptada depende sobretudo de factores económicos e ambientais. As técnicas mais utilizadas podem ser divididas em duas categorias: métodos químicos e físicos, onde se incluem a extracção e a precipitação, e métodos térmicos, do qual fazem parte a incineração e a oxidação supercrítica.

Métodos químicos e físicos

Hanson et al. (1976) propuseram dois métodos de tratamento dos nitrofenóis. Um dos métodos é a neutralização do efluente aquoso alcalino rico em NF com uma solução ácida, seguida da extracção com um solvente orgânico imiscível em água que, após a separação das duas fases, é recuperado através de uma operação de destilação. Contudo, este método não traz vantagens a nível económico pois exige um elevado consumo de ácido e origina também alguma perda de solvente. A outra opção sugerida por Hanson et al. (1976) implica a utilização de uma solução aquosa de uma base fraca, como por exemplo um sal de fosfato. O contacto entre esta solução aquosa e o MNB contaminado com nitrofenóis promove a formação de iões nitrofenolatos com uma maior afinidade para a fase aquosa. A fase orgânica é separada da fase aquosa, sendo esta última posta em contacto com um solvente orgânico para extrair os nitrofenóis. No final do tratamento a solução aquosa de fosfato é regenerada e reciclada e o solvente orgânico é submetido a uma destilação para remoção dos nitrofenóis. Apesar dos custos de operação serem mais reduzidos devido à recuperação contínua dos compostos utilizados, a necessidade de recorrer a vários estágios de extracção torna este processo mais dispendioso.

Em 1990, Adams e Barker patentearam um processo de extracção semelhante ao referido em Hanson et al. (1976). À fase aquosa rica em NF adiciona-se uma solução ácida para precipitação dos compostos orgânicos fenólicos sendo a sua recuperação feita com recurso a um solvente orgânico. A fase aquosa resultante desta etapa de extracção contém menos de 100 ppm de nitrofenóis (Adams e Barker, 1990). Um ano mais tarde, em 1991, Adams et al. sugeriram a recuperação selectiva dos compostos nitrofenólicos para comercialização através do mesmo método de extracção ácido-base, cuja aplicação só é possível devido à diferença nos valores de pK_a dos diversos subprodutos fenólicos. A principal diferença entre este método e o sugerido em 1990 consiste na recuperação selectiva dos compostos fenólicos. De facto, no método anterior a fase aquosa rica em nitrofenóis era acidificada até garantir uma total precipitação dos nitrofenóis existentes, nomeadamente do 2,4-dinitrofenol, do 2,6-dinitrofenol e do trinitrofenol. Contudo, no trabalho apresentado por Adams et al. (1991) o ácido sulfúrico é adicionado até se obter um determinado pH da solução, que é definido pelo pK_a do composto que se quer recuperar. Assim, apenas ocorre a precipitação do isómero que se pretende separar. Neste método a recuperação do composto fenólico e do solvente é feita por evaporação.

Miyagi et al. (1993) descrevem um processo onde a corrente aquosa alcalina rica em nitrofenóis é concentrada através da destilação, que pode ser operada em contínuo ou descontínuo, à pressão atmosférica e a temperatura entre 95 e 125 °C. Após condensação

e separação da corrente de destilado, composta predominantemente por água e compostos aromáticos voláteis, a fase aquosa obtida pode sofrer tratamento biológico ou ser reciclada ao processo, enquanto os compostos orgânicos são valorizados após tratamento. À medida que a destilação em modo descontínuo progride, a remoção de água aumenta a concentração em nitrofenóis até 20 vezes, bem como a alcalinidade do resíduo. Nestas condições de alcalinidade e temperatura, os nitrofenóis são convertidos a ácidos oxálicos podendo assim ser enviados para tratamento biológico, pois não são nocivos para os microrganismos. Uma alternativa é o envio da corrente da base da coluna de destilação para incineração.

Métodos térmicos

A aplicação de tratamentos térmicos, a pressão e temperatura elevadas, para a destruição dos compostos fenólicos foi estudada por Larbig (1980), Baur et al. (1993) e Sawicki et al. (1993). Em 1980, Larbig propôs a decomposição dos nitrofenóis, na ausência de qualquer substância oxidante, numa autoclave ou num reactor tubular, a operar a temperatura entre 150 e 500 °C, e pressão entre 50 e 150 bar, durante 5 a 120 minutos. A quantidade total de nitrofenóis obtida após este tratamento é inferior a 20 ppm. A utilização de equipamento menos complexo e de baixo consumo de energia comparativamente à incineração, torna o processo mais barato e simples. Atentos às potencialidades do método térmico, Baur et al. (1993) sugeriram uma melhoria do processo patenteado por Larbig (1980). Neste novo método a corrente aquosa rica em nitrofenóis é submetida a temperaturas compreendidas entre 180 e 350 °C e pressões de 40 a 250 bar, durante 4 a 8 min. A adição de uma pequena quantidade de ácido nítrico permite a redução da quantidade de nitrofenóis até 1 ppm através da sua transformação em ácidos carboxílicos. A corrente final pode ser enviada para tratamento biológico onde estes ácidos são decompostos em dióxido de carbono. Sawicki et al. (1993) sugeriram a aplicação da oxidação com ar húmido, expondo a corrente aquosa de nitrofenóis ao contacto directo com uma fonte de oxigénio molecular, em condições de alta pressão e temperatura (220 a 345 bar e 325 a 370 °C).

Também a NORAM adoptou o método térmico para a eliminação dos nitrofenóis. O sistema de oxidação supercrítica da água comercializado por esta empresa destrói os compostos nitrofenólicos sem a formação dos gases nitrosos e permite a descarga do efluente aquoso na estação de tratamento, sem qualquer outro tipo de procedimento (Boyd et al., 2001). O efluente alcalino rico em nitrofenóis é enviado para um concentrador, aumentando a concentração de nitrofenóis de 2 % até 6 ou 8 %, por evaporação da água. A corrente concentrada resultante é enviada para um sistema de oxidação supercrítica, onde

os compostos orgânicos são oxidados a dióxido de carbono, em condições onde a água se encontra no estado supercrítico (250 bar e 600 °C) (Boyd et al., 2001). Segundo os inventores, esta tecnologia veio colmatar algumas falhas existentes na tecnologia utilizada até à data, descritas acima, no que se refere à pegada ecológica do processo de nitrificação.

Nomenclatura

<i>A</i>	Fase aquosa
<i>Ag</i>	Água
<i>AM</i>	Ácido misto
<i>AN</i>	Ácido nítrico
<i>AS</i>	Ácido sulfúrico
<i>B</i>	Benzeno
<i>DNB</i>	Dinitrobenzeno
<i>DNF</i>	Dinitrofenol
<i>DNT</i>	Dinitrotolueno
<i>F_i</i>	Caudal molar de alimentação do composto (ou fase) <i>i</i>
<i>MNB</i>	Mononitrobenzeno
<i>NF</i>	Nitrofenóis
<i>O</i>	Fase orgânica
<i>P</i>	Pressão, atm
<i>STY</i>	Produção horária por unidade de volume, $\frac{MNB}{m^3h}$
<i>T</i>	Temperatura, °C
<i>T_{AM}</i>	Temperatura da corrente de ácido misto, °C
<i>T_{final}</i>	Temperatura da corrente à saída do sistema reaccional, °C
<i>TNF</i>	Trinitrofenol
<i>t_r</i>	Tempo de passagem da mistura nos reactores
<i>V</i>	Volume, m^3
<i>X</i>	Conversão, %

Índices inferiores e superiores

<i>e</i>	Entrada
<i>s</i>	Saída

Letras Gregas

η	Rendimento, %
$\%i_j$	Percentagem mássica do composto <i>i</i> na corrente <i>j</i> do sistema reaccional, %

Capítulo 3

Modelo da bateria de reactores contínuos agitados

3.1 Introdução

A construção de modelos matemáticos é fundamental para o desenvolvimento e optimização de processos industriais. Em conjunto com dados operatórios, estes modelos matemáticos podem ser muito úteis no diagnóstico de comportamentos anómalos do equipamento. A principal vantagem associada ao desenvolvimento deste tipo de modelos é a optimização das variáveis de operação com vista à maximização da produção e à minimização da formação de subprodutos, de forma a permitir um aumento na qualidade do produto e diminuir o impacto ambiental do processo. Um modelo matemático pode ser construído para qualquer unidade, mas é o reactor químico que recebe especial atenção pois um correcto funcionamento deste equipamento pode influenciar todo o processo. Assim, no âmbito deste trabalho a atenção será focada no estudo do sistema de reactores actualmente existente na instalação industrial da CUF-QI, na avaliação do seu desempenho e no aperfeiçoamento do modelo matemático disponível que traduz o seu funcionamento e permite apontar para modificações que visem a optimização do processo.

3.2 Modelos mecanísticos

A modelação de reacções heterogéneas, onde se incluem as reacções líquido-líquido, líquido-gás ou líquido-sólido, é uma tarefa delicada dada a quantidade e complexidade dos fenómenos físicos e químicos que ocorrem simultaneamente no decurso do processo

(por exemplo: reacção, transferência de massa, etc). No caso concreto da nitração do benzeno, que se enquadra nas reacções heterogéneas líquido-líquido, a construção e validação de um modelo exige a recolha de um grande conjunto de dados, requerendo informação a nível dos fenómenos de transferência de massa e de reacção química que ocorrem em simultâneo.

Vários modelos descrevem o fenómeno de transferência de massa entre fases distintas, de onde se destacam, segundo Coulson e Richardson (1977) e Asano (2006), o modelo dos dois filmes, o modelo de penetração de Higbie, o modelo de penetração de Danckwerts e o modelo de penetração dos filmes.

O modelo dos dois filmes foi introduzido por Whitman (1923) e foi a primeira descrição dos fenómenos de transferência de massa através da interface. O autor considerou que na interface de cada uma das fases que constitui a mistura heterogénea existe um filme de espessura δ , onde se concentra a resistência à transferência de massa. Segundo Whitman (1923), a transferência de massa ocorre por difusão molecular em estado estacionário, enquanto o *bulk* de cada fase se encontra em regime turbulento, resultando num perfil de concentrações constante (Coulson e Richardson, 1977; Asano, 2006).

A teoria de penetração foi inicialmente proposta por Higbie (1935) e veio a ser alterada, anos depois, por Danckwerts (1951). Higbie (1935) assumiu que os elementos de fluido chegavam à interface, provenientes do *bulk*, e que aí permaneciam durante um período de tempo, ao fim do qual regressariam ao *bulk*. Este modelo considera que a renovação da interface é periódica e que quando os elementos aí chegam o equilíbrio químico é estabelecido. O processo de difusão molecular ocorre em estado não-estacionário durante o período de tempo que o elemento de fluido permanece na interface (Coulson e Richardson, 1977). Mais tarde, em 1951, Danckwerts sugeriu uma melhoria ao modelo de penetração de Higbie, onde assumiu que a renovação da interface não ocorria a uma velocidade constante, mas era aleatória e independente do tempo de permanência na interface (Coulson e Richardson, 1977). Neste âmbito, Danckwerts (1951) calculou uma distribuição de idades dos elementos de superfície e incluiu-a no modelo. Ambos os modelos definidos por Higbie e Danckwerts caracterizam o processo de transferência de massa como um processo não-estacionário, ao contrário do modelo dos dois filmes.

Em 1958, Toor e Marchello sugeriram a teoria de penetração dos filmes que incorpora os conceitos básicos das duas teorias: dos dois filmes e de penetração. O modelo considera que existe uma resistência à transferência de massa no filme que envolve a interface, mas que o processo de difusão ocorre em estado não-estacionário. Segundo este modelo, a renovação dos elementos de fluido no filme ocorre conforme a teoria de penetração, para

pequenos tempos de exposição, enquanto para tempos de exposição mais prolongados considera-se que a renovação ocorre como na teoria dos dois filmes.

3.2.1 Modelo da bateria de reactores contínuos agitados

Em 2005, no decorrer do seu trabalho, Santos construiu um modelo de natureza predominantemente mecânica para descrever a nitração. A modelação do nitrador passou por um estudo de avaliação da aplicação das teorias do modelo de filme e do modelo de penetração de Danckwerts à reacção heterogénea de nitração do benzeno, que se considera ocorrer apenas na fase aquosa. Os resultados dos ensaios efectuados à escala piloto foram comparados com os valores previstos por estes modelos. Verificou-se que, apesar de estes modelos serem baseados em pressupostos diferentes, ambos resultam numa boa previsão do desempenho do sistema reaccional do processo de nitração de benzeno nas condições ensaiadas por Santos (2005). Para descrever a cinética da reacção de nitração do benzeno foram adoptadas as propostas de Deno e Stein (1956) e Marziano et al. (1998).

Mais tarde, foi aplicado o modelo de natureza predominantemente mecânica aos reactores actualmente utilizados no processo de nitração do benzeno da CUF-QI (Silva, 2006). Este modelo engloba balanços mássicos e energético, tem em consideração a aplicação da teoria de filme e as cinéticas de Deno e Stein (1956) e Marziano et al. (1998) (Apêndice F), e ainda o conhecimento das propriedades físicas dos compostos presentes e respectivas misturas (Apêndice E). As equações de balanço que compõem o modelo matemático para o reactor de nitração são apresentadas de seguida e baseiam-se nos seguintes pressupostos:

- Existe um filme na fase aquosa junto à interface onde se situa a resistência à transferência de massa. O filme na fase orgânica é desprezado.
- A reacção de nitração do benzeno ocorre apenas na fase aquosa, tanto no filme como no *bulk*.
- A transferência de massa do benzeno no filme ocorre por um processo de difusão molecular em estado estacionário e isotérmico.
- Não há resistência à transferência de massa do MNB na fase aquosa para a fase orgânica.
- Considera-se que o *bulk* da fase orgânica e o *bulk* da fase aquosa são perfeitamente agitados.
- A reacção de nitração é de pseudo-primeira ordem em relação ao benzeno.

- Ocorre perda de calor do reactor para o exterior por condução.

A Figura 3.1 ilustra as correntes de alimentação e de saída do reactor, tendo em consideração os pressupostos do modelo de filme, e pretende auxiliar a interpretação das equações de balanço.

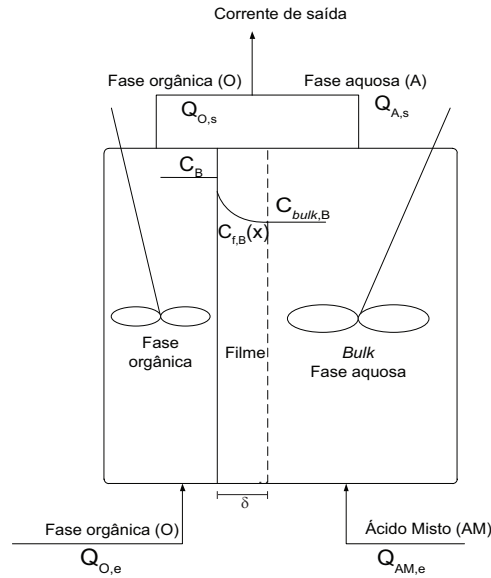


Figura 3.1: Representação das correntes no reactor líquido-líquido agitado incluindo os pressupostos do modelo de filme.

Equações do modelo mecanístico do reactor de nitração

- Balanço mássico global ao sistema

$$\rho_{O,e}Q_{O,e} + \rho_{AM,e}Q_{AM,e} - \rho_{O,s}Q_{O,s} - \rho_{A,s}Q_{A,s} = 0$$

- Balanço molar parcial ao benzeno na fase orgânica

$$Q_{O,e}C_{B,e} - Q_{O,s}C_{B,s} - J_{(B|x=0)}aV = 0$$

- Balanço molar parcial ao benzeno no *bulk* da fase aquosa

$$-\frac{\epsilon_{bulk}}{\epsilon_A}Q_{A,s}C_{bulk,B} + J_{(B|x=\delta)}aV - \epsilon_{bulk}kC_{bulk,B}V = 0$$

- Balanço molar parcial ao benzeno no filme da fase aquosa

$$D\frac{d^2C_{f,B}(x)}{dx^2} - kC_{f,B}(x) = 0$$

Condições fronteira:

$$C_{f,B}(0) = \mathcal{H} C_{B,s}$$

$$C_{f,B}(\delta) = C_{bulk,B}$$

A solução analítica desta equação diferencial conduz à equação para a concentração do benzeno ao longo do filme, $C_{f,B}(x)$. A partir desta expressão é possível obter o valor médio para a concentração do benzeno no filme:

$$\bar{C}_{f,B} = \frac{1}{\delta} \int_0^{\delta} C_{f,B}(x) dx$$

- Balanço molar parcial ao ácido sulfúrico na fase aquosa

$$Q_{AM,e} C_{AS,e} - Q_{A,s} C_{AS,s} = 0$$

- Balanço molar parcial à água na fase aquosa

$$Q_{AM,e} C_{Ag,e} - Q_{A,s} C_{Ag,s} + \varepsilon_{bulk} k C_{bulk,B} V + \varepsilon_f k \bar{C}_{f,B} V = 0$$

- Balanço molar parcial ao ácido nítrico na fase aquosa

$$Q_{AM,e} C_{AN,e} - Q_{A,s} C_{AN,s} - \varepsilon_{bulk} k C_{bulk,B} V - \varepsilon_f k \bar{C}_{f,B} V = 0$$

- Balanço molar parcial ao mononitrobenzeno na fase orgânica

$$-Q_{O,s} C_{MNB,s} + \varepsilon_{bulk} k C_{bulk,B} V + \varepsilon_f k \bar{C}_{f,B} V = 0$$

- Balanço mássico à fase orgânica

$$\rho_{O,e} Q_{O,e} - \rho_{O,s} Q_{O,s} + MM_{MNB} (\varepsilon_{bulk} k C_{bulk,B} V + \varepsilon_f k \bar{C}_{f,B} V) - J_{(B|x=0)} a V M M_{MNB} = 0$$

- Balanço energético

$$H_{O,e} \rho_{O,e} Q_{O,e} + H_{AM,e} \rho_{AM,e} Q_{AM,e} - H_{O,s} \rho_{O,s} Q_{O,s} - H_{AM,s} \rho_{AM,s} Q_{AM,s} \\ + \Delta H (\varepsilon_{bulk} k C_{bulk,B} V + \varepsilon_f k \bar{C}_{f,B} V) - UA_t (T - T_{ext}) = 0$$

O modelo matemático da bateria de nitradores deve também incluir a formação de nitrofenóis, subprodutos do processo, tendo em consideração a cinética das reacções em jogo e os fenómenos de transferência de massa. Contudo, a juntar à notória falta de informa-

ção sobre estes compostos existe ainda a incerteza sobre o mecanismo de formação dos compostos fenólicos, referida no Capítulo 2. Para ultrapassar estas dificuldades, Santos (2005) obteve modelos estatísticos de previsão de formação de dinitrofenol e trinitrofenol, com base em resultados de ensaios à escala piloto, aplicando metodologias de regressão, nomeadamente a regressão linear multivariada (RLM). Os modelos estatísticos desenvolvidos por Santos (2005) revelaram-se muito satisfatórios e foram mais tarde revistos por Portugal et al. (2009) passando a usar como variáveis do modelo as condições no interior do reactor e não as variáveis de entrada. No entanto, quando estes modelos são aplicados às condições industriais, a previsão da formação dos subprodutos não é consistente com os valores obtidos no processo. Esta lacuna poderá estar associada ao facto das condições operatórias industriais se encontrarem para além do intervalo de validade deste modelo estatístico, que tem por base os valores da nitração do benzeno à escala piloto.

Estas dificuldades deram origem à necessidade de novos modelos estatísticos, com base em dados industriais, que descrevam melhor a realidade do processo de nitração da CUF-QI. A construção destes modelos estatísticos baseados em dados operatórios industriais exige uma certa familiaridade com o processo industrial, nomeadamente da etapa de reacção, bem como o conhecimento das diversas variáveis processuais que possam contribuir para a formação dos subprodutos. Na secção seguinte encontra-se uma breve descrição do processo de produção do MNB da CUF-QI, e uma descrição mais detalhada da etapa de nitração.

3.3 Apresentação do processo de nitração

O processo de produção de mononitrobenzeno na CUF-QI é ilustrado na Figura 3.2. Os reagentes são alimentados, através de correntes separadas, e misturados em reactores contínuos agitados em série, obtendo-se no final da bateria uma mistura reaccional heterogénea constituída essencialmente por ácido sulfúrico fraco e por MNB bruto, que segue para um decantador para a separação das fases.

A corrente de ácido sulfúrico fraco separado no decantador (fase ácida) é encaminhada para a unidade de reconcentração (*Sulfuric Acid Concentrator* - SAC), onde é evaporada a água proveniente da corrente de alimentação de ácido nítrico e a formada durante a reacção, dando origem a ácido sulfúrico concentrado que é reciclado ao processo. A água removida nos SACs é posteriormente enviada para uma coluna de *stripping*, onde os orgânicos dissolvidos são removidos e a solução aquosa é encaminhada como efluente. Este, vulgarmente denominado efluente pobre, contém iões nitrato cuja concentração não

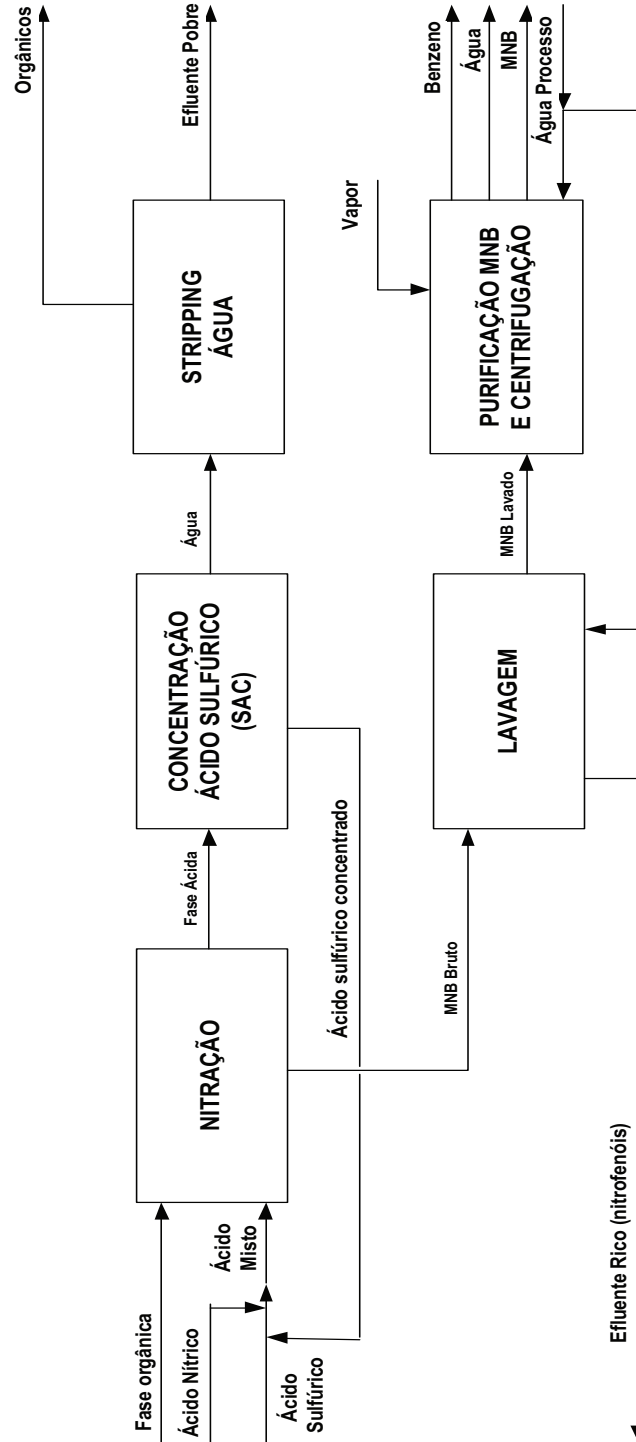


Figura 3.2: Esquema do processo de produção de mononitrobenzeno da CUF-QI.

deverá exceder o limite imposto pela legislação em vigor.

A fase orgânica, MNB bruto, composta por MNB contaminado com nitrofenóis (NF) e dinitrobenzeno (DNB) como subprodutos principais, e benzeno que não reagiu, segue para a etapa de lavagem onde os nitrofenóis são removidos. O efluente resultante, rico em nitrofenóis, é enviado para incineração. A purificação do MNB já lavado é efectuada numa coluna de *stripping*, onde se separa o benzeno em excesso que é reenviado para a etapa de nitração, e numa etapa de centrifugação, onde é removida alguma água ainda dissolvida no produto. Normalmente, a quantidade de DNB produzida encontra-se abaixo do limite de especificação, não se justificando um esforço adicional para a sua eliminação do processo. O MNB final é comercializado com elevada pureza podendo conter no máximo 50 ppm de nitrofenóis e 100 ppm de dinitrobenzeno (CUF, 2010).

3.3.1 Variáveis Processuais

O modelo matemático apresentado na Secção 3.2.1 descreve a etapa reaccional de nitração do benzeno. A sua solução exige o conhecimento dos valores das variáveis de entrada do processo, normalmente adquiridas no sistema de controlo distribuído (DCS), enquanto a sua validação implica a comparação entre os valores das variáveis de resposta do modelo e os valores registados na instalação. Na Figura 3.3 é apresentada com maior detalhe a etapa reaccional, sendo também enumeradas todas as variáveis do modelo matemático de nitração. Esta figura é dividida em quatro zonas: 1 - Alimentação da fase orgânica; 2 - Alimentação do ácido misto; 3 - Reacção; 4 - Separação de fases.

Na Tabela 3.1 encontra-se a lista das variáveis relativas às diferentes zonas da etapa de reacção e a sua origem. A matéria-prima orgânica alimentada, em excesso, à etapa de reacção resulta da mistura de duas correntes de proveniência diferente. No tanque, na zona 1 da Figura 3.3, dão entrada duas correntes: benzeno puro e benzeno reciclado. Esta última corresponde ao benzeno removido do MNB lavado na etapa de *stripping*, referida anteriormente. Idealmente, a composição desta última corrente seria de 100 % evitando a introdução de MNB nos reactores de nitração. Para tal, seria necessário um apertado controlo da temperatura do topo da coluna de *stripping*. Porém, uma vez que este controlo é feito por um ajuste manual no caudal de vapor adicionado à coluna podem surgir perturbações que afectam a composição da corrente de topo. A composição desta corrente não é conhecida com exactidão e não são recolhidas amostras para a sua determinação em laboratório. Por conseguinte, a composição da corrente alimentada à reacção também não é conhecida. Como não são efectuadas análises regulares a esta corrente, considera-se que a composição mássica da fase orgânica alimentada à reacção é de 98 % em benzeno

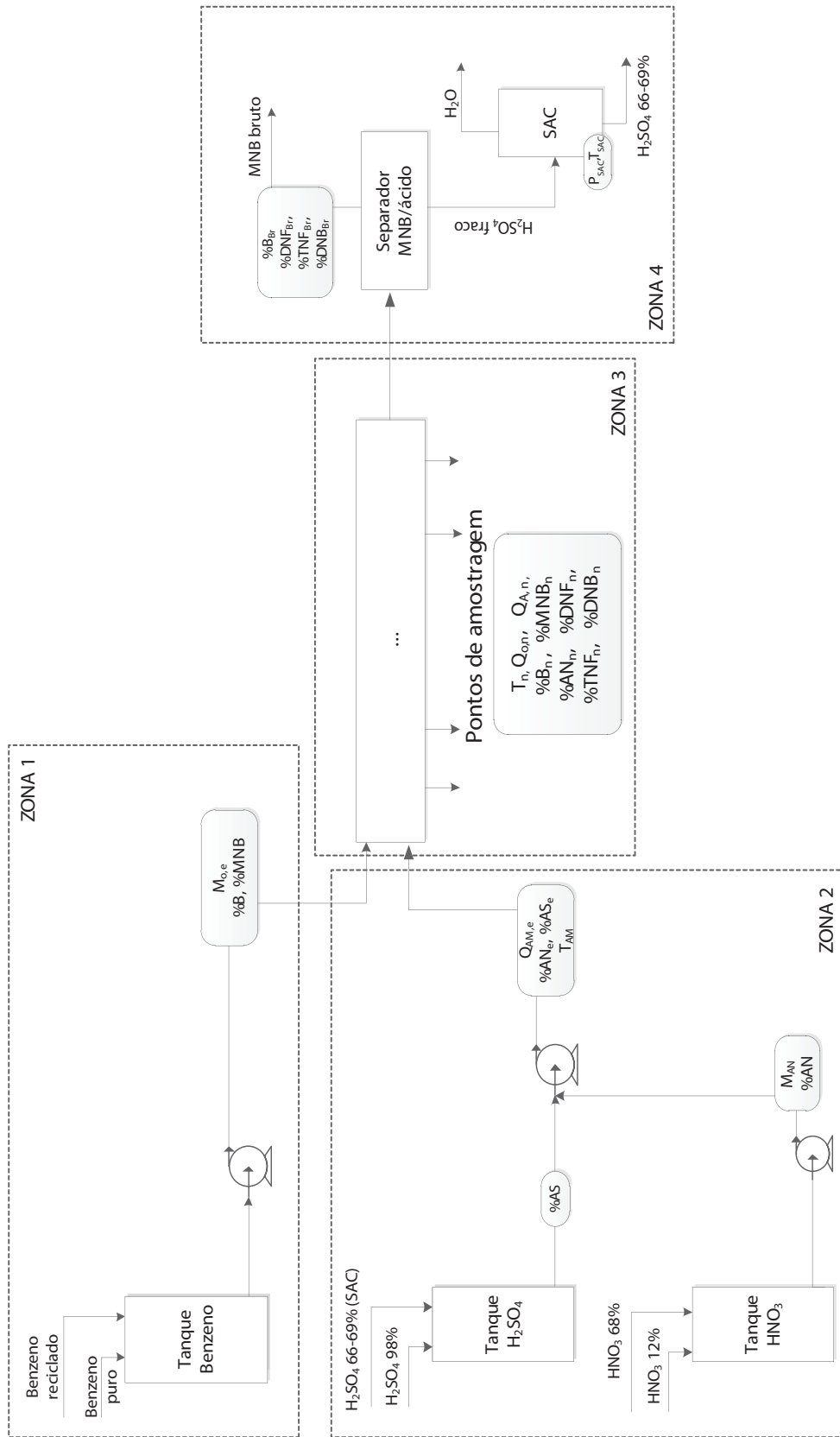


Figura 3.3: Esquema da etapa de nitrção do processo de produo de mononitrobenzeno da CUF-QI.

e 2 % em MNB, com base nos balanços de massa do diagrama processual da instalação.

O ácido nítrico é alimentado aos reactores em mistura com o ácido sulfúrico. Na zona 2 encontra-se o tanque de ácido nítrico, onde se juntam as correntes de ácido nítrico concentrado e uma corrente de ácido nítrico fraco, que é também reutilizada no processo. A composição da corrente de ácido nítrico à saída do tanque é determinada diariamente no laboratório de análises da CUF-QI. Este reagente é misturado com uma solução concentrada de ácido sulfúrico armazenada no tanque na zona 2 da Figura 3.3. Este tanque é alimentado por uma corrente de *make-up*, que consiste numa solução com 98 % (m/m) de H_2SO_4 e pela corrente de ácido sulfúrico resultante da etapa de reconcentração nos SACs, cuja composição é determinada através das condições de funcionamento destes equipamentos. Actualmente, esta corrente não é analisada no laboratório de análises, no entanto com base nas condições operatórias dos SACs é possível estimar a composição desta corrente.

A entrada da fase orgânica e do ácido misto na bateria é efectuada em correntes separadas. Os reagentes e catalisador são alimentados a um conjunto de reactores contínuos agitados onde ocorre a conversão praticamente completa do ácido nítrico (zona 3). A etapa de reacção possui quatro pontos de amostragem colocados ao longo da bateria, de onde são retiradas amostras no decorrer dos vários ensaios efectuados neste trabalho. Próximo de cada ponto de amostragem existe um sensor de temperatura, à excepção do ponto de amostragem $k - 2$. Na etapa de reacção não existem caudalímetros nem são efectuadas análises de rotina. As amostras recolhidas durante os ensaios foram analisadas no laboratório de desenvolvimento e os caudais mássicos das fases orgânica e aquosa foram calculados por balanços mássicos ao sistema. No final da reacção a mistura é encaminhada para um separador de fases (zona 4). A fase aquosa é enviada para os SACs, como foi referido anteriormente, e a fase orgânica denominada por MNB bruto, constituída essencialmente por MNB e benzeno em excesso é enviada para a lavagem. Diariamente são recolhidas e analisadas pelo laboratório de análises várias amostras da corrente de MNB bruto para determinação da percentagem mássica de benzeno à saída dos reactores e das quantidades de DNF, TNF e DNB formadas.

As amostras recolhidas nos ensaios foram analisadas no laboratório de desenvolvimento. Os dados industriais referentes à percentagem mássica de DNF e TNF no MNB bruto, utilizados na construção e validação dos modelos estatísticos de previsão de nitrofenóis, correspondem a análises de rotina efectuadas pelo laboratório de análises da CUF-QI. Os métodos de análise dos nitrofenóis são idênticos entre laboratórios, diferindo apenas o equipamento e o analista.

Tabela 3.1: Variáveis do modelo matemático de nitração do benzeno.

Zona	Variável	Designação	Origem
1	$M_{O,e}$	Caudal mássico de fase orgânica à entrada conjunto reactores.	Caudalímetro mássico.
	%B %MNB	% (m/m) de benzeno ou MNB na fase orgânica à entrada conjunto reactores.	Percentagem mássica de MNB de 2 % (valor baseado no diagrama processual).
2	%AN	% (m/m) de ácido nítrico da solução concentrada.	Titulação potenciométrica no laboratório de análises.
	%AS	% (m/m) de ácido sulfúrico da solução concentrada.	Determinada através condições funcionamento SAC (P e T).
	M_{AN}	Caudal mássico de ácido nítrico à entrada conjunto reactores.	Caudalímetro mássico.
	T_{AN}	Temperatura da corrente ácido nítrico à entrada conjunto reactores.	Sensor de temperatura.
	$Q_{AM,e}$	Caudal volumétrico de ácido misto à entrada conjunto reactores.	Caudalímetro volumétrico.
	T_{AM}	Temperatura da corrente de ácido misto à entrada conjunto reactores.	Sensor de temperatura.
	%AN _e	% (m/m) de ácido nítrico no ácido misto.	Balanço mássico.
	%AS _e	% (m/m) de ácido sulfúrico no ácido misto.	Balanço mássico.
3	T_n	Temperatura ao longo da etapa de reacção.	Sensores de temperatura.
	$Q_{O,n}$	Caudal volumétrico de fase orgânica ao longo da etapa de reacção.	Balanço mássico.
	$Q_{A,n}$	Caudal volumétrico de fase aquosa ao longo da etapa de reacção.	Balanço mássico.
	%B _n %MNB _n %DNB _n	% (m/m) de benzeno/MNB/DNB na fase orgânica nos vários pontos de amostragem.	CG - laboratório desenvolvimento.
	%DNF _n %TNF _n	% (m/m) de DNF e TNF na fase orgânica nos vários pontos de amostragem.	HPLC - laboratório desenvolvimento.
	%AN _n	% (m/m) de ácido nítrico na fase aquosa nos vários pontos de amostragem.	Titulação de oxidação-redução - laboratório desenvolvimento.
4	%B _{Br} %MNB _{Br}	% (m/m) de benzeno e DNB no MNB bruto.	CG - laboratório análises.
	%DNF _{Br} %TNF _{Br}	% (m/m) de DNF e TNF no MNB bruto.	HPLC - laboratório análises.
	T_{SAC}	Temperatura funcionamento do SAC.	Sensores de temperatura.
	P_{SAC}	Pressão funcionamento do SAC.	Medidores de pressão.

O trabalho apresentado ao longo dos seguintes capítulos é fortemente dependente das análises laboratoriais aos diversos compostos que constituem a mistura heterogénea reaccional. De facto, são estas análises químicas que sustentam grande parte das modificações aos modelos matemáticos, que têm em vista a optimização da etapa reaccional da nitração do benzeno. É por isso importante ter confiança nas medições efectuadas e garantir que o método analítico utilizado é adequado para a análise pretendida. A descrição das técnicas utilizadas e os resultados do estudo de repetibilidade e reprodutibilidade (*R&R*) a cada um dos métodos analíticos encontra-se no Apêndice A.

Nomenclatura

a	Área interfacial efectiva, m^2/m^3
A_g	Água
AN	Ácido nítrico
AS	Ácido sulfúrico
A_t	Área de transferência de calor, m^2
B	Benzeno
$C_{bulk,B}$	Concentração molar do benzeno no <i>bulk</i> da fase aquosa, mol/m^3
$C_{f,B}(x)$	Concentração molar do benzeno no filme da fase aquosa na posição x , mol/m^3
$\bar{C}_{f,B}$	Concentração molar média do benzeno no filme da fase aquosa, mol/m^3
$C_{i,j}$	Concentração molar do composto (ou fase) i na corrente j , mol/m^3
D	Coefficiente de difusão, m^2/s
DCS	Sistema de controlo distribuído
$H_{i,j}$	Entalpia do composto (ou fase) i na corrente j , kJ/kg
$J_{(B x)}$	Fluxo molar de benzeno na distância x da interface, $mol/(m^2s)$
k	Constante cinética de primeira ordem, s^{-1}
MM_i	Massa molar do composto i , g/mol
P	Pressão, bar
$M_{i,j}$	Caudal mássico do composto (ou fase) i na corrente j do sistema reaccional, kg/s
$Q_{i,j}$	Caudal volumétrico do composto (ou fase) i na corrente j do sistema reaccional, m^3/s
$Q_{i,n}$	Caudal volumétrico do composto (ou fase) i à saída do reactor n , m^3/s
T	Temperatura, $^{\circ}C$
T_n	Temperatura no reactor n , $^{\circ}C$
TR	Tempo de retenção
U	Coefficiente global de transferência de calor, $kJ/(m^2s^{\circ}C)$
V	Volume do reactor, m^3

x Distância à interface, m

Índices inferiores

A Fase aquosa
 AM Ácido misto
 $bulk$ *Bulk* da fase aquosa
 O Fase orgânica
 Br Corrente de MNB bruto
 e Entrada
 ext Exterior
 f Filme da fase aquosa
 s Saída

Letras Gregas e Símbolos

ΔH Calor de reacção, kJ/mol
 δ Espessura do filme, m
 ε_i Fracção volumétrica da fase i relativamente ao volume do reactor
 \mathcal{H} Coeficiente de partição
 λ Comprimento de onda, nm
 $\lambda_{m\acute{a}x}$ Comprimento de onda máximo, nm
 ρ_i Massa volúmica do composto (ou fase) i , kg/m^3
 $\%i_{j,n}$ Percentagem mássica do composto i na corrente j do reactor n , $\%(m/m)$
 $\%i_{Br}$ Percentagem mássica do composto i na corrente de MNB bruto, $\%(m/m)$

Capítulo 4

Estudo da hidrodinâmica do escoamento dos reactores industriais

4.1 Introdução

Na indústria muito dificilmente se encontra um reactor que funcione de forma ideal. Apesar de ter sido dimensionado para uma determinada produção, em funcionamento o reactor pode ter um desempenho diferente do esperado. Uma das causas que normalmente está associada a este problema é a discrepância existente entre o padrão de escoamento no reactor real e a mistura ideal assumida no dimensionamento.

O conceito de distribuição de tempos de residência (DTR) foi introduzido por Danckwerts nos anos 50 (Danckwerts, 1953) ao qual Zwietering, em 1959, associou o conceito de esperança de vida.

Existem algumas aplicações da avaliação da distribuição de tempos de residência para diagnosticar o escoamento em sistemas industriais variados: em unidades de tratamento de águas residuais (Nardi et al., 1997; IAEA, 2008; Pérez e Torres, 2008; Salgado, 2008), na indústria mineira (Stegowski e Leclerc, 2002; Lima et al., 2005; IAEA, 2008; Kennedy, 2008; Diaz e Yianatos, 2010; Stegowski et al., 2010) e na indústria da refinação (Sokolichin et al., 2000; Santos e Dantas, 2003; IAEA, 2008), entre outras. Os reactores do processo de produção de ácido fosfórico, bem como os quatro leitos catalíticos existentes na produção de ácido sulfúrico, foram alvo de estudos através de ensaios com radiotraçadores (IAEA, 2008). Aplicações desta técnica estenderam-se ainda a aparelhos de extrusão (Mélo e Canevarolo, 2002; Carneiro et al., 2004) e cristalizadores (Yu et al., 2009).

4.2 Distribuição de tempos de residência

A obtenção de informação acerca de possíveis problemas de escoamento e mistura e a previsão do desempenho do reactor real são duas das aplicações mais comuns da distribuição de tempos de residência (Levenspiel, 1999). A antevisão de possíveis problemas de escoamento em reactores industriais pode ser efectuada tendo por base uma análise preliminar da sua configuração. Nos reactores instalados na fábrica de mononitrobenzeno da CUF-QI, a localização da entrada e saída das correntes não deverá facilitar a existência de caminhos preferenciais, ou curto-circuito, já que os reagentes entram na base do reactor e a mistura reaccional sai pelo topo. Por outro lado, embora o agitador tenha sido dimensionado para atingir mistura perfeita, a possibilidade de presença de zonas estagnantes no interior dos reactores não deve ser excluída, dado o seu volume. Estas previsões vão ser comprovadas através de ensaios de injeção de traçador à entrada do primeiro nitrador.

Uma análise correcta dos resultados obtidos nos ensaios com traçadores é baseada no conhecimento da curva esperada para a concentração de traçador à saída do sistema no caso de comportamento ideal, de modo a identificar e caracterizar as diferenças obtidas nos reactores reais. A metodologia que se segue para a determinação da função DTR pressupõe um sistema em estado estacionário e uma mistura de massa volúmica constante.

4.2.1 Determinação da distribuição de tempos de residência

Como se verá de forma mais detalhada na Secção 4.3, a determinação experimental de distribuição de tempos de residência recorre a traçadores introduzidos no sistema por um impulso instantâneo ou em degrau (concentração constante no intervalo de tempo), sendo a concentração de traçador à saída do reactor, $C_s(t)$, monitorizada ao longo do tempo. No caso da injeção em impulso, a função densidade de tempos de residência, $E(t)$, pode ser obtida a partir dos valores de $C_s(t)$, de forma quase directa (Levenspiel, 1999), através da equação:

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^{\infty} C(t) dt}$$

desde que o caudal volumétrico seja constante entre a entrada e saída do sistema estudado.

Neste tipo de injeção é adicionada uma quantidade de traçador conhecida no menor período de tempo possível (no limite, a adição deve ser instantânea). Como regra empírica (Teefy, 1996), o tempo de injeção do impulso deve ser 1 % do tempo de residência teórico. Em sistemas de grandes volumes, onde é requerida a introdução de uma elevada

quantidade de traçador num curto intervalo de tempo, a injeção em impulso pode ser difícil de implementar.

No caso do método de injeção em degrau, a função $E(t)$ é obtida de uma forma indirecta. Os dados experimentais de concentração de traçador à saída são normalizados com a concentração de traçador à entrada, C_e , obtendo-se uma função de distribuição cumulativa de tempos de residência, $F(t)$:

$$F(t) = \frac{C_s(t)}{C_e}, \quad (4.1)$$

que se relaciona com a função $E(t)$, através da equação:

$$E(t) = \frac{dF(t)}{dt}.$$

A injeção em degrau requer que uma determinada quantidade de traçador seja introduzida no processo a uma velocidade constante. Normalmente esta quantidade é muito superior à usada num teste em impulso, resultando num maior custo. Contudo, a introdução do traçador com uma concentração constante tem a vantagem de diagnosticar mais facilmente alguns problemas de funcionamento dos reactores do que no método de injeção em impulso (Teefy, 1996).

Num sistema como o da fábrica de mononitrobenzeno, a introdução de traçador em impulso é inviável pela elevada quantidade de traçador que seria necessário injectar de modo instantâneo. Assim, o estudo hidrodinâmico dos reactores de nitrção recorrerá à introdução do traçador com uma concentração constante durante um determinado período de tempo - injeção em degrau.

4.2.2 A função distribuição de tempos de residência e tempo de residência médio

A determinação da distribuição de tempos de residência impõe a utilização de alguns conceitos, tais como a função densidade de tempos de residência, $E(t)$, e o tempo de residência médio, \bar{t}_r . A função $E(t)$ é definida como a fracção de elementos de volume à saída do reactor com tempos de residência entre t e $t + dt$. Sabendo que se trata de uma função densidade de probabilidade, e que todos os elementos de volume que entram no reactor acabam por sair (Danckwerts, 1953), tem-se que:

$$\int_0^{\infty} E(t) dt = 1$$

O tempo de residência médio é definido como o tempo total que o elemento de fluido permaneceu dentro do reactor e pode ser dado pelo tempo de passagem, $\frac{V}{Q_e}$, onde V é o volume do reactor e Q_e é o caudal volumétrico à entrada, se este for igual à entrada e à saída do sistema. O tempo de residência médio pode ser calculado pela Equação (4.2).

$$\bar{t}_r = \int_0^{\infty} t \cdot E(t) dt \quad (4.2)$$

correspondendo à média ponderada dos tempos de residência das várias fracções de volume à saída do reactor. Em Levenspiel (1999) é provado que o tempo de residência médio também pode ser calculado através da Equação (4.3).

$$\bar{t}_r = \int_0^{\infty} [1 - F(t)] dt \quad (4.3)$$

Para sistemas onde o caudal volumétrico não é constante, a função distribuição cumulativa de tempos de residência é calculada tendo em consideração as correntes de entrada e saída. Para o caso dos nitradores da bateria, $F(t)$ pode ser determinada segundo a Equação (4.4), que foi deduzida no Apêndice B.1.

$$F(t) = \frac{(\rho_{AM,e} Q_{AM,e} + \rho_{O,e} Q_{O,e}) Q_{O,s} C_{m,s}(t)}{(\rho_{A,s} Q_{A,s} + \rho_{O,s} Q_{O,s}) Q_{O,e} C_{m,e}} \quad (4.4)$$

onde C_m é a concentração mássica de traçador.

4.2.3 Reactor contínuo perfeitamente agitado - perturbações em degrau

O reactor contínuo perfeitamente agitado (RCPA) descrito nesta secção caracteriza-se por uma mistura perfeita e homogénea em todo o volume do sistema. A expressão da função $C_s(t)$, para uma introdução de traçador em degrau, pode ser deduzida do balanço molar ao traçador em estado não-estacionário, tendo em atenção que a massa volúmica nas correntes de entrada e de saída do sistema são diferentes:

$$V \frac{dC_s(t)}{dt} = Q_e C_e - Q_s C_s(t) \quad (4.5)$$

Considerando a injeção em degrau unitário, a perturbação é dada pela função *Heaviside* ($H(t)$):

$$H(t) = \begin{cases} 0 & t < 0, \\ 1 & t \geq 0 \end{cases}$$

pois a partir do instante $t = 0$ a concentração do traçador na corrente de entrada no reactor aumenta instantaneamente para um valor constante.

A solução da Equação (4.5) implica o recurso às transformadas de Laplace, obtendo-se:

$$\bar{t}_r s \bar{C}_s(s) - C_s(0) = \bar{C}_e(s) - \bar{C}_s(s)$$

com a condição inicial: $t = 0$; $C_s(0) = 0$.

Admitindo que a concentração de entrada, C_e é dada por $C_0.H(t)$, a concentração de saída, $C_s(t)$, vem:

$$C_s(t) = C_0 - C_0 e^{-t/\bar{t}_r} \quad (4.6)$$

A Figura 4.1 ilustra uma perturbação em degrau introduzida na concentração de traçador, $C_e(t)$, e a resposta correspondente $C_s(t)$, para um reactor perfeitamente agitado.

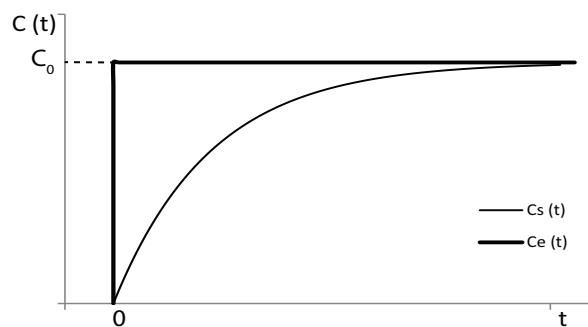


Figura 4.1: Perturbação em degrau num reactor perfeitamente agitado e respectiva resposta [adaptado de Simões (2006)].

A informação fornecida pela função experimental $C_s(t)$, aliada ao conhecimento do padrão de escoamento dos reactores ideais, permite a detecção de problemas associados ao mau funcionamento do reactor através da aplicação dos testes de consistência.

4.2.4 Identificação preliminar de desvios ao escoamento ideal

A análise do perfil de concentração de traçador à saída do sistema permite, através de dois cálculos rápidos e simples, identificar a existência de zonas estagnantes, volumes mortos ou curto-circuito. Os resultados qualitativos fornecidos por estes testes de consistência podem servir de ponto de partida para a interpretação dos resultados obtidos.

O primeiro teste de consistência verifica a existência de zonas estagnantes através da comparação entre a quantidade de traçador injectada e a quantidade de traçador medida à

saída do reactor, se a introdução do traçador tiver sido efectuada em impulso. O segundo teste pode ser aplicado aos dois tipos de injeção referidos e consiste na comparação entre o valor do tempo de residência médio experimental e o esperado. Uma vez que o caudal volumétrico à entrada do reactor é diferente do caudal à saída, o tempo de residência médio esperado (ou teórico) é calculado através das Equações (4.3) e (4.4). O perfil da concentração do traçador à saída é obtido por balanços molares ao reactor considerando que este é perfeitamente agitado. Esta comparação permite inferir acerca da existência de volumes mortos e/ou curto-circuito (Levenspiel, 1999; Simões, 2006).

Se o resultado do primeiro teste apontar para uma diferença entre os valores da quantidade de traçador introduzida e a detectada positiva significativa (Himmelblau e Bischoff, 1968), é possível concluir sobre a existência de zonas estagnantes caracterizadas por uma retenção ou estagnação de fracções de fluido, que sairão do reactor num tempo de residência superior ao esperado. O resultado do teste pode ser interpretado recorrendo ao traçado da curva $C_s(t)$, que apresentará uma evolução semelhante à ilustrada na Figura 4.2a. Todavia há que ter em conta que a diferença entre a quantidade de traçador medida à saída do reactor face à introduzida, pode ter origem na escolha de um traçador não adequado e/ou em erros experimentais de análise.

O primeiro teste de consistência não permite identificar a existência de volumes mortos pois espera-se que toda a quantidade de traçador injectada seja detectada à saída. Contudo, esta anomalia pode ser confirmada pelo segundo teste de consistência através de uma diminuição do tempo de residência em relação ao esperado (Levenspiel, 1999), pois o volume efectivo do reactor será menor que o volume total uma vez que na zona morta o fluido está completamente estagnado. Graficamente, a existência de volumes mortos reflecte-se no alcance antecipado da concentração constante de traçador relativamente ao que seria expectável num reactor contínuo perfeitamente agitado (Figura 4.2b).

Uma fracção da corrente de entrada no sistema pode ter um percurso mais curto até à saída, ou curto-circuito, o que se traduz numa redução significativa do tempo de residência dessa fracção e, conseqüentemente, do tempo de residência médio. Numa perspectiva matemática, o curto-circuito é representado por uma diminuição do caudal que efectivamente entra no reactor, resultando num valor de tempo de residência superior ao esperado. Porém, a fracção de fluido que se considera não entrar no reactor, dirige-se imediatamente para a saída e por isso, a concentração de traçador nos instantes iniciais é superior ao esperado para um comportamento ideal. O aspecto da função $C_s(t)$ para um reactor que apresente curto-circuito é ilustrado na Figura 4.2c. Verifica-se também que para valores de tempo elevados a concentração nunca atinge o valor da concentração à entrada, pois uma parte do traçador nunca chegou a contactar com o sistema em estudo (Fogler, 2006).

Para melhor compreender a diferença entre as curvas $C_s(t)$ para situações em que existem volumes mortos ou curto-circuito relativamente ao traçado da função $C_s(t)$ ideal, é apresentada na Figura 4.2d uma sobreposição destas três funções. A aplicação dos testes

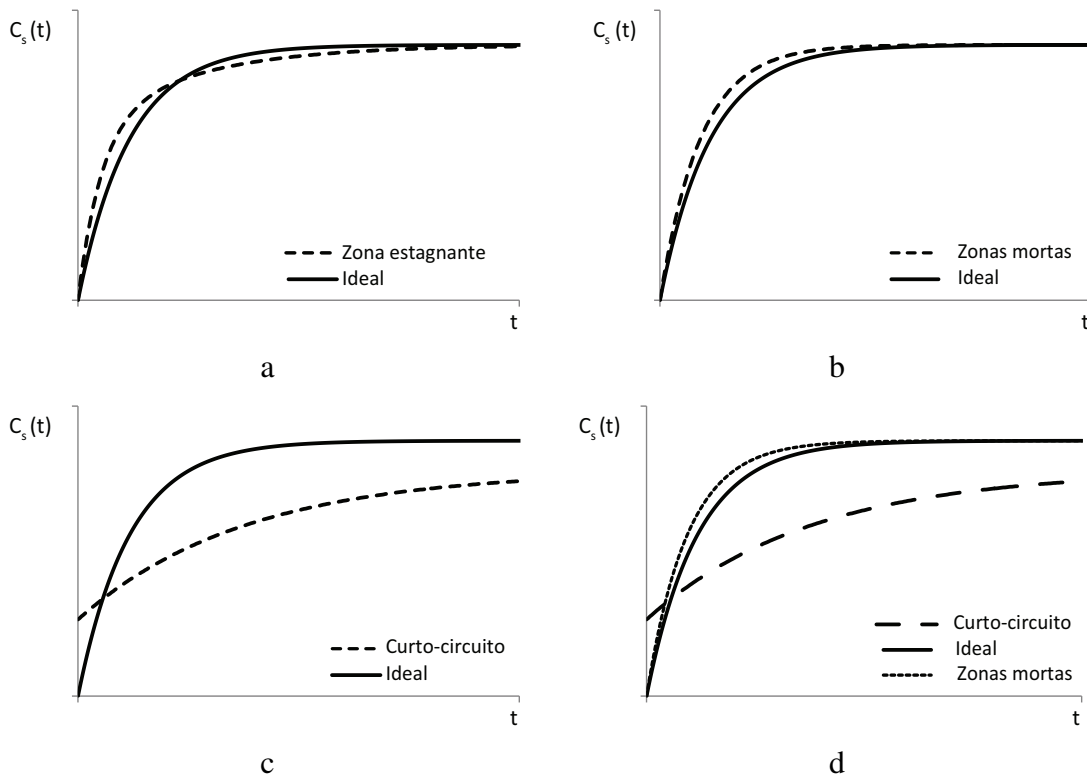


Figura 4.2: Curva $C_s(t)$ para reactores agitados e perturbações em degrau com a) zona estagnante [Adaptado de Lemos et al. (2002)], b) zonas mortas, c) curto-circuito e d) comparação entre problemas de funcionamento e o comportamento ideal [Adaptado de Fogler (2006)].

de consistência aos dados experimentais permite uma detecção fácil de certas anomalias, como curto-circuitos e zonas mortas. Os reactores cujo escoamento se assemelhe ao de um RCPA com qualquer uma destas anomalias poderá ser modelado através de modelos de um parâmetro ajustável. Na literatura (Himmelblau e Bischoff, 1968; Levenspiel, 1999; Fogler, 2006) existem também os modelos de dois parâmetros e de múltiplos parâmetros ajustáveis. O modelo de dois parâmetros ajustáveis reflecte a existência simultânea de curto-circuitos e zonas mortas, enquanto que os últimos consistem em diferentes arranjos de reactores ideais. De facto, à curva $C_s(t)$ podem ser ajustadas diferentes configurações, onde se incluem os modelos de k reactores perfeitamente agitados em série ou em paralelo, com volumes iguais ou diferentes. Também é possível a combinação de um reactor pistão em paralelo e/ou em série com um reactor contínuo perfeitamente agitado (Himmelblau e Bischoff, 1968; Levenspiel, 1999; Fogler, 2006).

Os resultados obtidos no estudo da hidrodinâmica de escoamento vão permitir construir um modelo matemático que traduza o comportamento real do reactor em estado estacionário.

4.3 Procedimento experimental

4.3.1 Características dos traçadores

Como foi referido na Secção 4.2.1, a determinação experimental da função DTR é efectuada com base nos resultados dos testes de estímulo-resposta, recorrendo à introdução de um traçador (Muhr et al., 1999), que pode ser qualquer composto químico que não reaja com os compostos constituintes do sistema. O traçador não deve interferir com a hidrodinâmica do sistema e, caso seja injectado directamente numa unidade industrial, não deve alterar a qualidade do produto final (Muhr et al., 1999). Os traçadores podem ser químicos, fluorescentes ou radioactivos. Efectivamente, os mais utilizados são os que se inserem nas duas primeiras categorias, e do primeiro grupo fazem parte compostos desde iónicos a orgânicos. Comparativamente às outras categorias, é necessário utilizar maior quantidade de traçadores químicos para atingir o nível de detecção. Contudo, o seu preço moderado permite um bom compromisso entre sensibilidade e custo de análise (Silva et al., 2009). Os corantes fluorescentes conciliam a detecção em baixa concentração com o baixo custo, constituindo excelentes candidatos a traçadores (Silva et al., 2009). Os compostos radioactivos estão, à partida, fora do leque de escolha neste trabalho devido à dificuldade de manipulação e à possibilidade de contaminação do meio ambiente.

4.3.2 Seleção do traçador

Apesar de a técnica da injeção de traçadores ser bastante usada é notória a escassez de informação no que respeita à aplicação deste método em reactores industriais. A selecção de traçadores para estudar os reactores industriais de produção de mononitrobenzeno exige o conhecimento, não só da reacção de nitração, mas também de todo o processo, sendo fundamental a escolha de um traçador para cada uma das fases envolvidas. Outra condição importante a ter em conta neste processo é a recirculação de ambas as fases, que reduz o leque de opções, já que o composto escolhido deverá sair em alguma corrente do processo para evitar a sua acumulação na instalação.

Traçador para a fase orgânica

Os compostos que são nitrados através do mecanismo iónico estão à partida excluídos da lista de traçadores para este processo, dada a facilidade em nitrarem na presença de ácido misto. Numa primeira fase foram considerados vários compostos orgânicos, listados na Tabela 4.1, escolhidos com base na semelhança entre as suas características e as do benzeno. Através de uma análise comparativa das propriedades físicas destes compostos e do benzeno (Tabela 4.1) alguns foram excluídos devido às diferenças significativas assinaladas a negrito. Da análise à Tabela 4.1 o n-heptano, o metilciclohexano e o 1,3--ciclopentadieno preenchem, à partida, todos os requisitos definidos anteriormente.

O metilciclohexano (MCH) é uma das impurezas do benzeno fornecido à CUF-QI. O facto de o MCH já estar presente no processo evitaria a introdução de outras substâncias desconhecidas, o que fundamentou a sua pré-selecção para traçador da fase orgânica. Tirando partido da presença do MCH na instalação industrial, durante um período alargado de tempo foram recolhidas amostras da corrente de entrada e de saída dos reactores de nitração da CUF-QI. As análises das amostras confirmaram que o metilciclohexano não reage durante a nitração do benzeno o que viabilizou a sua utilização como traçador.

Tabela 4.1: Propriedades físicas do benzeno e dos compostos orgânicos avaliados para traçador da fase orgânica.

Compostos	Número CAS	Solubilidade em água (mg/L)	T_{eb} a 1 bar (°C)	ρ a 25°C (g/cm ³)
Benzeno	71-43-2	1600	80	0,877
n-Heptano	142-82-5	Imiscível	98	0,684
Metilciclohexano	108-87-2	Imiscível	101	0,770
Clorofórmio	67-66-3	Solúvel	61	1,470
1,3-Ciclopentadieno	542-92-7	676	42	0,800
3-Cloropropeno	107-05-1	3600	45	0,940
1,2-Dicloroetano	107-06-02	8400	84	1,250
2-Etilhexanol	104-76-7	1000	185	0,830
Cloroacetona	78-95-5	100000	120	1,100

*Nota: Dados recolhidos nas fichas de informação de segurança de produtos químicos (Sciencelab, 2010a,b,c,e,f,g; SIRI, 2010a,b,c)

Traçador para a fase aquosa

A pesquisa de um traçador para a fase aquosa confirmou a dificuldade em encontrar um composto inerte num meio tão agressivo como é o ácido misto.

Uma característica que é usualmente utilizada nos traçadores de soluções aquosas é a

condutividade. O ácido clorídrico tem condutividade superior à da solução de ácidos sulfúrico e nítrico (Figura 4.3) numa determinada gama de valores de concentração. Porém, a adição de ácido clorídrico ao ácido misto é um processo muito exotérmico que, segundo Kleffmann et al. (2000), conduz à formação de gases nocivos. Adicionalmente, o ácido clorídrico é muito corrosivo, mesmo a baixas concentrações, o que coloca em risco os equipamentos fabris e exclui a sua selecção como traçador.

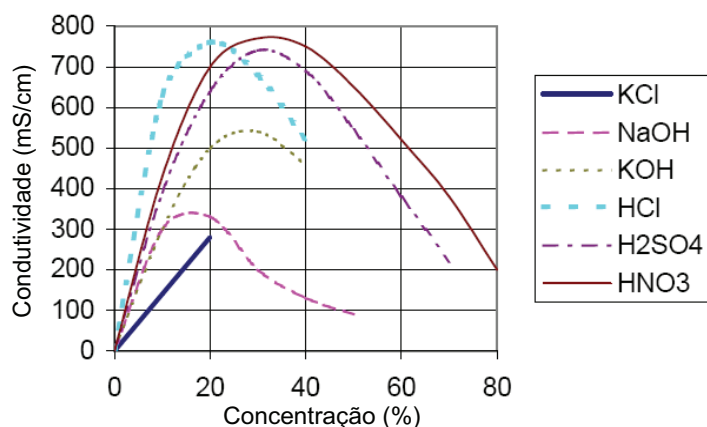


Figura 4.3: Dependência da condutividade com a concentração mássica (Sartorius, 2010).

Outros tipos de traçadores, onde se incluem os indicadores ácido-base e os corantes fluorescentes, foram também investigados (Tabela 4.2). Para o caso em estudo interessam os indicadores que apresentam mudança de cor a um $\text{pH} > 2$ e cuja cor em meio ácido se sobreponha à cor esverdeada do ácido misto.

Tabela 4.2: Indicadores candidatos a traçador da fase aquosa.

	Azul de Bromofenol	Alaranjado de Metilo	Púrpura de Bromocresol	Vermelho de Metilo	Carmim de Indigo
Número CAS	115-39-9	547-58-0	115-40-2	493-52-7	860-22-0
Cor em meio ácido	Amarelo	Vermelho	Amarelo	Vermelho	Azul
Solubilidade em água (mg/L)	Quase insolúvel	5000	< 0,1%	Solúvel	10000
Solvente	Etanol	Água	Água	Água ou Etanol	Água

*Nota: Dados recolhidos nas fichas de informação de segurança dos compostos (Mallinckrodt Baker, 2010a,b,c,d; Sciencelab, 2010d)

Dada a solubilidade do etanol no benzeno são excluídos o azul de bromofenol e o vermelho de metilo. De entre os restantes corantes na Tabela 4.2 seleccionou-se o alaranjado

de metilo e realizou-se um estudo da sua detectabilidade num espectrofotómetro Jasco V-530. Num ensaio com ácido misto a 80 °C observou-se o total desaparecimento da cor, o que inviabiliza a utilização deste corante como traçador da fase aquosa dos nitradores de benzeno que operam a temperatura superior a 80 °C. Os traçadores fluorescentes também não são aplicáveis neste processo visto que a fluorescência é quase nula em soluções ácidas (Wilson et al., 1986; Kola e Amataj, 2006).

Uma opção completamente diferente das que têm sido elencadas é a utilização da água deuterada (D_2O). Esta é viável se não existirem trocas entre deutério e hidrogénio presente nos compostos orgânicos da mistura reaccional. Segundo Lauer et al. (1958) esta troca isotópica não ocorre nas reacções de nitração pois a substituição electrofílica do NO_2^+ é mais rápida que a troca de hidrogénios, resultando num produto inerte por efeito desactivador do grupo nitro. Todavia não foi possível confirmar este resultado em laboratório.

A cromatografia iónica viabiliza analisar vários iões e avaliar o percurso do traçador. Todavia, nitratos, nitritos, sulfatos e sulfitos não podem ser utilizados por já estarem presentes na mistura reagente, com concentração variável ao longo do tempo e das condições de operação. Os cloretos são excluídos pelos motivos apresentados antes. O ácido fluorídrico é também eliminado devido ao ataque dos fluoretos ao material com sílcio, principalmente o vidro, que reveste os reactores de nitração. Iões brometo ou fosfato poderiam ser bons candidatos a traçador da fase aquosa, mas seria necessário garantir que não haveria sobreposição dos picos dos iões nitratos e sulfatos presentes na fase aquosa, o que implicaria custos. Por sua vez, os fosfatos apresentam como vantagem poderem ser determinados por espectrofotometria UV/VIS. No entanto, este é um método indirecto, com vários passos de preparação de amostra (Jarvie et al., 2002), que podem conduzir a erros significativos.

A espectroscopia de absorção atómica e a fotometria de chama permitem quantificar iões metálicos (Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} e Cu^{2+}) mas, na presença de ácido misto, muitos destes metais podem precipitar na forma de sulfatos. A utilização do ião metálico Na^+ também está excluída uma vez que na etapa de incineração seria reduzido a sódio metálico, Na^0 , conduzindo à destruição do refractário do incinerador. Como referido, a injeção de um composto já presente no sistema é valorizada. Estudos anteriores efectuados à fase aquosa da mistura reaccional detectaram a existência de vários metais, entre eles, o ião ferro e potássio. Entre estes dois candidatos, o ião ferro é aquele que existe em maior quantidade e, por isso, foi eliminado devido ao elevado risco de precipitação de sulfato de ferro. Para além disso, a solubilidade deste composto numa solução de ácido sulfúrico a 60 % é de cerca de 0,6 % a 23 °C (Wise et al., 2003). Estudos efectuados em

laboratório determinaram que a solubilidade do sulfato de potássio no ácido misto utilizado na fábrica de mononitrobenzeno é cerca de 8 %, valor muito elevado que reduz o risco de precipitação.

Apesar de ser reconhecida a importância do estudo hidrodinâmico à fase aquosa, em complemento à fase orgânica, não houve possibilidade de concluir este estudo no decorrer deste trabalho de doutoramento. Uma das causas foi a incompatibilidade entre o tempo requerido para os ensaios industriais e a actividade da instalação que não pode ser comprometida. Num trabalho futuro poderá ser dada continuidade a este estudo, utilizando o sulfato de potássio como traçador para a fase ácida. É importante lembrar que o trabalho aqui desenvolvido foi efectuado em meio empresarial, com ensaios numa instalação fabril, onde é necessário garantir que a produção de mononitrobenzeno não é afectada.

4.3.3 Sistema de injeção de traçador e de recolha de amostras - fase orgânica

Num sistema como o da fábrica de mononitrobenzeno onde o volume dos reactores e os caudais em jogo são elevados, a injeção instantânea do apreciável volume de traçador necessário é inviável, como foi referido na Secção 4.2.1 e, conseqüentemente, foi adoptada a injeção em degrau. A realização do estudo da hidrodinâmica aos reactores de nitrção adiabática obrigou à introdução de alterações na instalação industrial que permitissem a recolha de amostras. Apesar de reconhecida a relevância deste estudo, foi importante encontrar um compromisso entre a preservação da instalação industrial e a recolha de informação.

Para a execução prática dos testes de estímulo-resposta nos nitradores da instalação fabril construiu-se um sistema de injeção de traçador e de recolha de amostras (Figura 4.4). O sistema para a injeção do traçador na fase orgânica é composto por uma bomba doseadora (P2) e por uma tubagem flexível em aço inox, ligada ao ponto de amostragem (V2) existente na linha de alimentação de benzeno ao primeiro nitrador (Figura 4.4). Entre o primeiro e o segundo nitrador foi introduzida uma tubagem para amostragem estando as válvulas V3 e V6 abertas durante toda a duração do teste, encaminhando a corrente de amostragem para o tanque de drenagem, como representado na Figura 4.4. A recolha efectiva do elevado número de amostras foi efectuada alternadamente nas válvulas V4 e V5, ao nível do solo, por dois operadores, dado que o intervalo de tempo entre recolhas era muito curto. Para material de construção da secção de amostragem foi seleccionado o PFA, material flexível e resistente ao ácido sulfúrico a elevada temperatura e pressão (Parker, 2008).

Na conduta de saída do último nitrador da bateria montou-se uma secção de amostragem em tudo análoga à descrita antes e que permite analisar a distribuição de tempos de residência no conjunto de nitradores.

No Apêndice B.2 está descrito o estudo preliminar que serviu de base para definir a metodologia de introdução do traçador e a frequência de amostragem e que foi confirmada em teste industrial preliminar.

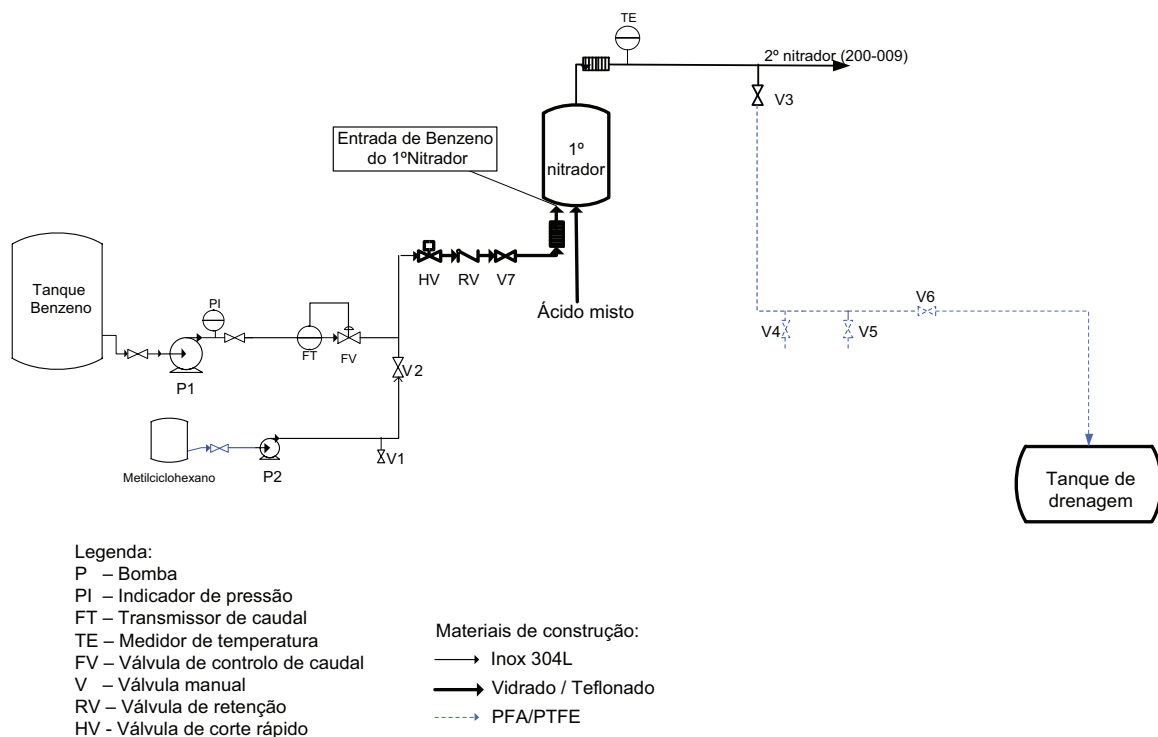


Figura 4.4: Representação do sistema de injeção de traçador e de recolha de amostras.

4.4 Distribuição de tempos de residência experimentais no primeiro nitrador

Perante a dificuldade em realizar o estudo hidrodinâmico a cada nitrador, que obrigaria à injeção de traçador e recolha de amostras em cada unidade, o plano de testes industriais foi programado para dois conjuntos de ensaios: ao primeiro nitrador e a toda a bateria. A decisão de não avaliar apenas o sistema global e incluir uma análise individual ao primeiro nitrador foi fundamentada no conhecimento de que este tem características distintas que se prendem com o facto de as fases ácida e orgânica serem alimentadas em separado, sendo a composição no seu interior muito diferente da composição das corren-

tes de entrada. Nos restantes reactores é já a mistura líquido-líquido que é transferida entre nitradores, sabendo-se que a variação de composição é menos significativa nestes estágios, o que pode tornar mínimas as diferenças no escoamento hidrodinâmico nestes tanques. As conclusões deste estudo podem vir a validar esta decisão.

4.4.1 Ensaios de hidrodinâmica no primeiro reactor

Os ensaios industriais para avaliação da hidrodinâmica do escoamento no primeiro reactor por injeção de traçador na fase orgânica tiveram início em Maio de 2011. Na paragem anual realizada em Novembro de 2011 constataram-se problemas no sistema de agitação, o que exigiu a realização de novos testes industriais neste reactor. No total foram efectuados oito ensaios no primeiro nitrador, em dias distintos (Tabela 4.3). Para assegurar a confidencialidade da informação do processo todos os parâmetros foram normalizados. O caudal volumétrico de entrada do ácido misto ($Q_{AM,e}$) e o caudal mássico de entrada da fase orgânica foram registados pelos caudalímetros e este último convertido em caudal volumétrico ($Q_{O,e}$). Na Tabela 4.3 o caudal médio de metilciclohexano injectado ($Q_{MCH,inj}$), determinado de acordo com o procedimento descrito no Apêndice B.2, é idêntico em todos os ensaios mas a concentração à entrada do primeiro nitrador ($C_{MCH,e}$), calculada por balanço molar (Apêndice B.3), diminui à medida que o caudal de alimentação da fase orgânica ($Q_{O,e}$) aumenta. Para facilitar a análise dos resultados, os ensaios são apresentados por ordem crescente de regime de produção.

Tabela 4.3: Parâmetros de operação em cada ensaio experimental de injeção de traçador na fase orgânica.

Ensaio	Dia	Regime (%)	$Q_{AM,e}$	$Q_{O,e}$	$Q_{MCH,inj}$ ($\times 10^4$)	$C_{MCH,e}$	\bar{t}_r
1	27 Dezembro 2011	50	0,87	0,096	2,63	21,1	1,90
2	31 Agosto 2011	67	1,10	0,129	2,75	16,4	1,51
3	18 Abril 2012	67	0,96	0,126	2,75	17,2	1,70
4	10 Maio 2011	72	0,92	0,136	1,38	13,4	1,76
5	25 Agosto 2011	78	1,17	0,151	2,63	13,7	1,40
6	12 Janeiro 2012	78	1,16	0,150	2,75	14,1	1,42
7	19 Março 2012	94	1,33	0,183	2,75	11,9	1,23
8	21 Julho 2011	100	1,44	0,190	2,75	11,1	1,15

Na Tabela 4.3 apresentam-se os valores dos tempos de residência médios no primeiro nitrador, \bar{t}_r , calculados com base na Equação (4.3). A diferença entre os tempos de residência nos ensaios com o mesmo regime de produção, ensaios 2 e 3 por exemplo, advém

do caudal de ácido misto utilizado. No ensaio 4 a fábrica estava a operar com ácido nítrico fresco a 60 % (m/m), enquanto nos restantes ensaios se utilizou ácido nítrico a 66 % (m/m) o que se repercute no caudal de ácido misto e, conseqüentemente, no tempo de residência médio teórico. Na Figura 4.5 apresentam-se os perfis experimentais de concentração do traçador ($C_{exp,SE}$) na fase orgânica à saída do primeiro nitrador em todos os ensaios, bem como a evolução temporal da concentração esperada ($C_{teorica}$) considerando que o reactor se comportava como um reactor contínuo perfeitamente agitado de acordo com os balanços molares apresentados no Apêndice B.3. É visível, em todos os ensaios, que a concentração teórica do traçador à saída do nitrador não tende para a concentração de entrada registada na Tabela 4.3, devido à conversão do benzeno em mononitrobenzeno, que altera o caudal volumétrico da fase orgânica.

A diferença registada entre os valores experimentais e teóricos de concentração de MCH à saída, visíveis na Figuras 4.5, pode ser devida a uma perda de traçador por reacção, evaporação ou solubilização na fase ácida. A hipótese de reacção química foi eliminada por ser um composto saturado de natureza cíclica e, por isso, pouco reactivo. O valor da solubilidade do MCH em água, na Tabela 4.1, permite desprezar a perda de traçador por dissolução na fase ácida. Adicionalmente, testes de solubilidade efectuados com amostras da fase ácida da instalação permitiram confirmar que o MCH é praticamente insolúvel nesta fase, mesmo à temperatura de funcionamento dos reactores. Uma fracção desta diferença pode ser explicada pela evaporação observada durante a recolha de amostras, devido à pressão e temperatura de funcionamento dos reactores industriais. Dada a impossibilidade de determinar experimentalmente a quantidade de MCH evaporada recorreu-se ao simulador *AspenPlus* para obter uma relação entre a quantidade de traçador na amostra recolhida e aquela que existiria no reactor (Apêndice B.4). Este estudo mostrou que apenas nos ensaios 2, 4, 5, 7 e 8, a temperatura e a concentração de benzeno da mistura reaccional podem explicar a evaporação do MCH durante a recolha de amostra. Nesses ensaios foi introduzida uma correcção no perfil de concentração de MCH tendo em consideração a evaporação, que corresponde à curva $C_{exp,CE}$ também representada.

À saída do reactor e em estado estacionário, a concentração experimental de traçador corrigida ($C_{exp,CE}$) apresenta valores mais próximos dos valores teóricos, à excepção do ensaio 4.

Nas Figuras 4.5b, 4.5d, 4.5e e 4.5h, ensaios 2, 4, 5 e 8, é visível uma oscilação acentuada da concentração de traçador, especialmente na região do patamar, que pode ter origem nos problemas detectados no sistema de agitação, anteriormente referidos. Porém, os dados experimentais do ensaio 7, inicialmente com uma dispersão pouco acentuada, sofrem um aumento da oscilação quando a correcção da evaporação é introduzida (Figura 4.5g). Esta

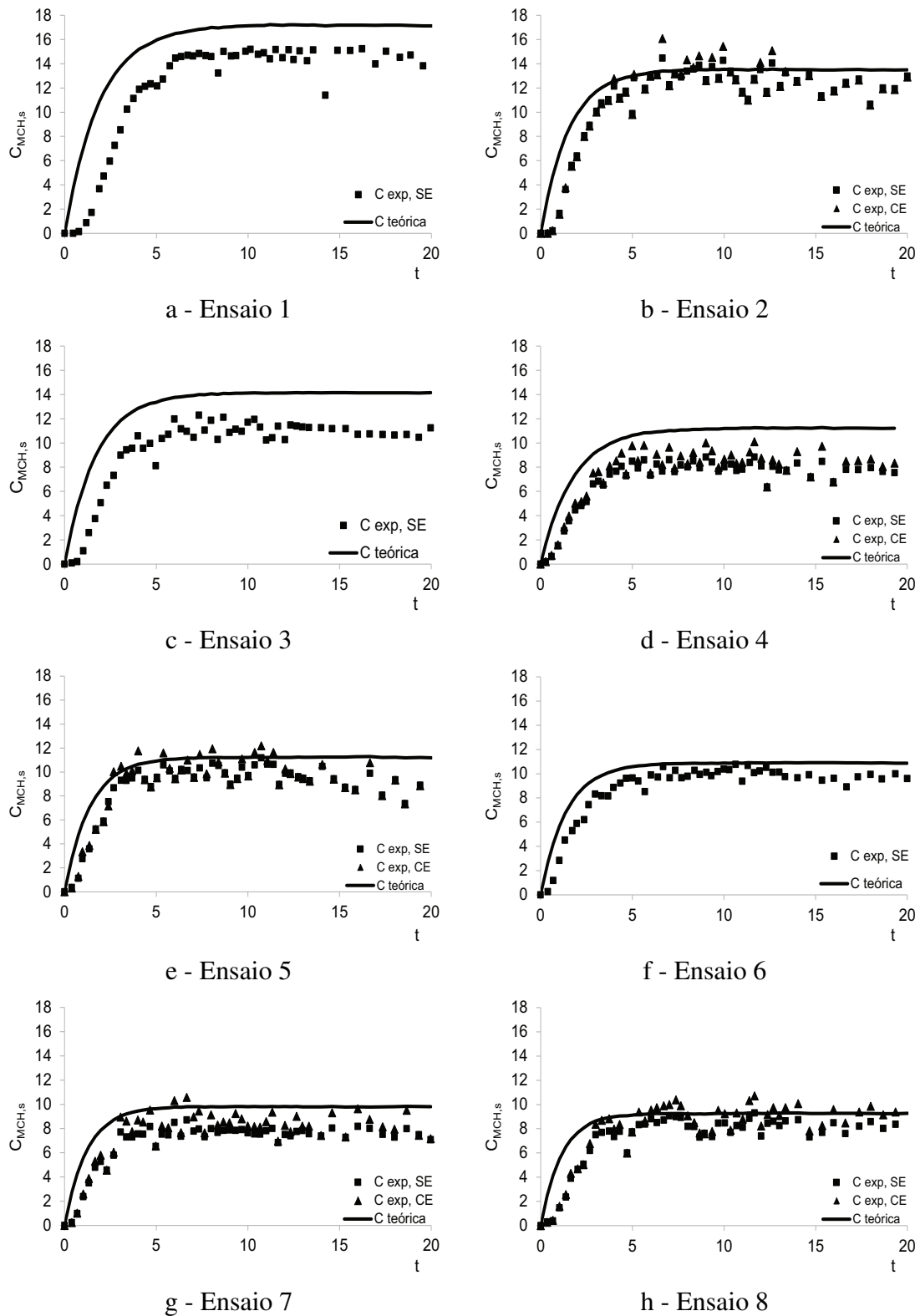


Figura 4.5: Evolução temporal da concentração de MCH, teórica e experimental para todos os ensaios.

situação evidencia uma influência directa da correcção da evaporação na dispersão dos dados experimentais.

4.4.2 Testes de consistência aos dados recolhidos à saída do primeiro nitrador

O conjunto discreto de dados experimentais obtidos, a que já foi assinalada alguma oscilação em vários ensaios, vai ser alvo de ajuste a uma função do tipo $f(t) = a + (b + ct) e^{-dt}$. O tempo de residência médio experimental, $\bar{t}_{r,exp}$, foi determinado através da Equação (4.7) (Levenspiel, 1999), utilizando a função anterior que descreve a evolução da concentração de traçador à saída dos reactores, onde $C_{m\acute{a}x}$ corresponde à concentração de MCH no estado estacionário.

$$\bar{t}_{r,exp} = \frac{1}{C_{m\acute{a}x}} \int_0^{C_{m\acute{a}x}} t dC \quad (4.7)$$

Estes valores são comparados na Tabela 4.4 com o tempo de residência médio teórico, \bar{t}_r , calculado pela Equação (4.3).

Tabela 4.4: Comparação dos tempos de residência médio teóricos, \bar{t}_r e experimentais, $\bar{t}_{r,exp}$.

Ensaio	\bar{t}_r	$\bar{t}_{r,exp}$	Diferença	Desvio (%)
1	1,90	3,13	1,23	-64,6
2	1,51	2,28	0,77	-51,0
3	1,70	2,40	0,71	-41,6
4	1,76	1,99	0,23	-13,1
5	1,40	1,72	0,32	-23,1
6	1,42	2,01	0,59	-41,7
7	1,23	1,93	0,70	-56,5
8	1,15	2,16	1,02	-88,7

Uma breve análise à Tabela 4.4 para avaliar a consistência dos dados experimentais permite concluir que os tempos de residência médio experimentais, $\bar{t}_{r,exp}$, são sempre superiores ao teórico, \bar{t}_r , podendo esta diferença ter origem no atraso nos primeiros instantes dos ensaios. Segundo Teefy (1996), a introdução do traçador devia ocorrer tão próximo da entrada do reactor quanto possível. Na realidade industrial nem sempre esta recomendação é exequível e é expectável que existam atrasos inerentes ao sistema de injeção e de recolha de amostras. Considerando na Figura 4.4 que o circuito de injeção do traçador na fase orgânica já contém MCH até à válvula de purga, V1, o atraso corresponderá aos seguintes troços: a) entre as válvulas V1 e V2, b) de V2 até à entrada do reactor, c) entre

a saída do reactor e V3 e *d*) entre as válvulas V3 e V4 ou V5. Os atrasos em cada troço dependem do caudal e são apresentados na Tabela 4.5. No troço *d*, de recolha de amostra, a quantificação do reduzido caudal é difícil pelo que se arbitrou um atraso normalizado de 0,02, que terá sido estimado por excesso.

Tabela 4.5: Atrasos normalizados do sistema de injeção e de recolha de amostras.

Ensaio	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	Total
1	0,16	0,04	0,07		0,27
2	0,13	0,02	0,04		0,20
3	0,13	0,02	0,07		0,22
4	0,16	0,02	0,07	<0,02	0,24
5	0,16	0,02	0,04		0,22
6	0,13	0,02	0,04		0,20
7	0,13	0,02	0,04		0,20
8	0,13	0,02	0,04		0,20

A soma dos atrasos normalizados em todos os troços, Tabela 4.5, resulta num valor máximo de cerca de 0,27. Comparando os atrasos, na Tabela 4.5, com as diferenças entre os tempos de residência médio teóricos e experimentais, na Tabela 4.4, só se verifica a mesma ordem de grandeza nos ensaios 4 e 5. Tempos de residência médio experimentais superiores ao previsto podem indicar a presença de curto-circuito e, simultaneamente excluem a hipótese de presença de zonas mortas. Todavia, os dados experimentais na Figura 4.5 não evidenciam picos na concentração de traçador nos instantes iniciais, o que afasta a possibilidade de ocorrência de curto-circuito. A análise da Figura 4.5 e dos resultados dos testes de consistência, Tabela 4.4, permite verificar que nos instantes iniciais se observa um atraso na resposta do reactor industrial, que não é prevista pelo modelo do reactor ideal. Este resultado aponta para a utilização de modelos de escoamento não ideal a um ou dois parâmetros ajustáveis de forma a traduzir a resposta do reactor industrial à introdução de traçador na fase orgânica utilizando uma injeção em degrau.

4.4.3 Validação da aplicação de modelos de escoamento de um e dois parâmetros ajustáveis

Um modelo de escoamento de um parâmetro ajustável para reactores não ideais permite avaliar a ocorrência de volumes mortos ou de curto-circuito no escoamento através do sistema (Fogler, 2006). Quando estas duas anomalias ocorrem simultaneamente, impõe-se a utilização de modelos com dois parâmetros ajustáveis. Nos dois modelos, dependendo do tipo de anomalia, o parâmetro ou parâmetros ajustáveis podem ser a fracção de volume

morto no reactor γ , e/ou a fracção de caudal β que apresenta tempo de residência experimental muito menor que os restantes elementos de fluido (curto-circuito). Neste estudo foi também incluída a anomalia zona estagnante, onde o parâmetro de ajuste é a fracção de volume correspondente à zona estagnante ω .

A validade dos modelos de um e de dois parâmetros ajustáveis para descrever o perfil de concentração de traçador à saída do reactor foi testada recorrendo aos dados dos ensaios 1 a 8. No modelo de escoamento de um parâmetro avaliou-se a possibilidade de ocorrer curto-circuito ou zona estagnante. No modelo de dois parâmetros ajustáveis analisou-se a coexistência de curto-circuito e zonas mortas. A Figura 4.6 ilustra os perfis de concentração de traçador à saída do primeiro nitrador para o modelo ideal, para os dois modelos de um parâmetro e no caso de curto-circuito e zonas mortas comprovando que nenhum destes modelos ajusta bem os dados experimentais do ensaio 1, em particular na fase inicial do ensaio (Figura 4.6a). Nos restantes ensaios a qualidade do ajuste dos modelos é semelhante, o que traduz os resultados obtidos no ajuste dos parâmetros, $\gamma = \omega = \beta = 0$ pelo que se pode concluir que o reactor industrial não é descrito por um RCPA com qualquer tipo de anomalia.

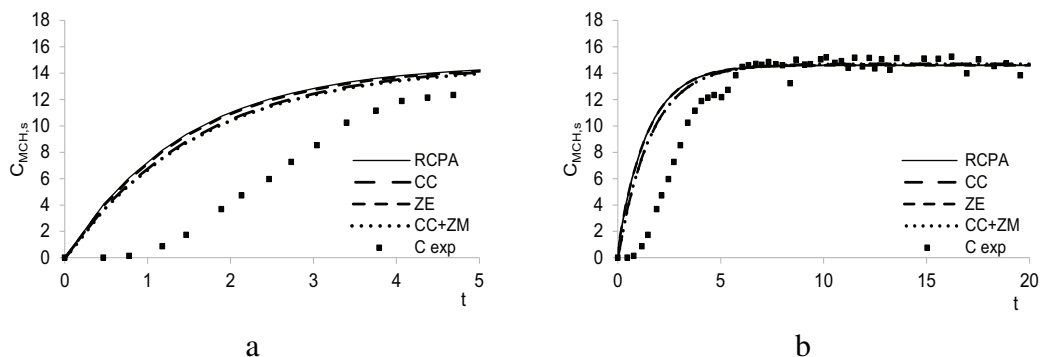


Figura 4.6: Valores experimentais da concentração de traçador à saída do reactor e perfis de concentração esperados para um RCPA e com desvio de escoamento ideal (zona estagnante, ZE, curto-circuito, CC ou/e zonas mortas, ZM) - ensaio 1: a) *zoom* dos primeiros instantes de ensaio, b) perfil durante todo o ensaio.

Uma vez que os parâmetros dos diferentes modelos foram sempre nulos, na Tabela 4.6 apresenta-se o valor do coeficiente de determinação, R^2 , para cada ensaio. Os baixos valores de R^2 confirmam que nenhum destes modelos descreve eficazmente a realidade do escoamento sugerindo a avaliação do desempenho através dos modelos de parâmetros múltiplos.

Tabela 4.6: Coeficientes de determinação dos ajustes dos modelos de um e dois parâmetros ajustáveis para todos os ensaios.

	Ensaio	1	2	3	4	5	6	7	8
Um parâmetro ajustável	β								
	ω	0,654	0,741	0,696	0,638	0,708	0,782	0,695	0,664
Dois parâmetros ajustáveis	$\beta + \gamma$								

4.4.4 Validação da aplicação de modelos de escoamento de parâmetros múltiplos

O escoamento não ideal pode ser descrito por uma combinação de vários reactores ideais, contínuos perfeitamente agitados e/ou pistão, em paralelo ou em série, ligados entre si por correntes de fluido (Levenspiel, 1999). Cada associação de reactores traduz os desvios de escoamento ideal que não são explicados pelos curto-circuitos, zonas estagnantes e volumes mortos, estudados anteriormente. Os parâmetros que caracterizam esta associação de reactores ideais que traduzirá o escoamento no sistema em estudo são vários, o que conduziu à designação de modelos de parâmetros múltiplos.

Nas próximas secções serão ensaiadas várias combinações de reactores para avaliar se o modelo correspondente permite ajustar os resultados dos ensaios de adição de traçador à fase orgânica do nitrador.

As características da instalação e do processo não permitem a medição em linha de todas as variáveis, em que se fundamenta este estudo. A análise química da fase orgânica é efectuada por cromatografia gasosa e os desvios podem ascender até cerca de $\pm 6\%$ (Apêndice A.1.1). A concentração dos diferentes compostos presentes na fase orgânica das amostras recolhidas à saída do nitrador vão ser utilizadas nos balanços mássicos apresentados no Apêndice B.3 para calcular o caudal volumétrico de saída da fase orgânica. O caudal mássico da fase orgânica à entrada do reactor é medido por caudalímetro (Figura 3.3) e a concentração de traçador à entrada é obtida por balanço molar (Apêndice B.3) ao ponto de injeção.

Por estes motivos, para além dos parâmetros dos modelos também os valores de caudal de entrada ($Q_{O,e}$) e de saída do primeiro nitrador ($Q_{O,1}$) da fase orgânica, bem como a concentração de entrada do traçador ($C_{MCH,e}$) serão alvo de ajuste. Esta situação permite colmatar erros de medição e de aplicação de médias aritméticas a estas medições, bem como erros provenientes da utilização de correlações para calcular a densidade da mistura.

Segundo os fabricantes, em condições normais de funcionamento, os caudalímetros ins-

talados na unidade industrial de produção de mononitrobenzeno apresentam desvios inferiores a $\pm 1\%$. Contudo, dada a importância da segurança da instalação fabril é crucial a existência de caudalímetros redundantes nas correntes das matérias-primas. As medidas do caudal de entrada do benzeno apresentam, por vezes, um desvio de aproximadamente $\pm 5\%$ entre si. Esta observação levou a assumir um desvio máximo de $\pm 5\%$ para as variáveis ajustadas, $Q_{O,e}$, $Q_{O,1}$ e $C_{MCH,e}$, em todos os modelos propostos. Este desvio corresponde a 200 g de MCH injectado durante todo o ensaio, o que é aceitável tendo em consideração o erro de pesagem da balança (± 100 g) e os erros experimentais associados à determinação do caudal de MCH injectado.

Modelo 0: Reactor contínuo perfeitamente agitado precedido de um reactor pistão

Uma das características comuns aos dados experimentais na Figura 4.5 é o atraso entre a evolução temporal da concentração experimental de MCH à saída do nitrador e a esperada, que na Secção 4.4.2 se considerou consequência das características do sistema de injeção do traçador. Num modelo de parâmetros múltiplos avalia-se a tradução deste comportamento pela adição de um primeiro reactor, do tipo pistão, onde não ocorre reacção. A maior contribuição para este subsistema (Ver Tabela 4.5) será do troço de conduta entre as válvulas V1 e V2 na Figura 4.4, onde apenas circula uma mistura de MCH e benzeno, e o tempo de passagem corresponderá ao valor do atraso no sistema, θ . A validade deste modelo está condicionada a que nenhum elemento de volume saia do reactor antes do tempo θ (Lemos et al., 2002).

A Tabela 4.7 compila os resultados do ajuste deste Modelo 0 aos dados experimentais. Observa-se que em todos os ensaios o caudal volumétrico de fase orgânica e a concentração de traçador, duas variáveis de entrada, tendem para valores inferiores aos medidos. Contudo, o mesmo não é registado para o caudal volumétrico de fase orgânica à saída, que apresenta valores superiores aos determinados pelos balanços, excepto no ensaio 2 e 8. Para a maioria dos ensaios, os valores das variáveis $Q_{O,e}$, $Q_{O,1}$ e $C_{MCH,e}$ tendem para os limites impostos.

O tempo de passagem no reactor pistão, ou atraso θ , vai diminuindo com o aumento do caudal volumétrico total de alimentação ao reactor, Q_{Total} , mantendo-se constante a partir do ensaio 5. De notar, na Figura 4.7, que a utilização do reactor pistão para traduzir o atraso melhora o ajuste do modelo aos valores experimentais relativamente aos modelos de um e dois parâmetros e, em qualquer dos ensaios, o traçador nunca sai do reactor antes do tempo estimado para o atraso θ .

Porém, analisando a Figura 4.7 em conjunto com os valores do coeficiente de determina-

Tabela 4.7: Ajuste do Modelo 0 aos dados experimentais para todos os ensaios.

Valores	Ensaio	1	2	3	4	5	6	7	8
Experimentais	$C_{MCH,e}$	21,1	16,4	17,2	13,4	13,7	14,1	11,9	11,1
	$Q_{O,e}$	0,096	0,129	0,126	0,136	0,151	0,150	0,183	0,190
	$Q_{O,1}$	0,119	0,156	0,154	0,164	0,184	0,184	0,221	0,229
	$Q_{AM,e}$	0,87	1,10	0,96	0,92	1,17	1,16	1,33	1,44
	\bar{t}_r	1,90	1,51	1,70	1,76	1,40	1,42	1,23	1,15
Ajustados	θ	0,78	0,64	0,69	0,29	0,40	0,40	0,40	0,40
	$Q_{O,e}$	0,091	0,123	0,120	0,130	0,144	0,144	0,174	0,183
	%	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	4,2	5,0	3,7
	$Q_{O,1}$	0,125	0,149	0,161	0,173	0,189	0,193	0,233	0,218
	%	-5,0	4,4	-5,0	-5,0	-2,4	-5,0	-5,0	5,0
	$C_{MCH,e}$	20,0	15,6	15,5	12,7	13,0	13,4	11,3	10,5
	%	5,0	5,0	10,0*	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
	R^2	0,888	0,891	0,910	0,736	0,800	0,913	0,820	0,797

*falha no sistema de controlo distribuído (DCS) impediu o registo das medições das variáveis processuais pelo que foi assumido um desvio máximo de 10 % na concentração de traçador à entrada do reactor.

ção na Tabela 4.7, conclui-se que o Modelo 0 ainda não ajusta bem os resultados, existindo uma falha na evolução da curva de concentrações nos primeiros instantes de ensaio.

Modelo 1: Dois reactores contínuos perfeitamente agitados em série precedidos por um reactor pistão

De acordo com Fogler (2006), quando num reactor contínuo agitado se obtêm perfis de concentração à saída com a forma dos registados na Figura 4.5, este poderá ser aproximado a dois reactores contínuos perfeitamente agitados em série - Modelo 1 (Figura 4.8). Seguindo a estratégia adoptada na secção anterior o atraso continuará a ser descrito por um reactor pistão onde não ocorre reacção.

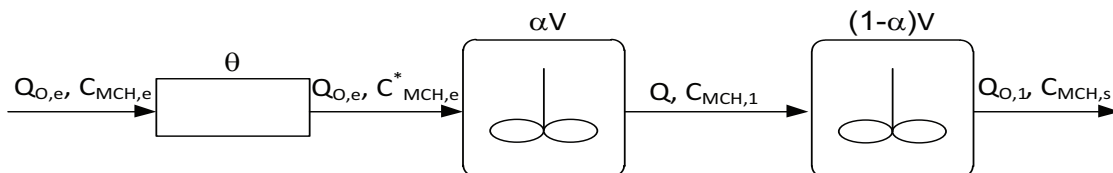


Figura 4.8: Modelo 1: Dois reactores contínuos perfeitamente agitados em série precedido por um reactor pistão.

No Apêndice B.5.1 é apresentada a dedução da Equação (4.8) que traduz a concentração molar de traçador à saída do sistema, $C_{MCH,s}(t)$.

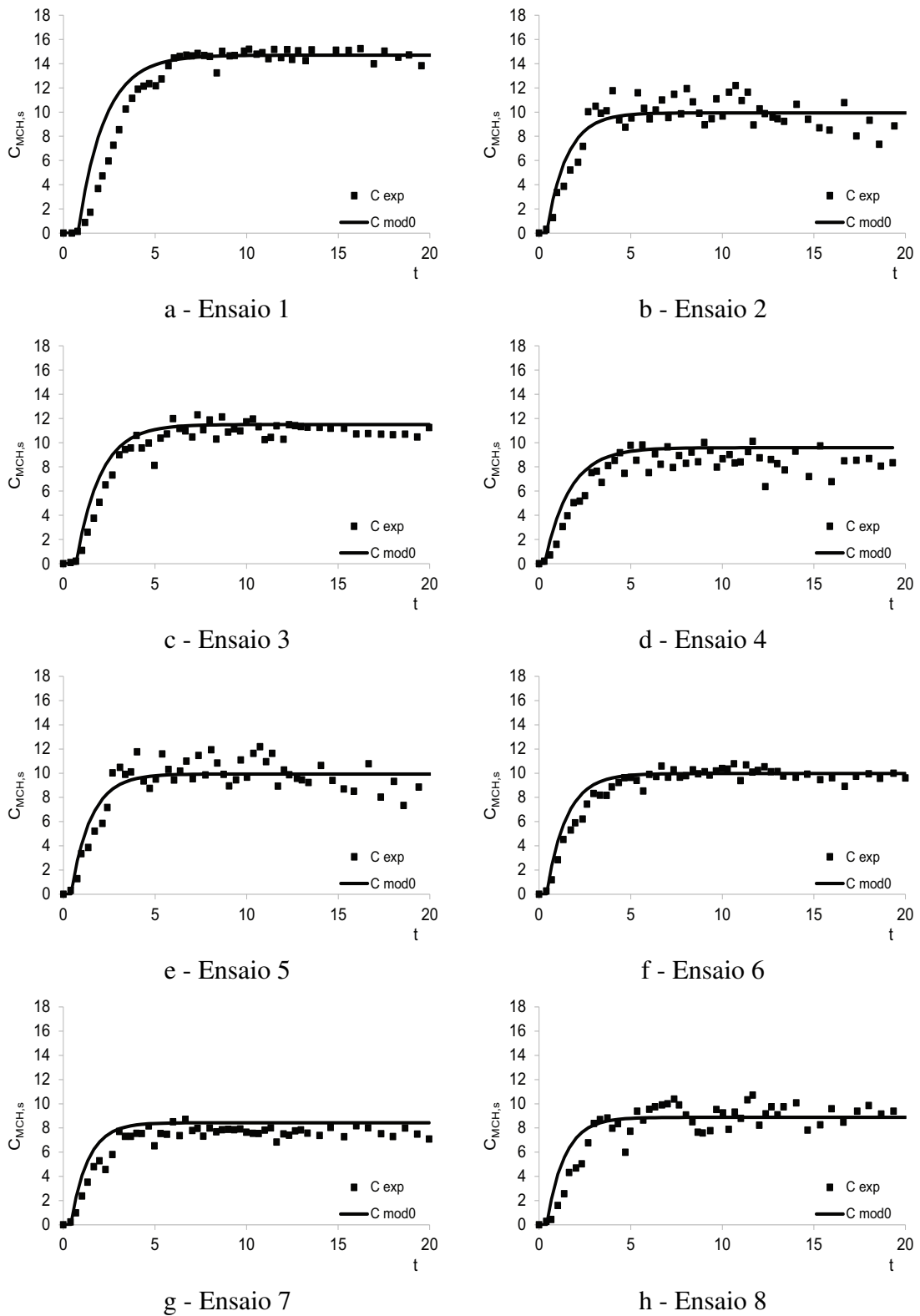


Figura 4.7: Modelo 0 e valores experimentais para todos os ensaios.

$$C_{MCH,s}(t) = \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{Q_{O,e} \bar{C}_{MCH,e}(s) e^{(-\theta s)}}{[(\alpha V \varepsilon_{o,s} + Q) ((1 - \alpha) V \varepsilon_{o,s} + Q_{O,1})]} \right\} \quad (4.8)$$

onde $\bar{C}_{MCH,e}(s)$ é a concentração de traçador à entrada do reactor no domínio de Laplace que, para uma perturbação em degrau, é definida como $\bar{C}_{MCH,e}(s) = \frac{C_{MCH,e}}{s}$. Os dados experimentais foram ajustados à Equação (4.8) usando a linguagem de programação GAMS 23.5 e a biblioteca GAMS/CONOPT.

Neste Modelo 1, os parâmetros de ajuste são a fracção de volume do primeiro RCPA (α), o caudal volumétrico entre reactores (Q) e o atraso no sistema, que corresponde ao tempo de passagem no reactor pistão (θ). Na Tabela 4.8 são apresentados os valores obtidos para os parâmetros ajustáveis e na Figura 4.9 comparam-se os dados experimentais e a evolução da concentração de traçador de acordo com o Modelo 1. Durante o ajuste deste modelo voltaram a ser impostos os limites de $\pm 5\%$ nos caudais volumétricos de fase orgânica à entrada e à saída e na concentração de traçador, tendo sido introduzida uma restrição adicional de forma a garantir que o valor de Q se encontra compreendido entre $Q_{O,e}$ e $Q_{O,1}$, para satisfazer o balanço mássico ao MNB.

Tabela 4.8: Ajuste do Modelo 1 aos pontos experimentais para todos os ensaios.

Valores	Ensaio	1	2	3	4	5	6	7	8
Experimentais	$C_{MCH,e}$	21,1	16,4	17,2	13,4	13,7	14,1	11,9	11,1
	$Q_{O,e}$	0,096	0,129	0,126	0,136	0,151	0,150	0,183	0,190
	$Q_{O,1}$	0,119	0,156	0,154	0,164	0,184	0,184	0,221	0,229
	$Q_{AM,e}$	0,87	1,10	0,96	0,92	1,17	1,16	1,33	1,44
	\bar{t}_r	1,90	1,51	1,70	1,76	1,40	1,42	1,23	1,15
Ajustados	θ	1,36	0,78	0,91	0,60	0,47	0,60	0,73	0,91
	α	0,88	0,84	0,92	0,92	0,51	0,95	0,93	0,92
	Q	0,101	0,135	0,133	0,144	0,158	0,159	0,191	0,200
	$Q_{O,e}$	0,093	0,134	0,120	0,130	0,148	0,144	0,174	0,200
	%	4,4	-3,9	5,0	5,0	2,5	4,2	5,0	-5,0
	$Q_{O,1}$	0,125	0,164	0,161	0,173	0,193	0,193	0,233	0,233
	%	-5,0	-5,0	-5,0	-5,0	-5,0	-5,0	-5,0	-1,7
	$C_{MCH,e}$	20,1	15,8	15,5	12,7	13,0	13,4	11,3	10,5
	%	4,6	3,8	10,0*	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
	R^2	0,987	0,915	0,955	0,826	0,825	0,965	0,852	0,891

*falha no DCS

Comparando os valores experimentais de caudais volumétricos e concentrações com os obtidos pelo ajuste ao Modelo 1 (Tabela 4.8) salienta-se que: os caudais de fase orgânica

à saída ajustados tendem para valores superiores aos caudais calculados e verifica-se o contrário com a concentração de MCH e o caudal da fase orgânica à entrada. Os valores de α obtidos no ajuste indicam que, dos dois reactores contínuos perfeitamente agitados, o primeiro ocupa um maior volume, superior a 84 % do volume do nitrador industrial, à excepção do ensaio 5. Não é visível um padrão regular entre este parâmetro α e o regime de produção ou o caudal volumétrico total. A discrepância observada entre o valor de α do ensaio 5 e os dos restantes ensaios, poderá indicar uma alteração do comportamento do reactor industrial.

Os valores do tempo de passagem no reactor pistão, ou atraso do sistema θ , Tabela 4.8, não apresentam qualquer relação com o caudal volumétrico total que alimenta o reactor, ao contrário do que seria de esperar e verificado no Modelo 0. De notar ainda que nos ensaios 1 e 4, Figura 4.9a e 4.9d o valor de θ ajustado pelo Modelo 1 excede o intervalo de tempo registado experimentalmente até à saída do traçador da fase orgânica do reactor.

A análise dos coeficientes de determinação para os modelos testados é sempre condicionada pela dispersão dos dados experimentais que, como as Figuras 4.5 e 4.9 ilustram, não é a mesma em todos os ensaios. Assim, o coeficiente de determinação deve ser comentado em conjunto com a qualidade do traçado da curva de ajuste face aos valores experimentais. A análise da Figura 4.9 em conjunto com os valores de R^2 na Tabela 4.8 mostra que o menor valor de R^2 obtido para os ensaios 2, 4, 5, 7 e 8 pode ser explicado pela oscilação da concentração de traçador na fase final dos testes, já referida na Secção 4.4.1. Face aos resultados obtidos decidiu-se estudar uma variante desta associação de reactores.

Modelo 2: Dois reactores contínuos perfeitamente agitados em série, com comunicação entre eles, precedidos por um reactor pistão

O Modelo 2 agora proposto introduz uma corrente de recirculação entre os dois reactores contínuos perfeitamente agitados (Figura 4.10).

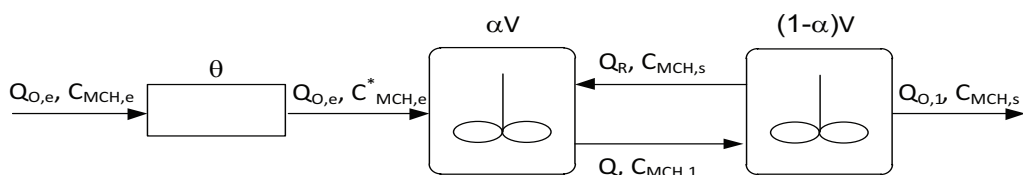


Figura 4.10: Modelo 2: Dois reactores contínuos perfeitamente agitados em série, com comunicação entre eles, precedidos por um reactor pistão.

Recorrendo mais uma vez à linguagem de programação GAMS 23.5 e à biblioteca GAMS/CONOPT os valores experimentais de concentração do traçador à saída do reactor foram

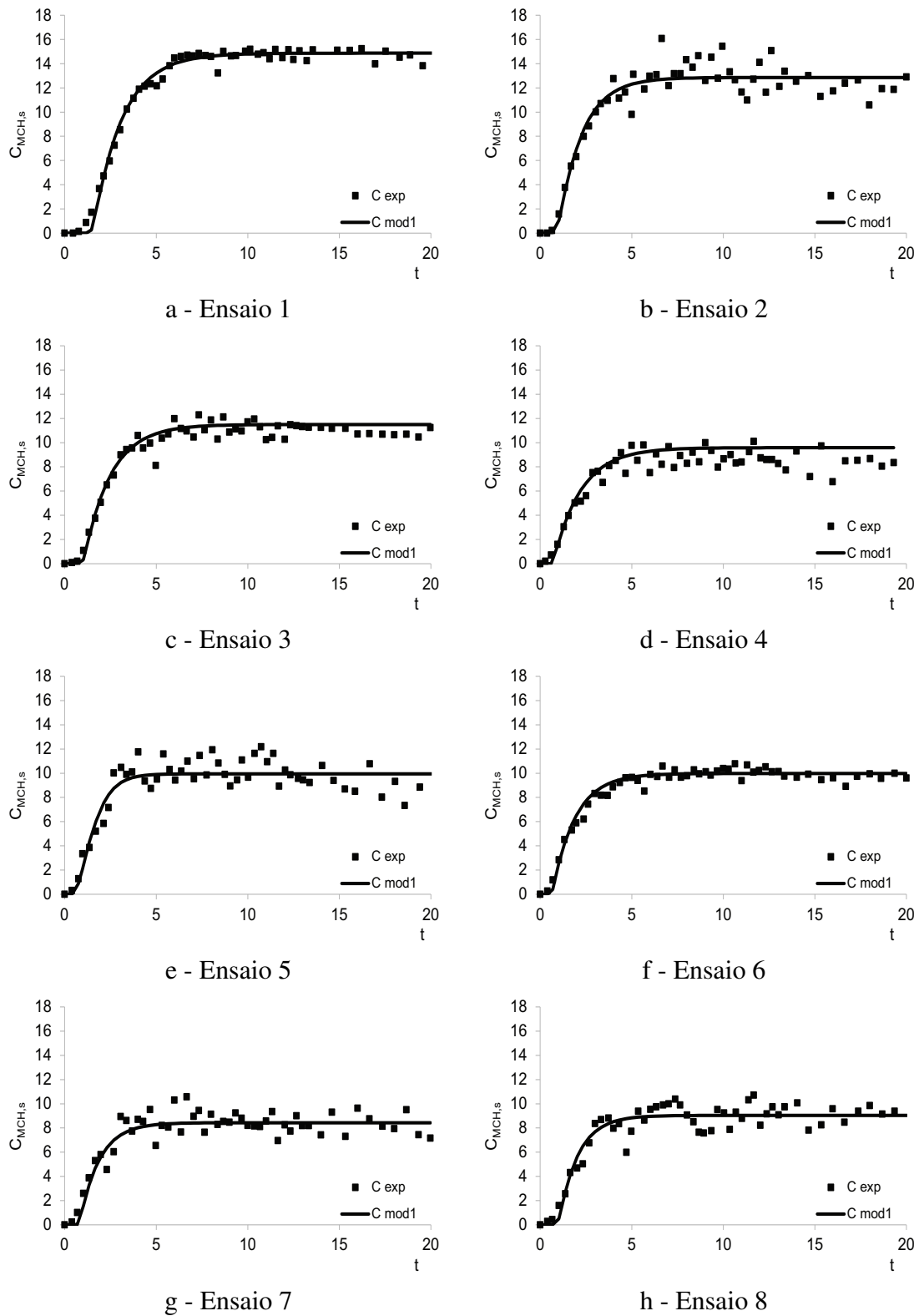


Figura 4.9: Modelo 1 e valores experimentais para todos os ensaios.

ajustados à Equação (4.9) que resulta do balanço molar ao traçador no sistema de reactores da Figura 4.10 (Apêndice B.5.2).

$$C_{MCH,s}(t) = \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{QQ_{O,e}\bar{C}_{MCH,e}(s)e^{(-\theta s)}}{[(\alpha V\varepsilon_{os} + Q)((1 - \alpha)V\varepsilon_{os} + Q_{O,1} + Q_R) - QQ_R]} \right\} \quad (4.9)$$

Os parâmetros de ajuste do Modelo 2 são comuns aos do Modelo 1 acrescidos do caudal volumétrico de recirculação entre os dois reactores contínuos perfeitamente agitados (Q_R). Uma vez que ocorre reacção no interior do primeiro reactor agitado, o caudal volumétrico da fase orgânica entre os RCPAs, Q , será sempre igual ou superior à soma dos caudais $Q_{O,e}$ e Q_R . Assim, na resolução do Modelo 2 foi adicionada a restrição: $Q \geq Q_{O,e} + Q_R$. Os parâmetros de maior interesse para este modelo são a fracção de volume ocupada pelo primeiro RCPA e o caudal de recirculação entre reactores. Os valores obtidos são apresentados na Tabela 4.9, bem como todos os outros parâmetros ajustáveis.

Tabela 4.9: Ajuste do Modelo 2 aos pontos experimentais para todos os ensaios.

Valores	Ensaio	1	2	3	4	5	6	7	8
Experimentais	$C_{MCH,e}$	21,1	16,4	17,2	13,4	13,7	14,1	11,9	11,1
	$Q_{O,e}$	0,096	0,129	0,126	0,136	0,151	0,150	0,183	0,190
	$Q_{O,1}$	0,119	0,156	0,154	0,164	0,184	0,184	0,221	0,229
	$Q_{AM,e}$	0,87	1,10	0,96	0,92	1,17	1,16	1,33	1,44
	\bar{t}_r	1,90	1,51	1,70	1,76	1,40	1,42	1,23	1,15
Ajustados	θ	1,27	0,80	0,73	0,69	0,44	0,58	0,58	0,93
	α	0,88	0,95	0,91	0,99	0,50	0,99	0,99	0,99
	Q	0,101	0,135	0,133	0,144	0,159	0,159	0,191	0,200
	$Q_R (\times 10^2)$	0,88	0,00	1,25	1,38	0,50	1,50	1,38	0,00
	$Q_{O,e}$	0,093	0,135	0,120	0,130	0,148	0,144	0,175	0,200
	%	4,4	-4,7	5,0	5,0	2,5	4,2	4,2	-5,0
	$Q_{O,1}$	0,125	0,164	0,161	0,173	0,193	0,193	0,233	0,233
	%	-5,0	-5,0	-5,0	-5,0	-5,0	-5,0	-5,0	-1,5
	$C_{MCH,e}$	20,0	15,6	15,5	12,7	13,0	13,4	11,3	10,5
	%	5,0	5,0	10,0*	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
R^2		0,989	0,915	0,959	0,839	0,825	0,973	0,860	0,894

*falha no DCS

Comparando a qualidade dos Modelos 1 e 2 através da informação nas Tabelas 4.8 e 4.9 verificam-se ajustes muito semelhantes dos caudais volumétricos de fase orgânica à entrada e à saída do sistema, assim como da concentração de MCH à entrada. Tal como no Modelo 1, o primeiro RCPA tem maior volume que o segundo, com excepção do ensaio 5 e, no Modelo 2, o primeiro RCPA atinge 99 % do volume do nitrador industrial em vários

ensaios. Nos ensaios 2 e 8 o caudal volumétrico de recirculação é igual a zero resultando numa configuração semelhante à do Modelo 1. As diferenças entre os valores do atraso nos Modelos 1 e 2 chegam a 0,18 sendo, na maioria dos ensaios, inferiores no Modelo 2 (Tabela 4.9).

Na Figura 4.11 comparam-se os dados experimentais e a evolução da concentração de traçador prevista pelo Modelo 2. Nos ensaios 1 e 4 observa-se uma melhoria no ajuste da curva aos valores experimentais nos instantes iniciais, comparativamente ao Modelo 1. Porém, o atraso no ensaio 1 não traduz o tempo que decorre até à saída de traçador. Nos restantes ensaios o Modelo 2 descreve bem a evolução da concentração experimental de traçador à saída do sistema, situação que é confirmada pelos elevados valores de R^2 . Uma comparação entre a Tabela 4.8 e a Tabela 4.9 permite registar uma ligeira melhoria no coeficiente de determinação na maioria dos ensaios relativamente ao Modelo 1. Apesar da qualidade do ajuste já atingido, ainda há possibilidade de melhoria e na secção seguinte irá ser avaliado o ajuste de um outro modelo de parâmetros múltiplos.

Modelo 3: Dois reactores contínuos perfeitamente agitados com zona estagnante no primeiro.

Uma vez que o primeiro RCPA do Modelo 2 representa mais de 99 % do volume do nitrador industrial, procurou-se testar a existência de anomalias neste primeiro RCPA. A presença de zonas estagnantes no nitrador em estudo não deve ser excluída dado o volume dos reactores industriais. Assim, surge o Modelo 3 que contempla a possibilidade de presença de uma zona estagnante perfeitamente agitada no primeiro RCPA, como representado na Figura 4.12, em que a corrente de recirculação entre os dois RCPAs principais foi desprezada dados os baixos caudais obtidos no ajuste do Modelo 2. Para facilitar a identificação das diferentes zonas deste modelo, o primeiro RCPA foi dividido em duas secções: a zona 1 corresponde à zona principal de reacção enquanto a zona 2 se refere à zona estagnante.

Os valores experimentais de concentração do traçador na fase orgânica à saída do reactor foram ajustados à Equação (4.10), obtida através do balanço molar ao traçador no sistema de reactores representado na Figura 4.12 (Apêndice B.5.3), usando a linguagem de programação GAMS 23.5 e a biblioteca GAMS/CONOPT.

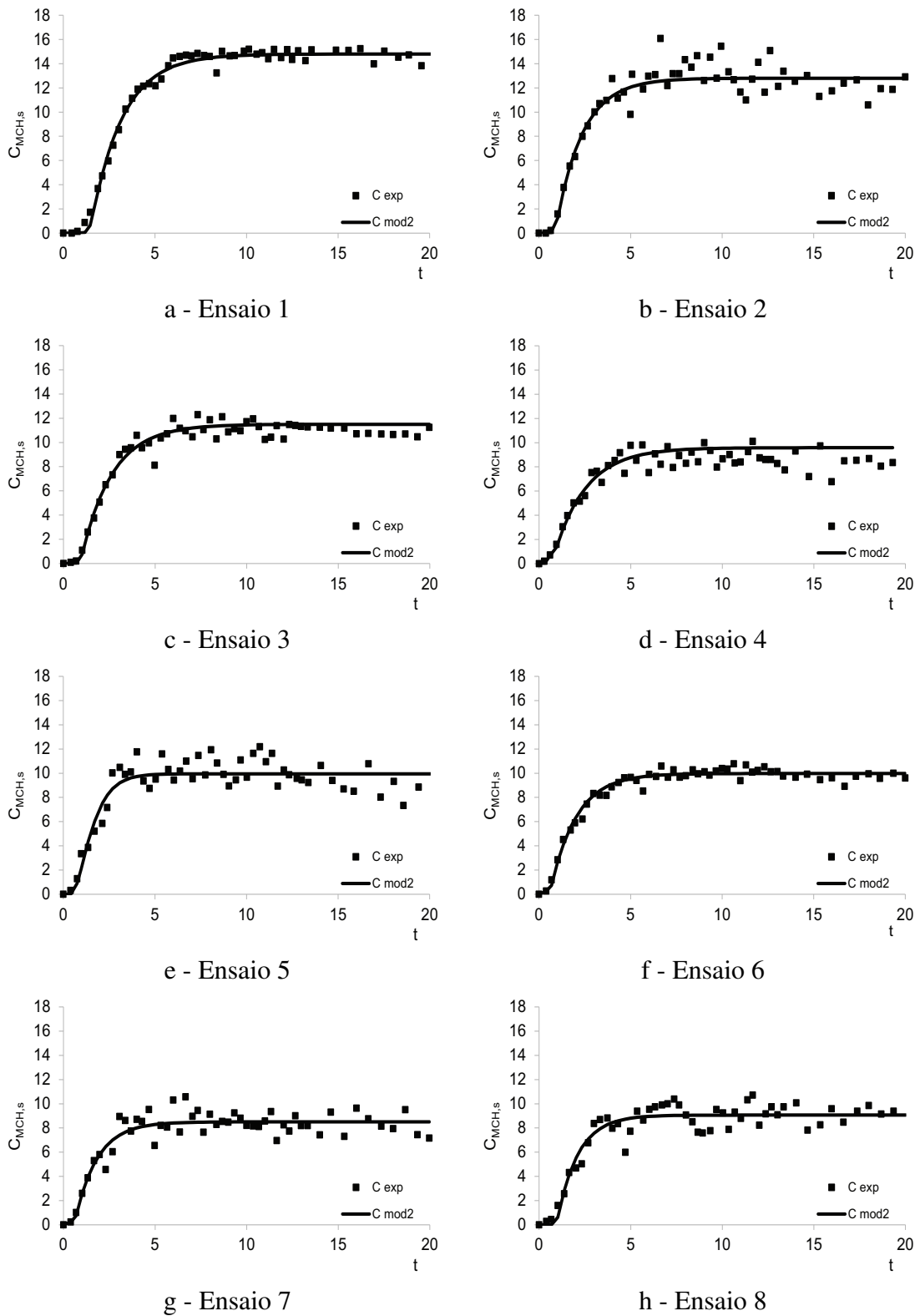


Figura 4.11: Modelo 2 e valores experimentais para todos os ensaios.

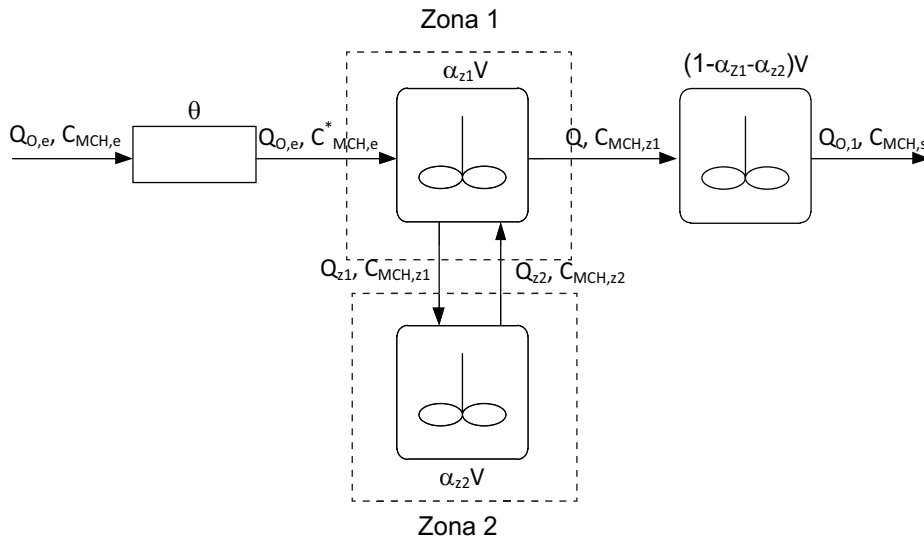


Figura 4.12: Modelo 3: Dois reactores contínuos perfeitamente agitados em série, com uma zona estagnante no primeiro RCPA, precedido por um reactor pistão.

$$C_{MCH,s}(t) = \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{(\alpha_{z2}V\epsilon_{os} + Q_{z2}) Q Q_{o,e} \bar{C}_{MCH,e}(s) e^{(-\theta s)}}{[(1 - \alpha_{z1} - \alpha_{z2}) V \epsilon_{os} + Q_{o,1}] [(\alpha_{z2}V\epsilon_{os} + Q_{z2}) (\alpha_{z1}V\epsilon_{os} + Q_{z1} + Q) - Q_{z1}Q_{z2}]} \right\} \quad (4.10)$$

O número de parâmetros de ajuste do Modelo 3, nove no total, é superior ao dos modelos anteriores incluindo agora como novos parâmetros: a fracção de volume total ocupado pelas zonas 1 e 2 do primeiro reactor (α_{z1} e α_{z2}), os caudais volumétricos de entrada e saída da zona 2 (Q_{z1} e Q_{z2} , respectivamente), para além de parâmetros comuns aos outros modelos e já apresentados antes. Num reactor contínuo agitado com zona estagnante, as duas zonas perfeitamente agitadas, podem ocorrer duas situações limite: o caudal Q_{z1} tender para infinito promovendo uma mistura perfeita entre as duas zonas ou este caudal ser nulo e o volume $\alpha_{z2}V$ corresponder a uma zona morta.

Na Tabela 4.10 apresentam-se os resultados do ajuste do Modelo 3 aos dados experimentais. Os valores ajustados dos caudais volumétricos de fase orgânica à entrada e saída do sistema proposto, bem como da concentração molar do traçador à entrada do sistema, são semelhantes aos obtidos pelo Modelo 2, com excepção do ensaio 8. Neste ensaio, o caudal volumétrico de fase orgânica à saída é superior aos valores obtidos nos Modelos 1 e 2. Todavia, esta diferença é compensada por uma maior concentração de MCH à entrada face à obtida nos Modelos 1 e 2. Também o caudal Q , comum em todos os modelos

propostos, apresenta valores idênticos.

Tabela 4.10: Ajuste do Modelo 3 aos pontos experimentais para todos os ensaios.

Valores	Ensaio	1	2	3	4	5	6	7	8
Experimentais	$C_{MCH,e}$	21,1	16,4	17,2	13,4	13,7	14,1	11,9	11,1
	$Q_{O,e}$	0,096	0,129	0,126	0,136	0,151	0,150	0,183	0,190
	$Q_{O,1}$	0,119	0,156	0,154	0,164	0,184	0,184	0,221	0,229
	$Q_{AM,e}$	0,87	1,10	0,96	0,92	1,17	1,16	1,33	1,44
	\bar{t}_r	1,90	1,51	1,70	1,76	1,40	1,42	1,23	1,15
Ajustados	θ	1,38	0,80	0,93	0,58	0,47	0,60	0,58	0,93
	α_{z1}	0,98	0,93	0,93	0,75	0,51	0,97	0,94	0,81
	α_{z2}	0,01	0,01	0,06	0,25	0,003	0,03	0,05	0,18
	Q	0,101	0,135	0,133	0,144	0,159	0,159	0,191	0,200
	Q_{z1}	0,071	0,148	0,134	0,110	0,134	0,185	0,203	0,209
	Q_{z2}	0,080	0,148	0,146	0,124	0,145	0,193	0,210	0,209
	$Q_{O,e}$	0,093	0,135	0,120	0,130	0,148	0,144	0,175	0,200
	%	4,4	-4,7	5,0	5,0	2,5	4,2	4,2	-5,0
	$Q_{O,1}$	0,125	0,163	0,161	0,173	0,193	0,193	0,233	0,239
	%	-5,0	-4,3	-5,0	-5,0	-5,0	-5,0	-5,0	-4,4
	$C_{MCH,e}$	20,1	15,6	15,5	12,7	13,0	13,4	11,3	10,9
	%	5,0	5,0	10,0*	5,0	5,0	5,0	5,0	1,5
	R^2	0,989	0,915	0,955	0,839	0,825	0,973	0,860	0,894

*falha no DCS

Como pode ocorrer reacção em qualquer zona do sistema, o caudal volumétrico de entrada na zona 2, Q_{z1} , deve ser menor ou igual ao caudal volumétrico de saída, Q_{z2} , uma vez que o caudal da fase orgânica aumenta com a reacção de nitrção. Da análise da Tabela 4.10, onde estão compilados os resultados do ajuste do Modelo 3, verifica-se que Q_{z1} tende a aumentar com o regime de produção e que este é, em geral, inferior a Q_{z2} , sugerindo a ocorrência de reacção na zona estagnante. Porém, nos ensaios 2 e 8 este padrão não é observado.

Nos ensaios 1, 2 e 3 as fracções de volume correspondentes ao primeiro RCPA ($\alpha_{z1} + \alpha_{z2}$) obtidas com o Modelo 3 aumentaram face aos valores de α obtidos com o Modelo 2 (Tabela 4.9). Por outro lado, a fracção de volume correspondente ao primeiro RCPA no ensaio 5 é muito baixa, concordando com o resultado obtido com os Modelos 1 e 2. De um modo geral, a fracção de volume ocupado pelo segundo RCPA é baixa, representando apenas cerca de 0,1 % do volume total do reactor industrial. Em face deste resultado testou-se uma simplificação do Modelo 3 em que o segundo RCPA foi removido, reduzindo o modelo a um reactor contínuo perfeitamente agitado com zona estagnante precedido por um reactor pistão. Os resultados mostraram que esta simplificação não

representa bem a hidrodinâmica do reactor industrial (Apêndice B.5.4), aproximando-se do Modelo 0. A semelhança entre os valores dos parâmetros e dos coeficientes de determinação de ambos os modelos apresentados na Tabela 4.7 e Tabela B.3 corrobora esta afirmação.

A Figura 4.13 contrasta a evolução experimental da concentração molar do traçador com os perfis obtidos pelo Modelo 3. Apenas a Figura 4.13d, ensaio 4, denuncia uma pequena falha no ajuste dos pontos experimentais nos instantes iniciais, que já tinha sido detectada no Modelo 1. Esta falha é traduzida por um abaixamento no valor do R^2 , em relação ao obtido no Modelo 2. Todavia, não é possível apontar diferenças significativas entre os valores de R^2 dos Modelos 2 e 3.

A Tabela 4.11 foi construída para permitir comparar a capacidade dos diferentes modelos em ajustar o atraso registado na resposta à introdução de traçador na fase orgânica traduzido, em todos os modelos, por um primeiro reactor pistão com tempo de passagem igual ao atraso, θ . Na Tabela 4.11 é evidente que em todos os modelos, a maior diferença entre os tempos de residência médio teórico e experimental corrigido pelo atraso ($\bar{t}_{r,exp} - \theta$) é registado no ensaio 4 que, nas Tabelas 4.8, 4.9 e 4.10, também apresenta os valores mais baixos de coeficiente de determinação, R^2 . Apesar de as diferenças entre os valores do atraso nos diferentes modelos dependerem do ensaio e nem sempre serem notórias, o Modelo 2 apresenta os menores desvios entre o tempo de residência médio experimental corrigido pelo atraso e o tempo de residência médio teórico, \bar{t}_r .

Tabela 4.11: Desvio relativo entre os tempos de residência médio teóricos, \bar{t}_r e experimentais sem atraso, $\bar{t}_{r,exp} - \theta$.

Ensaio	\bar{t}_r	$\bar{t}_{r,exp}$	Desvio (%)		
			Modelo 1	Modelo 2	Modelo 3
1	1,90	3,13	6,7	2,0	7,9
2	1,51	2,28	0,4	1,9	1,9
3	1,70	2,40	12,1	1,7	13,4
4	1,76	1,99	21,0	26,0	19,7
5	1,40	1,72	10,3	8,7	10,3
6	1,42	2,01	0,6	-1,0	0,6
7	1,23	1,93	3,0	-9,6	-9,6
8	1,15	2,16	-9,2	-7,2	-7,2

O ajuste dos valores da concentração de traçador da fase orgânica à saída do reactor, bem como o valor e significado dos parâmetros de ajuste, têm sido os critérios de análise dos diferentes modelos ensaiados e no conjunto dos ensaios as diferenças nem sempre são significativas, sobretudo quando a comparação se centra no Modelo 2 (Tabela 4.9)

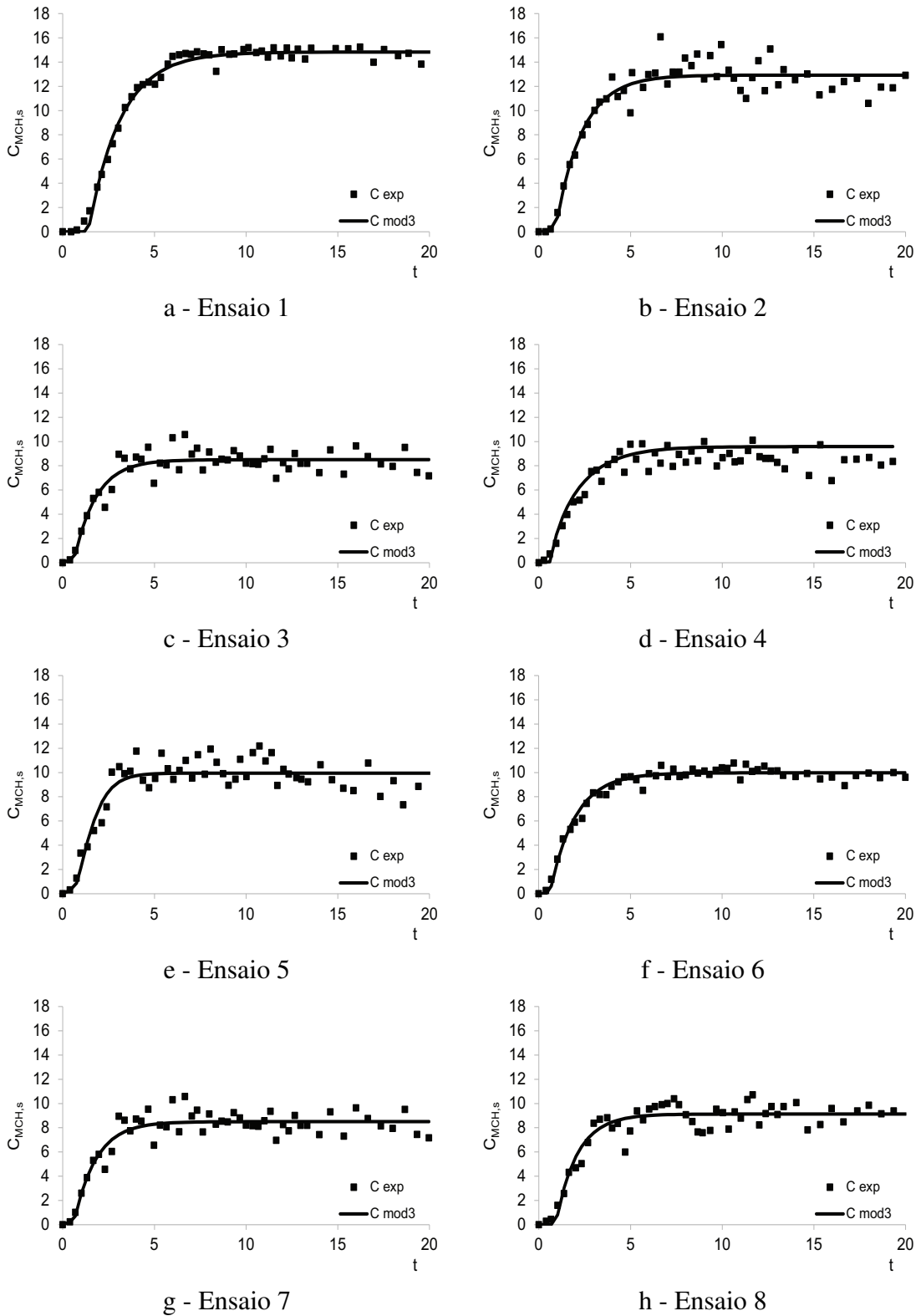


Figura 4.13: Modelo 3 e valores experimentais para todos os ensaios.

e Modelo 3 (Tabela 4.10). Porém, o Modelo 2 apresenta a vantagem de ser um modelo mais simples e envolver menos parâmetros. Para além disso, o facto de este modelo ser mais facilmente interpretável do ponto de vista físico, tendo em consideração o tipo de agitador utilizado nos reactores industriais, leva a considerar o Modelo 2 como o melhor modelo para descrever a hidrodinâmica do reactor industrial.

4.4.5 Modelo de Escoamento no primeiro nitrador

O objectivo principal para a realização do estudo da hidrodinâmica de escoamento no reactor de nitração é o refinamento do modelo matemático existente que permitirá prever a produção de mononitrobenzeno e de compostos secundários. Assim, é importante encontrar relações das diferentes variáveis do modelo de escoamento em função do regime de produção (ou caudal total de alimentação ao primeiro nitrador) que permitam a posterior incorporação deste no modelo matemático do processo de nitração.

O Modelo 2 tem quatro parâmetros (Q , Q_R , α e θ) dos quais apenas dois serão utilizados no modelo matemático dos reactores de nitração, em estado estacionário: o caudal de recirculação entre os reactores contínuos perfeitamente agitados, Q_R , e a fracção α de volume ocupada pelo primeiro RCPA. O caudal volumétrico entre os dois RCPA, Q , é dado pelo balanço de massa aos reactores de nitração, enquanto o atraso, θ , só é importante para o modelo em estado dinâmico.

Nesta secção a análise da relação entre os parâmetros do modelo e o caudal total de alimentação ao primeiro nitrador sugeriu a divisão dos resultados experimentais em dois grupos de ensaios: antes da paragem anual em Novembro de 2011, durante a qual foram detectados problemas no sistema de agitação do primeiro nitrador, e após esta paragem. Este último conjunto de ensaios esteve na base do estabelecimento das correlações, e os ensaios anteriores a Novembro de 2011 só foram incluídos quando seguiam a tendência já detectada. As Figuras 4.14, 4.15 e 4.16 apresentam as relações obtidas para os parâmetros α , Q_R e θ e o caudal volumétrico total ou de fase orgânica à entrada. Os ensaios não incluídos na correlação estão representados por ■, mas considerou-se interessante ilustrá-los nas figuras.

O coeficiente de determinação na correlação do parâmetro α (Figura 4.14) é baixo comparativamente ao das restantes relações, o que é justificado pela pequena variação do valor de α , sempre muito próximo da unidade. Na Figura 4.15 verifica-se que o aumento do caudal volumétrico de alimentação de fase orgânica se reflecte num aumento do caudal volumétrico de recirculação, com excepção do ensaio 7. Tendência oposta é registada

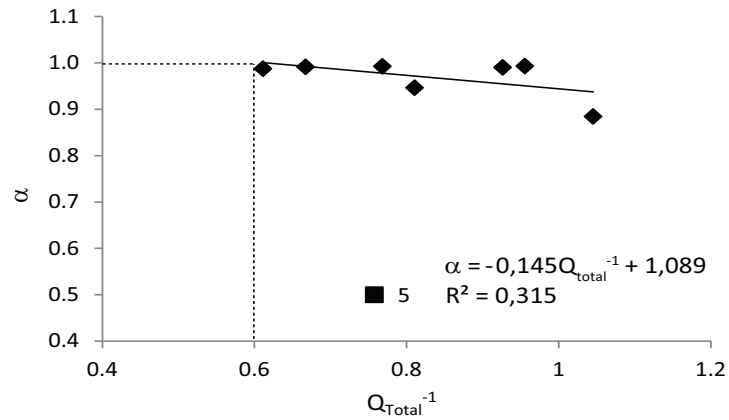


Figura 4.14: Fração de volume ocupado pelo 1º RCPA, α , em função do caudal total de alimentação.

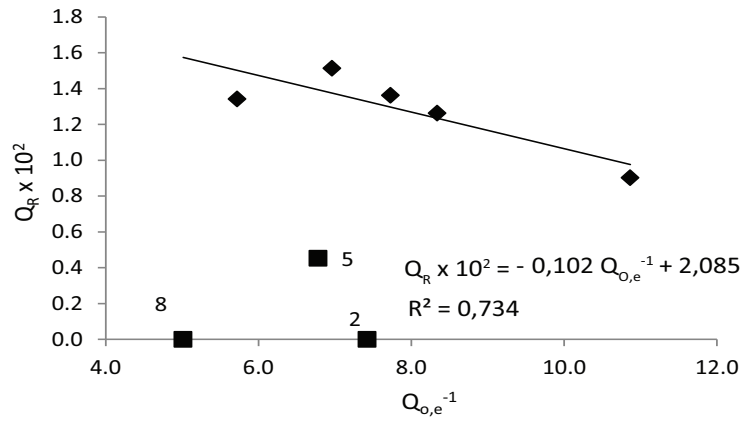


Figura 4.15: Caudal de recirculação entre RCPAs, Q_R , em função do caudal volumétrico de fase orgânica à entrada do 1º RCPA.

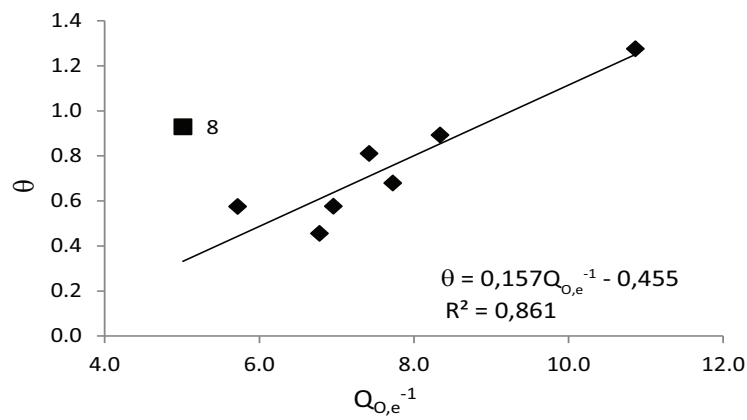


Figura 4.16: Atraso no sistema, θ , em função do caudal volumétrico de fase orgânica à entrada do 1º RCPA.

pelo atraso que aumenta com a diminuição do caudal volumétrico de fase orgânica à entrada, como seria esperado, considerando que o reactor pistão corresponde à secção de tubagem onde circula a mistura MCH e benzeno (Secção 4.4.4).

Numa primeira etapa é importante validar as previsões do Modelo 2 quando os parâmetros de ajuste são determinados pelas equações das rectas de ajuste das Figuras 4.14, 4.15 e 4.16, que passa a ser referido por Modelo de Escoamento do primeiro nitrador. Este estudo foi realizado com os valores dos caudais volumétricos de fase orgânica à entrada ($Q_{O,e}$) e à saída do nitrador ($Q_{O,1}$), bem como do caudal volumétrico entre RCPAs (Q) e a concentração do traçador à entrada do nitrador ($C_{MCH,e}$) obtidos pelo ajuste do Modelo 2 e apresentados na Tabela 4.9. Na Tabela 4.12 são comparados os valores dos parâmetros do Modelo 2 apresentados na Tabela 4.9 (Ajust.) com os valores obtidos pelas correlações das Figuras 4.14, 4.15 e 4.16. Nesta análise será dada particular atenção aos ensaios que foram excluídos na obtenção das correlações.

Tabela 4.12: Comparação entre os valores dos parâmetros ajustados ao Modelo 2 (Ajust.) e os obtidos através das correlações obtidas (Rel.).

		Ensaio	1	2	3	4	5	6	7	8	
Parâmetros do modelo	$Q_{O,e}$		0,093	0,135	0,120	0,130	0,148	0,144	0,175	0,200	
	$Q_{O,1}$		0,125	0,164	0,161	0,173	0,193	0,193	0,233	0,233	
	$C_{MCH,e}$		20,0	15,6	15,5	12,7	13,0	13,4	11,3	10,5	
	Q		0,101	0,135	0,133	0,144	0,159	0,159	0,191	0,200	
	α	Ajust.		0,88	0,95	0,91	0,99	0,50	0,99	0,99	0,99
		Rel.		0,94	0,98	0,96	0,95	0,98	0,98	0,99	1,00
	$Q_R (\times 10^2)$	Ajust.		0,88	0,00	1,25	1,38	0,50	1,50	1,38	0,00
		Rel.		1,00	1,38	1,25	1,25	1,38	1,38	1,50	1,63
	θ	Ajust.		1,27	0,80	0,73	0,69	0,44	0,58	0,58	0,93
		Rel.		1,24	0,71	0,82	0,73	0,58	0,60	0,42	0,29
	R^2	Mod 2		0,989	0,915	0,959	0,839	0,825	0,973	0,860	0,894
		ModEsc		0,989	0,911	0,958	0,833	0,802	0,972	0,852	0,821

O parâmetro α na Tabela 4.12 mostra que a relação obtida aproxima bem os valores de ajuste para a maioria dos ensaios exceptuando os ensaios 1 e 5, este último não incluído na determinação desta correlação. O ensaio 1 não é tão bem aproximado devido à discrepância do seu valor em relação aos restantes, muito próximos da unidade. É importante referir que a expressão para determinar a fracção de volume do 1º RCPA só pode ser aplicada a caudais totais de alimentação ao reactor inferiores a 1,61 (representado na Figura 4.14 a tracejado), não tendo significado físico ($\alpha > 1$) para caudais superiores. No caudal de recirculação entre RCPAs os resultados menos concordantes correspondem aos ensaios 2, 5 e 8, que foram excluídos do conjunto de pontos utilizado para determinar a relação. No

parâmetro θ o maior desvio é relativo ao ensaio 8, excluído na obtenção desta correlação.

Na Figura 4.17 confrontam-se as previsões das concentrações de MCH à saída dada pelo Modelo 2 - com os parâmetros apresentados na Tabela 4.9 - e as concentrações dadas pelo Modelo de Escoamento. Uma vez que existe uma clara diferença nos ensaios 2, 5 e 8 pelas razões já expostas, optou-se por apresentar estes três ensaios separadamente (Figura 4.17b).

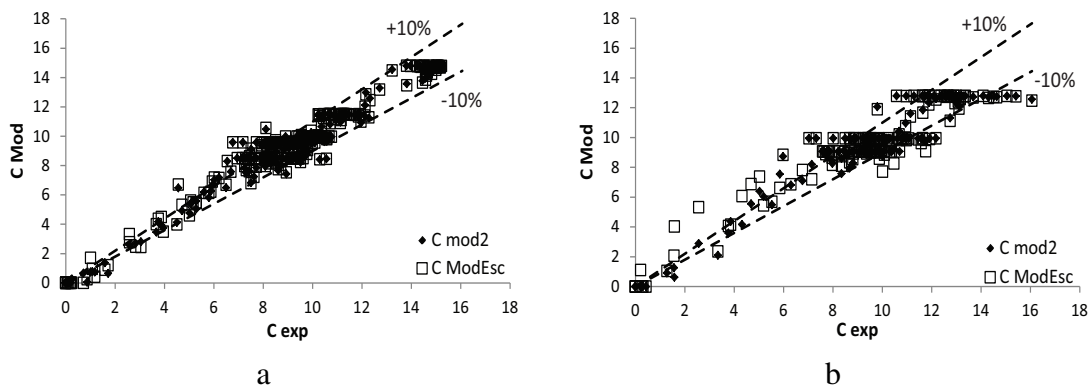


Figura 4.17: Comparação dos dados experimentais (C_{exp}) com os obtidos pelo Modelo 2, usando os parâmetros da Tabela 4.9 (C_{mod2}), e pelo Modelo de Escoamento (C_{ModEsc}), para os ensaios: a) 1, 3, 4, 6 e 7 e b) 2, 5 e 8.

A Figura 4.17b apresenta uma maior dispersão das concentrações do Modelo 2 (C_{Mod2}) e do Modelo de Escoamento (C_{ModEsc}) face às concentrações experimentais (C_{exp}). No entanto, a Figura 4.17a apresenta um declive muito próximo da unidade, garantindo uma boa aproximação das concentrações do Modelo 2 e do Modelo de Escoamento aos pontos experimentais, como evidenciam os valores de R^2 na Tabela 4.12. Estes resultados confirmam que o Modelo de Escoamento é adequado para descrever a hidrodinâmica do reactor industrial, sendo possível utilizar as relações encontradas, que permitem a aplicação deste modelo para qualquer regime de produção cujo caudal volumétrico total seja inferior a 1,61, sem comprometer a eficácia do modelo hidrodinâmico.

4.5 Distribuição de tempos de residência experimentais na bateria de reactores

4.5.1 Ensaio de hidrodinâmica na bateria de reactores

Estudada a hidrodinâmica do primeiro nitrador os ensaios estenderam-se a toda a bateria de reactores. Foram efectuados dois testes industriais onde o traçador da fase orgânica foi introduzido no sistema através do ponto de injeção utilizado nos ensaios anteriores e as amostras recolhidas à saída do último nitrador. As condições experimentais encontram-se resumidas na Tabela 4.13.

Tabela 4.13: Parâmetros de operação em cada ensaio experimental de injeção de traçador na fase orgânica na bateria de reactores.

Ensaio	Dia	Regime (%)	$Q_{AM,e}$	$Q_{O,e}$	$Q_{MCH,inj}$ ($\times 10^4$)	$C_{MCH,e}$	\bar{t}_r
9	31 Outubro 2011	61	0,98	0,119	2,88	18,8	5,49
10	21 Setembro 2011	83	1,19	0,161	2,88	13,7	5,73

Na Tabela 4.13, os caudais volumétricos de ácido misto e de fase orgânica de alimentação à bateria foram medidos pelos caudalímetros da fábrica. O caudal volumétrico de traçador injectado foi determinado através do procedimento descrito no Apêndice B.2, e a concentração molar de MCH foi calculada pelo balanço molar apresentado no Apêndice B.3 (Equação (B.3)). O tempo de residência médio teórico para a bateria foi obtido pela Equação (4.3), onde a concentração de traçador teórica à saída foi calculada através de balanços mássicos ao sistema reaccional, utilizando as variáveis de operação de cada reactor (Apêndice B.6).

Na Figura 4.18 confronta-se a evolução da concentração de traçador da fase orgânica nas amostras recolhidas à saída da bateria ($C_{exp,SE}$) com a evolução das concentrações esperadas caso todos os reactores seguissem um comportamento ideal ($C_{teórica}$).

A análise da Figura 4.18 permite constatar, em ambos os ensaios, diferenças significativas entre o modelo de bateria de RCPAs e os pontos experimentais. O andamento das curvas de concentração teórica e experimental do MCH é muito idêntico, contudo o atraso registado pela curva experimental é largamente superior ao atraso na bateria de reactores ideais. De referir que nos dois ensaios a concentração de traçador à saída é significativamente inferior à concentração esperada. Todavia, a avaliação da possibilidade de evaporação utilizando o simulador *AspenPlus* declinou a necessidade de correcção das

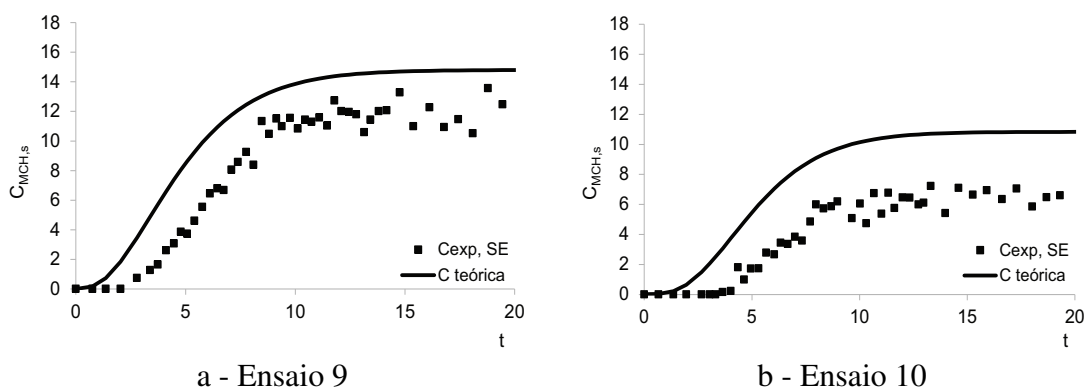


Figura 4.18: Evolução temporal da concentração de MCH, teórica e experimental para os ensaios 9 e 10.

concentrações experimentais. A oscilação da concentração de traçador já detectada nos ensaios ao primeiro nitrador é registada de novo. De salientar que os dois ensaios foram realizados antes de Novembro de 2011, data em que se detectaram problemas no sistema de agitação.

4.5.2 Testes de consistência aos dados recolhidos à saída da bateria

Os tempos de residência médio experimentais para ambos os ensaios foram determinados através da Equação (4.7) e são comparados aos tempos de residência médio teóricos, \bar{t}_r , na Tabela 4.14. O tempo de residência médio experimental inclui atrasos relativos ao sistema de injeção de traçador e de recolha de amostras - atraso 1, e ao tempo de passagem pelas tubagens de ligação entre nitradores - atraso 2. Estes atrasos encontram-se quantificados na Tabela 4.14, e foram tidos em consideração para calcular o desvio entre o tempo de residência médio teórico e o experimental sem atrasos. Também nos ensaios à bateria o tempo de residência médio experimental é superior ao teórico com desvios até 10 %.

Tabela 4.14: Comparação dos tempos de residência médio teóricos, \bar{t}_r e experimentais, $\bar{t}_{r,exp}$, para os ensaios na bateria.

Ensaio	\bar{t}_r	$\bar{t}_{r,exp}$	Atraso 1 (1)	Atraso 2 (2)	$\bar{t}_{r,exp} - (1) - (2)$	Desvio (%)
9	5,49	6,49	0,31	0,16	6,02	-9,5
10	5,73	6,73	0,24	0,16	6,33	-10,0

Esta primeira análise permitiu concluir que o modelo hidrodinâmico que considera que cada um dos reactores da bateria se comportam como um reactor contínuo perfeitamente agitado não se adequa aos resultados experimentais sendo necessário construir um modelo

que traduza a hidrodinâmica da bateria de reactores industriais do processo de nitrção do benzeno.

4.5.3 Modelo de Escoamento na bateria de reactores

O tratamento de dados dos ensaios 9 e 10 pode ter duas abordagens diferentes:

- Os resultados são tratados considerando a bateria de reactores como um todo, ignorando o modelo construído para o primeiro nitrador;
- O modelo desenvolvido para o primeiro nitrador é utilizado para caracterizar cada um dos nitradores da bateria e os resultados obtidos são comparados com os dados experimentais.

Neste trabalho foi seleccionada a segunda metodologia e cada reactor industrial foi descrito como uma associação de dois reactores contínuos perfeitamente agitados em série com comunicação entre eles (Modelo de Escoamento). A expressão da concentração de MCH à saída do último nitrador (Equação (4.11)) é obtida através do balanço molar ao traçador para o sistema de k reactores, onde cada um é aproximado pelo Modelo de Escoamento do primeiro nitrador (Secção 4.4.5).

$$C_{MCH,s}(t) = \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{\prod_{n=1}^k (a_n) \bar{C}_{MCH,e}(s) e^{(-\theta s)}}{\prod_{n=1}^k (a_n + b_n s + c_n s^2)} \right\} \quad (4.11)$$

com $\bar{C}_{MCH,e}(s) = \frac{C_{MCH,e}}{s}$, sendo a_n , b_n e c_n dados por:

$$a_n = Q_n \times Q_{O,n}$$

$$b_n = V \varepsilon_{O,n} \times (Q_n (1 - \alpha_n) + Q_{R,n} \alpha_n + Q_{O,n} \alpha_n)$$

$$c_n = (V \varepsilon_{O,n})^2 \alpha_n (1 - \alpha_n)$$

em que n é o índice referente ao reactor da bateria (p. ex: α_1 é a fracção de volume do primeiro RCPA referente ao primeiro reactor da bateria). De realçar que, para o ensaio 9, o modelo é constituído apenas por $k - 1$ reactores, visto que durante este ensaio o agitador do último nitrador estava parado.

O valor do atraso que será utilizado no ajuste do modelo aos pontos experimentais corresponde à soma do valor de θ obtido em função do caudal $Q_{O,e}$ do primeiro nitrador, cuja correlação foi apresentada na Secção 4.4.5, e do atraso 2 da Tabela 4.14, que contabiliza o tempo de passagem nas tubagens de ligação entre os reactores industriais. Como referido anteriormente, o caudal volumétrico entre RCPAs para cada nitrador, Q_n , será determi-

nado pelo modelo matemático dos nitradores, mas o seu valor é desde já necessário para testar a validade de aplicação do modelo de escoamento do primeiro nitrador à bateria de nitradores. Retomando a desigualdade $Q \geq Q_{O,e} + Q_R$, aplicada durante o ajuste do Modelo 2 (Secção 4.4.4) é possível obter uma estimativa do valor do caudal volumétrico entre nitradores.

Tabela 4.15: Parâmetros do Modelo de Escoamento do nitrador quando aplicado à bateria.

Ensaio	Reactor (n)	Dados			Parâmetros		
		$Q_{AM,e}$	$Q_{O,e}$	Q_n	$Q_{R,n}(\times 10^2)$	α_n	θ
9	1	0,98	0,119	0,131	1,27	0,96	0,84
	$k-1$	0,98	0,145	0,159	1,40	0,96	-
10	1	1,19	0,161	0,176	1,45	0,99	0,49
	k	1,20	0,201	0,217	1,58	0,99	-

Em cada um dos ensaios, os parâmetros $Q_{R,n}$ e α_n , na Tabela 4.15 apresentam valores idênticos para os diferentes reactores. No caudal volumétrico $Q_{R,n}$, determinado em função do caudal volumétrico de fase orgânica à entrada, a diferença de valores registada entre reactores é muito pequena, permanecendo praticamente constante ao longo da bateria. Da mesma forma, para α_n , que depende do caudal total de passagem nos reactores, os valores obtidos estão concordantes com o esperado visto que não há uma variação significativa do caudal volumétrico total ao longo da bateria. Outro aspecto a ter em consideração é o elevado valor de α_n , que nos dois ensaios é muito próximo de 1, o que motivou testar a validade do modelo que considera que cada reactor contínuo se comporta como um reactor perfeitamente agitado sendo o sistema precedido por um reactor pistão - Modelo RCPAs com atraso.

Dado que no estado estacionário existe um desvio entre a concentração de MCH experimental e a esperada à saída da bateria, procedeu-se ao ajuste do seu valor à semelhança do que foi feito no tratamento de dados referente ao primeiro nitrador. Na Tabela 4.16 encontram-se os valores ajustados da concentração de traçador à entrada do sistema reaccional para cada ensaio, tanto no modelo que representa cada reactor da bateria como um RCPA, sendo a bateria precedida por um reactor pistão, como no modelo que descreve cada reactor pelo Modelo de Escoamento do nitrador.

A concentração de MCH à entrada da bateria ajustada pelo Modelo RCPAs com atraso apresenta um valor ligeiramente mais baixo do que o obtido por ajuste do Modelo de Escoamento. A comparação entre as concentrações ajustadas e as experimentais evidencia desvios de magnitude diferente nos dois ensaios. No ensaio 10 o desvio tem um valor

Tabela 4.16: Concentrações do traçador à entrada da bateria, valores experimentais e ajustados pelo Modelo de Escoamento e pelo Modelo RCPAs com atraso e coeficientes de determinação para os ensaios 9 e 10.

Ensaio	Modelo	$C_{MCH,e}$			R^2
		Experimental	Ajustado	Desvio relativo	
9	Escoamento	18,8	15,5	17,6	0,971
	RCPAs com atraso		15,2	19,1	0,965
10	Escoamento	13,7	8,1	41,1	0,941
	RCPAs com atraso		7,9	42,1	0,932

muito elevado e muito superior ao registado em qualquer dos outros ensaios, porém, a avaliação da possibilidade de evaporação de parte da amostra e o estudo de solubilidade não previram perda de traçador.

Na Figura 4.19 apresentam-se as comparações entre as concentrações experimentais e as previstas pelo Modelo de Escoamento (C_{ModEsc}) e pelo modelo onde cada reactor é representado por um RCPA com um reactor pistão (C_{RCPAs}) a montante do sistema de reactores.

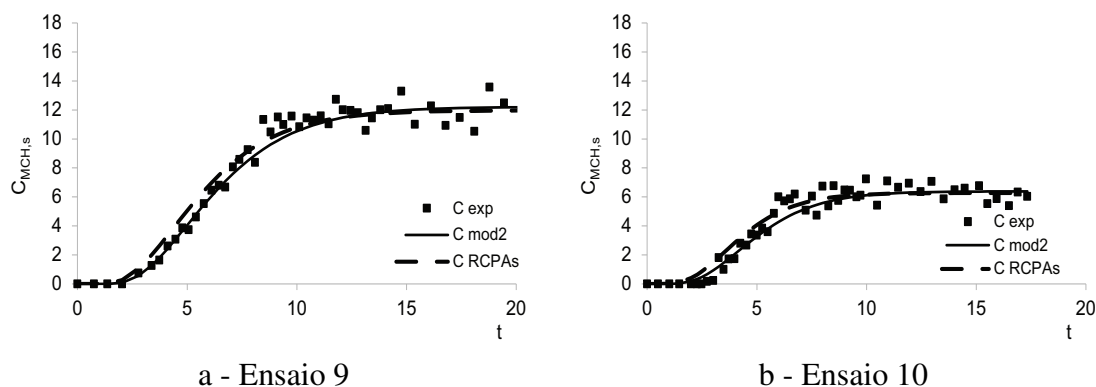


Figura 4.19: Comparação dos dados experimentais (C_{exp}) com os perfis obtidos pelo Modelo de Escoamento (C_{ModEsc}) e pelo Modelo RCPAs com atraso (C_{RCPAs}), para os ensaios: a) 9 e b) 10.

Observando a Figura 4.19a, ensaio 9, verifica-se que o perfil de concentração de traçador à saída do sistema obtido pelo Modelo de Escoamento se ajusta adequadamente aos pontos experimentais, o que não acontece com o Modelo RCPAs com atraso. Porém, no ensaio 10, a qualidade do ajuste dos pontos nos instantes iniciais não é total, sugerindo que o atraso considerado não é suficiente para explicar os dados industriais. Ainda assim, a qualidade dos ajustes medida através do coeficiente de determinação (Tabela 4.16), apresenta valores ligeiramente mais elevados para o Modelo de Escoamento face ao Modelo RCPAs com atraso.

A evolução da curva temporal da concentração de MCH apresentada na Figura 4.19, em conjunto com os coeficientes de determinação na Tabela 4.16 reflectem uma boa aproximação do modelo considerando que todos os reactores constituintes da bateria possuem um comportamento idêntico ao primeiro nitrador. Este modelo será incluído no modelo mecanístico que descreve a etapa de nitração do benzeno.

4.6 Validação do Modelo de Escoamento incorporado no modelo mecanístico

Após a construção e incorporação do Modelo de Escoamento no modelo mecanístico - a partir de agora denominado modelo mecanístico real - interessa avaliar as suas previsões face ao modelo até agora utilizado, que descreve cada nitrador como um RCPA - modelo mecanístico ideal - e compará-las com os dados industriais. Para validar o modelo mecanístico real foi utilizado um conjunto vasto de dados experimentais disponíveis, que caracterizam o desempenho dos vários nitradores da bateria na instalação fabril (Tabela 4.17). As amostras foram recolhidas em situações distintas, motivo que justifica o carácter heterogéneo dos dados.

Tabela 4.17: Percentagem mássica de MNB na fase orgânica e temperatura à saída dos reactores da bateria.

Ensaio	Regime (%)	Nitrador 1		Nitrador $k-2$		Nitrador $k-1$		Nitrador k	
		%MNB ₁	T	%MNB _{$k-2$}	T	%MNB _{$k-1$}	T	%MNB _{k}	T
A	44	1,13	1,01	-	-	-	1,06	1,22	1,03
B	50	1,16	1,05	-	-	-	1,09	-	1,06
C	61	-	1,01	-	-	-	1,10	1,18	1,07
D	67	1,09	1,01	-	-	-	1,09	-	1,06
E	67	1,11	1,02	-	-	-	1,10	-	1,07
F	72	1,02	1,01	1,18	-	1,21	1,12	1,20	1,09
G	78	1,06	1,06	1,19	-	1,21	1,12	1,20	1,10
H	78	1,11	1,03	-	-	-	1,13	-	1,10
I	78	1,02	1,03	1,20	-	1,20	1,12	1,20	1,10
J	78	1,16	1,07	-	-	-	1,14	-	1,11
K	83	-	1,02	-	-	-	1,13	1,20	1,10
L	94	1,07	1,02	-	-	-	1,14	-	1,12
M	100	1,02	0,98	-	-	-	1,12	-	1,09
N	111	-	1,01	-	-	-	1,14	1,25	1,11

Os dados referentes aos ensaios B, D, E, H, J, L e M correspondem aos testes hidrodi-

nâmicos ao primeiro nitrador da bateria. Os restantes ensaios correspondem a ensaios de variabilidade da fábrica (A e F), de alimentação faseada (G e I), de optimização da nitrção (N) e ainda aos testes hidrodinâmicos à bateria de reactores industriais (C e K). De forma a facilitar a análise dos dados, estes estão ordenados por ordem crescente do regime de produção de MNB. Na Tabela 4.17, os valores da percentagem mássica de MNB apresentados foram determinados experimentalmente por análise em cromatografia gasosa. É importante referir que, nos ensaios F e G, se verifica uma inesperada diminuição da concentração de MNB do reactor $k - 1$ para o reactor k , que pode ser justificada por erros experimentais durante a recolha e/ou preparação da amostra. Nesta Tabela 4.17 a ausência de amostras e de medidas de temperatura é representada por (-). À saída de cada nitrador existem sondas de temperatura que medem e registam o seu valor, excepto no nitrador $k - 2$. Verifica-se que a temperatura à saída do nitrador $k - 1$ é sempre superior à temperatura no final da bateria. Esta diferença não é totalmente explicada pela perda de calor para o exterior, que é contabilizada no balanço energético do modelo mecanístico. As condições operatórias deste conjunto de dados encontra-se na Tabela B.5.

4.6.1 Resultados

Nesta secção comparam-se as percentagens mássicas de MNB na fase orgânica e os valores de temperatura registados à saída dos vários reactores da bateria com as previstas pelo modelo mecanístico real e ideal. Na Figura 4.20 confrontam-se as percentagens mássicas de MNB na fase orgânica à saída dos nitradores previstas pelos dois modelos. Os valores devolvidos pelos modelos foram normalizados pelos respectivos valores experimentais, ou seja, o desempenho do modelo é tanto melhor quanto mais próximos estiverem os pontos da recta $y = 1$.

A previsão do modelo mecanístico real apresenta uma boa concordância com os valores experimentais uma vez que a maioria das amostras se encontra dentro do desvio de $\pm 5\%$, à saída de todos os reactores apresentados. Nos ensaios H e J, à saída do primeiro nitrador (Figura 4.20a), regista-se um desvio ligeiramente superior mas ainda assim abaixo de $\pm 10\%$, ao contrário do que acontece no ensaio M, cujo desvio é de -13% . Neste último caso, a diferença poderá ter origem na percentagem mássica da solução de ácido sulfúrico reconcentrado (Apêndice B.7), calculada através dos dados operatórios de pressão e temperatura do SAC, que afecta a composição do ácido misto e, consequentemente, a previsão da extensão da reacção.

O modelo mecanístico ideal não mostra desempenhos tão bons à saída do primeiro nitrador como o modelo mecanístico real, especialmente nos ensaios A, B, D e E cujos

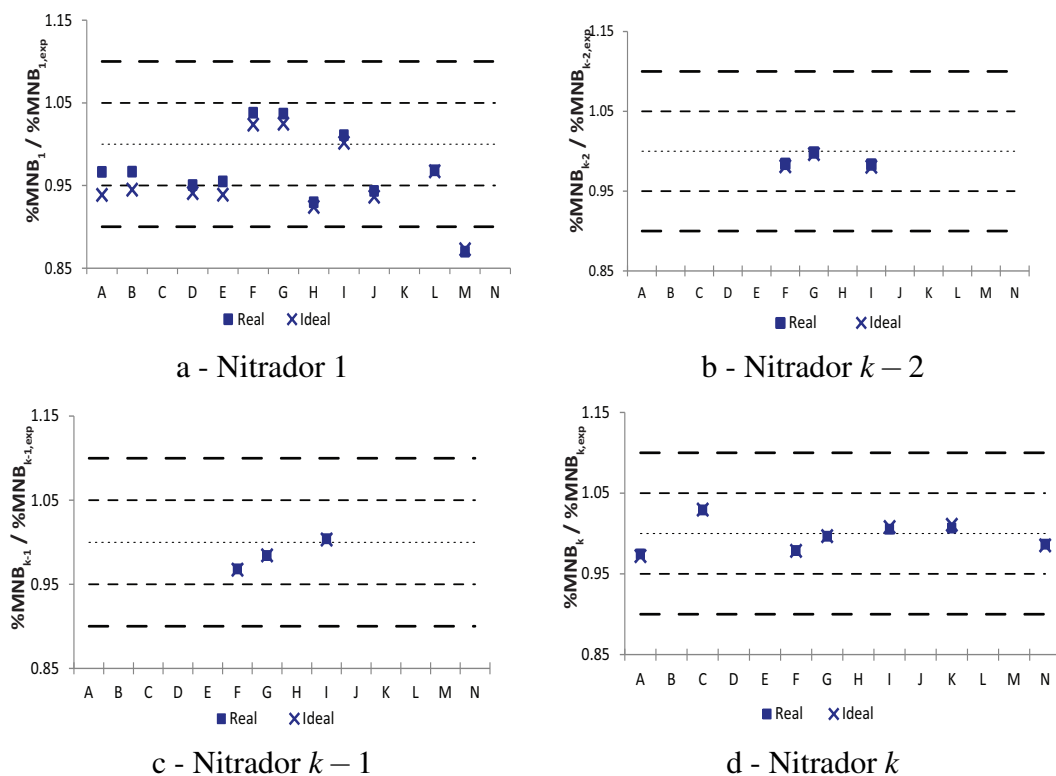


Figura 4.20: Percentagem mássica de MNB normalizada à saída dos nitradores prevista pelo modelo mecânico real e ideal.

desvios são superiores a -5 %. De notar que existe uma diferença nos valores de percentagem mássica de MNB previstos pelos dois modelos, que é tanto mais significativa quanto menor for o regime de produção: nos ensaios A e B as previsões do modelo mecânico real são mais próximas do experimental do que as do modelo mecânico ideal, enquanto nas amostras recolhidas a regimes mais elevados, a distinção entre os dois modelos não é tão acentuada, prevendo-se conversões de ácido nítrico a MNB semelhantes.

Os resultados obtidos para o último nitrador (Figura 4.20d) mostram que ambos os modelos prevêem percentagens mássicas de MNB idênticas em todos os ensaios, mesmo no ensaio A que registara previsões distintas no primeiro nitrador (Figura 4.20a). Isto indica que a diferença no escoamento do reactor real detectado para o primeiro nitrador deixa de ter impacto na extensão da reacção à saída do último nitrador, pelo que a previsão da conversão à saída deste é semelhante nos dois modelos. Na Tabela 4.18 encontram-se os valores da previsão dos dois modelos para a percentagem mássica de ácido nítrico residual na fase ácida da mistura reaccional, que confirmam que a conversão é praticamente completa em todas as amostras recolhidas à saída da bateria. Este resultado justifica a diferença pouco acentuada entre os modelos na previsão da percentagem mássica de MNB na fase orgânica.

Tabela 4.18: Percentagem mássica em ácido nítrico residual à saída da bateria, previsto pelos modelos mecanísticos real e ideal.

Ensaio	Regime (%)	%AN _k real (×10 ⁵)	%AN _k ideal (×10 ⁵)
A	44	1,47	4,13
C	61	2,40	4,40
F	72	2,00	3,20
G	78	1,20	2,00
I	78	8,67	7,47
K	83	7,47	9,60
N	111	10,1	13,2

Na Figura 4.20d verifica-se uma aproximação da previsão da percentagem mássica de MNB à saída do último nitrador nos ensaios F e G, face às previsões da Figura 4.20c. Esta situação pode ser explicada pela percentagem mássica experimental de MNB do reactor $k - 1$ ser superior à obtida à saída do nitrador k (Tabela 4.17), que pode ter origem em erros experimentais de recolha e/ou preparação da amostra, como já foi referido. Assim, esta diferença afecta a normalização da percentagem mássica de MNB à saída do nitrador $k - 1$, uma vez que o valor previsto pelos modelos é dividido por um valor experimental que é superior ao esperado, aumentando a diferença entre os valores normalizados e a recta $y = 1$ (Figura 4.20c).

As previsões dos modelos para a temperatura à saída dos nitradores também foram analisadas e são apresentadas na Figura 4.21, onde os valores estão normalizados pelos valores industriais.

Na Figura 4.21 verifica-se que, salvo raras excepções, o desvio entre os valores experimentais da temperatura e os previstos pelos modelos estão compreendidos entre $\pm 2,5\%$. Os ensaios A e B são as únicas excepções a este comportamento e à saída do primeiro nitrador (Figura 4.21a) apresentam desvios ligeiramente superiores (cerca de -3%) no valor previsto pelo modelo mecanístico ideal. Esta diferença na previsão por ambos os modelos estudados era esperada e é concordante com o observado na Figura 4.20a e justificada pelo facto de no processo adiabático diferentes extensões de reacção resultarem em diferentes temperaturas de reacção. Nos ensaios C, E, F e G esta diferença é menor, mas ainda assim é possível distinguir os valores obtidos pelos dois modelos, o que não acontece nos restantes (D, H, I, J, K, L, M e N). Esta semelhança entre as previsões dos dois modelos é também verificada à saída dos reactores $k - 1$ e k (Figuras 4.21b e 4.21c), o que seria de esperar tendo em consideração o comportamento das previsões das percentagens mássicas de MNB à saída destes reactores (Figuras 4.20c e 4.20d).

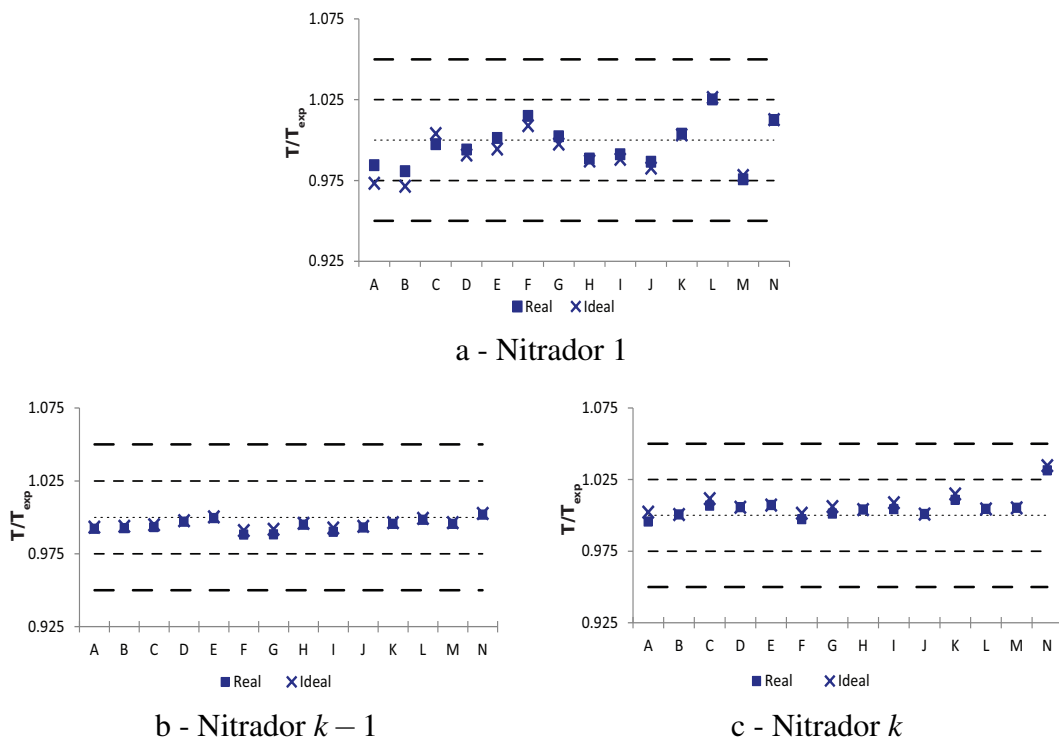


Figura 4.21: Temperatura normalizada à saída dos nitradores prevista pelo modelo mecânico real e ideal.

Na Figura 4.21b é evidente que as previsões para a temperatura à saída do nitrador $k - 1$ são inferiores aos valores experimentais na maioria dos ensaios. Esta pequena diferença poderá dever-se aos valores de temperatura medidos à saída do penúltimo nitrador serem superiores aos da temperatura no último nitrador. Essa tendência altera-se nas previsões para a saída do último nitrador (Figura 4.21c) que apresentam valores superiores à unidade e muito próximos dos valores industriais em todos os registos, à excepção de K e N.

Os resultados apresentados acima mostram o bom desempenho dos modelos na previsão das condições operatórias à saída dos vários reactores, em especial o modelo mecânico real. Porém, é visível alguma dispersão das previsões pelo que se considerou importante tentar perceber a origem desta flutuação. Uma das variáveis que possui uma clara influência sobre a conversão do ácido nítrico é a concentração do ácido sulfúrico. É ainda de salientar que a concentração da corrente de ácido sulfúrico de recirculação não é determinada por análise química mas com base em dados de pressão e temperatura no concentrador de ácido sulfúrico, o que poderá causar alguma incerteza no seu valor. Por estes motivos, na secção seguinte será analisada a influência desta variável na previsão da conversão.

4.6.2 Influência da concentração do ácido sulfúrico de recirculação na previsão da extensão da reacção e da temperatura

A influência da força do ácido sulfúrico na conversão da reacção é bem conhecida pelos especialistas da nitração e ao longo dos anos a concentração de ácido sulfúrico no ácido misto tem vindo a aumentar (Secção 2.2). Esta dependência entre as variáveis foi também confirmada por uma análise de sensibilidade efectuada em estudos anteriores (Santos, 2005; Silva, 2006). Na fábrica existem vários concentradores de ácido sulfúrico, sendo a pressão e a temperatura de funcionamento controlada em cada um destes equipamentos. O ácido sulfúrico que alimenta os reactores resulta da mistura das correntes provenientes dos vários concentradores. No modelo mecanístico, a composição mássica da solução de ácido sulfúrico concentrado é calculada pela Equação (4.12), que a relaciona com a temperatura e pressão de funcionamento dos SACs.

$$\%AS = 43,92 + \frac{194,28}{P(mmHg)} - 5,66 \times 10^{-2}P(mmHg) - \frac{226,26}{T(^{\circ}C)} + 2,88 \times 10^{-2}T(^{\circ}C) \quad (4.12)$$

Esta correlação tem como base dados de equilíbrio líquido-vapor da solução aquosa de ácido sulfúrico, com composições mássicas entre 60 e 80 %, determinados no simulador *AspenPlus*.

Dificuldades processuais não permitem conhecer com rigor a temperatura num dos concentradores de ácido sulfúrico o que pode influenciar a determinação da concentração da corrente de alimentação deste composto. De forma a contornar esta dificuldade foi ajustada uma concentração de ácido sulfúrico ($\%AS^*$) que faria coincidir os valores experimentais e os previstos pelo modelo mecanístico real para a conversão de ácido nítrico à saída do 1º nitrador (Tabela 4.19). Nesta tabela são ainda apresentados os desvios entre $\%AS^*$ e a percentagem mássica de ácido sulfúrico determinada pela Equação (4.12) ($\%AS$), que não excedem 2,29 % (ensaio J).

Deste estudo foram excluídos os ensaios: I - porque a conversão obtida experimentalmente foi bem prevista pelo modelo mecanístico real; C, K e N por não haver dados de concentração à saída do primeiro nitrador. As Figuras 4.22 e 4.23 apresentam os valores previstos pelo modelo mecanístico real para a percentagem mássica de MNB na fase orgânica e para a temperatura de nitração em cada um dos nitradores, usando as composições em ácido sulfúrico ($\%AS$ e $\%AS^*$) na Tabela 4.19.

A Figura 4.22a confirma o que se registara anteriormente: para a mesma percentagem mássica de ácido sulfúrico, o modelo mecanístico ideal prevê menor conversão, sobretudo

Tabela 4.19: Percentagem mássica do ácido sulfúrico calculada (%AS) e ajustada (%AS*) e respectivos desvios relativos.

Ensaio	Regime (%)	%AS	%AS*	Desvio (%)
A	44	0,896	0,907	1,19
B	50	0,901	0,916	1,63
D	67	0,895	0,904	1,06
E	67	0,894	0,903	0,67
F	72	0,900	0,893	-0,76
G	78	0,906	0,900	-0,71
H	78	0,894	0,909	1,68
J	78	0,903	0,924	2,29
L	94	0,897	0,903	0,59
M	100	0,890	0,901	1,24

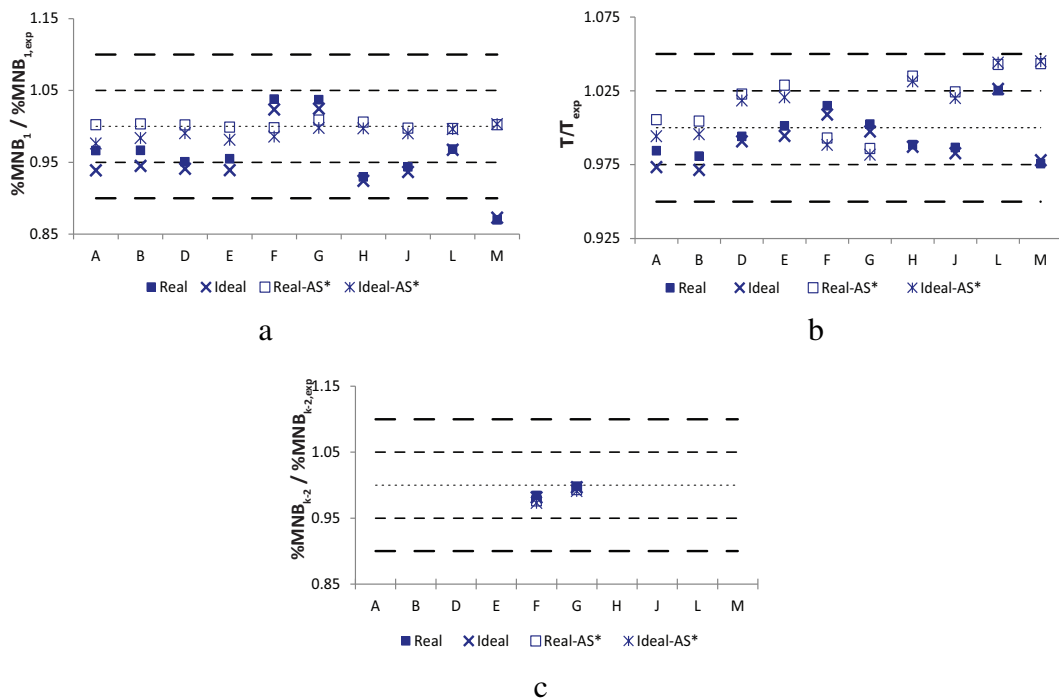


Figura 4.22: Efeito da percentagem mássica de ácido sulfúrico sobre as previsões do modelo mecânico real e ideal para a composição da fase orgânica e temperatura à saída dos nitradores 1 (a e b) e $k - 2$ (c).

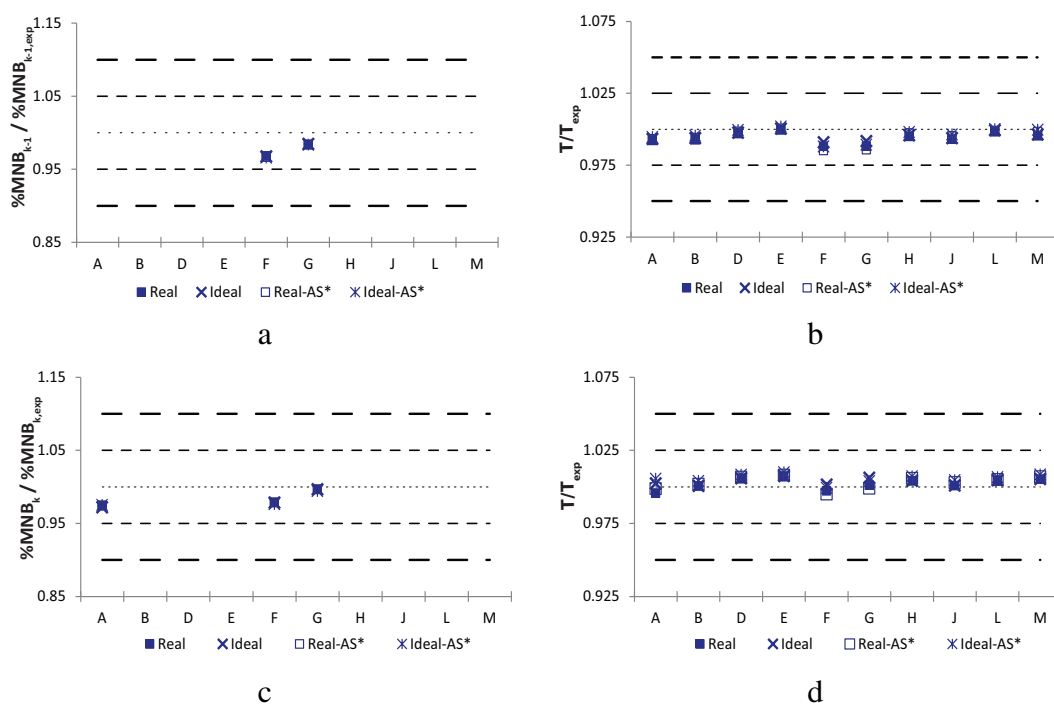


Figura 4.23: Efeito da percentagem mássica de ácido sulfúrico sobre as previsões do modelo mecânico real e ideal para a composição da fase orgânica e temperatura à saída dos nitradores $k - 1$ (a e b) e k (c e d).

nos ensaios A, B, E e F, que correspondem a regimes de produção até 78 %. As previsões dos modelos utilizando a percentagem mássica ajustada são muito próximas dos valores registados nos ensaios, no que respeita a composição da fase orgânica em MNB. Todavia, a previsão da temperatura no 1º nitrador não acompanha a melhoria registada para a percentagem mássica apresentando desvios até $\pm 5\%$ (Figura 4.22b). Este resultado era expectável visto que, no geral, houve um incremento na concentração de ácido sulfúrico que originou uma maior conversão e, conseqüentemente, uma maior temperatura de reacção.

As Figuras 4.22c, 4.23a e 4.23c mostram que os valores previstos para as percentagens mássicas de MNB na fase orgânica e de temperatura à saída dos reactores $k - 2$, $k - 1$ e k se mantiveram idênticas às previstas anteriormente usando a percentagem mássica de ácido sulfúrico calculada pela Equação (4.12). Isto significa que, para os ensaios estudados, as alterações provocadas pela modificação na concentração de ácido sulfúrico tem maior impacto nas condições à saída do 1º nitrador do que à saída dos restantes, sugerindo mais uma vez que o tempo de passagem nos últimos nitradores já é suficiente para a mistura atingir a conversão "máxima" em cada nitrador.

4.7 Conclusão

O estudo de hidrodinâmica desenvolvido nesta secção permitiu concluir que o primeiro reactor contínuo agitado da bateria apresenta dois tipos de escoamento, consoante o regime de produção a que opera. A regimes mais baixos (entre 50 % e 72 %) o reactor comporta-se como uma associação de dois reactores contínuos perfeitamente agitados com comunicação entre eles, enquanto que a regimes elevados (superiores a 72 %), o escoamento no seu interior se assemelha ao de um reactor contínuo perfeitamente agitado. Para o processo de produção de mononitrobenzeno, a agitação requerida pelo sistema em estudo impõe a utilização de um agitador que promova o fluxo radial. Neste tipo de fluxo, o líquido é "empurrado" contra as paredes do reactor formando duas zonas de agitação, o que é coerente com o modelo obtido para regimes baixos.

Dois ensaios efectuados à bateria de reactores permitiram concluir que os restantes nitradores apresentam um comportamento semelhante ao primeiro.

De realçar que os ensaios 2, 5 e 8, realizados antes de Novembro de 2011, apresentaram comportamentos ligeiramente diferentes dos realizados após esta data, o que poderá sugerir que a falha ocorrida no sistema de agitação será a causa desta incoerência. Se assim for, os ensaios industriais de DTR podem ser uma ferramenta importante para detectar alguma anomalia que possa ocorrer, uma vez que não é necessária a paragem da instalação para esse efeito.

Estes resultados, quando introduzidos no modelo mecanístico ideal existente (Secção 3.2), originam uma boa previsão da extensão da reacção, apresentando valores para as percentagens mássicas das espécies à saída do reactor, bem como da temperatura muito semelhantes às obtidas experimentalmente.

Foi ainda estudada a influência da composição da solução de ácido sulfúrico concentrada na conversão do ácido nítrico a MNB. Os resultados permitiram concluir que pequenos desvios na concentração de ácido sulfúrico originam diferenças significativas na previsão da conversão de ácido nítrico e, conseqüentemente, da temperatura de reacção, indicando que o desempenho do modelo é afectado por esta variável. Contudo, este efeito diminui ao longo da bateria, não se registando diferenças acentuadas entre modelos nos resultados do nitrador k .

Apesar de não haver uma melhoria na previsão da conversão à saída da bateria decorrente de alterações na concentração de ácido sulfúrico, a importância de medidas exactas desta variável é inegável dada a influência da temperatura do primeiro nitrador na formação dos nitrofenóis. Assim, torna-se claro que a medição da temperatura nos SACs deve ser

melhorada para aumentar a qualidade dos valores das condições operatórias introduzidas no modelo mecanístico real.

Nomenclatura

C_0	Valor da concentração molar de traçador à entrada numa injeção em degrau
C_e	Concentração molar de traçador à entrada
$C_{exp,SE}$	Concentração molar de MCH experimental sem correção por evaporação
$C_{exp,CE}$	Concentração molar de MCH experimental com correção por evaporação
$C_{i,j}$	Concentração molar da espécie (ou fase) i na corrente j
$\bar{C}_{i,j}$	Concentração molar do composto (ou fase) i na corrente j no domínio de Laplace
$C_{m,j}$	Concentração mássica do traçador m na corrente j
$C_{máx}$	Concentração molar de traçador à saída em estado estacionário para uma perturbação em degrau
$C_s(t)$	Concentração molar de traçador à saída em função do tempo t
$C_{teórica}$	Concentração molar de MCH calculada por balanço considerando o reactor industrial como um RCPA
Desvio relativo	Desvio relativo dos valores experimentais (ou reais) em relação aos valores ajustados (ou experimentais), dado por $\frac{x_{exp} - x_{ajustado}}{x_{exp}} \times 100$
$E(t)$	Função densidade de tempos de residência
$F(t)$	Função de distribuição cumulativa de tempos de residência
$M_{i,j}$	Caudal mássico do composto i na corrente j
MM_i	Massa molar da espécie i
P	Pressão
Q	Caudal volumétrico entre dois RCPAs
$Q_{i,j}$	Caudal volumétrico do composto (ou fase) i na corrente j
$Q_{i,inj}$	Caudal volumétrico do composto (ou fase) i injectado
Q_R	Caudal volumétrico de recirculação entre dois RCPAs
Q_{Total}	Caudal volumétrico total de alimentação ao reactor industrial
R^2	Coefficiente de determinação
T	Temperatura
T_{eb}	Temperatura de ebulição
t	Tempo
\bar{t}_r	Tempo de residência médio teórico
$\bar{t}_{r,exp}$	Tempo de residência médio experimental
V	Volume do reactor
X_{AN}	Percentagem molar de ácido nítrico que dá origem a MNB

Índices inferiores e superiores

A	Fase aquosa
-----	-------------

<i>Ag</i>	Água
<i>AM</i>	Ácido misto
<i>AN</i>	Ácido nítrico
<i>B</i>	Benzeno
<i>CE</i>	Com evaporação
<i>e</i>	Entrada
<i>exp</i>	Experimental
<i>inj</i>	Injecção
<i>k</i>	Número de reactores industriais
<i>m</i>	Traçador
<i>MCH</i>	Metilciclohexano
<i>MNB</i>	Mononitrobenzeno
<i>O</i>	Fase orgânica
<i>t</i>	Tanque
<i>R</i>	Recirculação
<i>s</i>	Saída
<i>SE</i>	Sem evaporação
<i>z1</i>	Zona 1 do Modelo 3
<i>z2</i>	Zona 2 do Modelo 3

Letras Gregas

α	Fracção do volume total do reactor industrial ocupado por um RCPA
β	Fracção de caudal de curto-circuito
ε_O	Fracção volumétrica de fase orgânica do sistema reaccional
γ	Fracção de volume morto
ω	Fracção de zona estagnante
$\rho_{i,j}$	Massa volúmica do composto (ou fase) <i>i</i> na corrente <i>j</i>
θ	Tempo de passagem no reactor pistão ou atraso
$\%i_{j,n}$	Percentagem mássica do composto <i>i</i> à saída do reactor <i>n</i>

Capítulo 5

Modelos estatísticos para a formação de nitrofenóis

5.1 Introdução

O dinitrofenol (DNF) e o trinitrofenol (TNF) são os principais subprodutos do processo de nitração do benzeno. Apesar de a eliminação do TNF do MNB ser a mais problemática, é do interesse da empresa minimizar os subprodutos fenólicos. O conhecimento dos mecanismos de formação destes subprodutos é essencial para o desenvolvimento de modelos mecanísticos. A falta de informação relativa à cinética das reacções de formação dos nitrofenóis e suas propriedades físicas, dá lugar à aplicação dos modelos estatísticos, que tiram partido de dados reais.

A análise de regressão é uma das ferramentas estatísticas mais utilizadas para analisar dados possibilitando encontrar relações entre os vários regressores e a variável de resposta. A regressão pode ser dividida em dois grupos: regressão univariada e multivariada e a distinção entre ambas prende-se com a quantidade de variáveis de resposta (Chatterjee e Hadi, 2006).

O estabelecimento de um modelo matemático empírico permite compreender como o comportamento de certas variáveis influencia o comportamento de outras (Chatterjee e Hadi, 2006). Na CUF-QI é grande a quantidade de informação disponível relativa às variáveis processuais e à qualidade do MNB, o que permite a construção de modelos estatísticos que descrevam matematicamente a formação de subprodutos dependente das variáveis do processo. Para tal, é necessário conhecer quais as principais variáveis que promovem a formação de NF. Na literatura podem encontrar-se alguns trabalhos de in-

investigação na área da nitração do benzeno que se estendem à formação dos subprodutos fenólicos (Hanson et al., 1976; Guenkel et al., 1996; Burns e Ramshaw, 2002; Dummann et al., 2003; Quadros et al., 2004). Estes autores referem que a formação dos nitrofenóis depende da temperatura de nitração, da composição do ácido misto, da agitação e da razão molar entre o caudal de benzeno e ácido nítrico. Na secção seguinte serão sumariados os efeitos da alteração destas variáveis sobre a formação dos subprodutos.

5.1.1 Influência das variáveis processuais na formação dos subprodutos fenólicos

A temperatura da nitração é reconhecida como uma das variáveis que mais influência tem na formação dos nitrofenóis. Guenkel et al. (1996) referem que a formação do dinitrofenol e do trinitrofenol pode ser controlada limitando a temperatura máxima da reacção de nitração adiabática na gama de 135 - 145 °C. Posteriormente, Burns e Ramshaw (2002) verificaram uma maior formação de subprodutos a temperatura mais elevada, tendo este resultado sido confirmado por Dummann et al. (2003). Ensaando diferentes temperaturas e garantindo uma conversão idêntica, a nitração a temperatura inferior deu origem a menores quantidades de subprodutos. Estes autores explicam o efeito da temperatura da reacção com base na mais elevada energia de activação da reacção de formação dos subprodutos. Em 2004, Quadros et al. comprovaram a influência desta variável na formação dos subprodutos, nomeadamente do dinitrofenol, numa gama alargada de temperaturas (entre 80 a 135 °C).

Relativamente à concentração do ácido sulfúrico no ácido misto é sabido que esta variável tem impacto na velocidade de reacção de nitração de benzeno devido à promoção da dissociação do ácido nítrico nos seus iões NO_2^+ (Urbanski, 1964). Hanson et al. (1976) verificaram que um aumento da concentração do H_2SO_4 no ácido misto, mantendo a concentração de HNO_3 inalterada, diminuiu a formação dos subprodutos fenólicos, a 35 °C. Estes autores referem ainda que se obtém uma redução de cerca de 25 % na formação dos subprodutos quando se aumenta a concentração de ácido sulfúrico no ácido misto de 30 % para 35 % molar. Guenkel et al. (1996) afirmam que a influência da composição do ácido misto poderá ter duas origens: a formação dos iões NO_2^+ e a solubilidade dos aromáticos na fase ácida. Nesta etapa da discussão, o agente oxidante que dá origem ao fenol é relevante. Como referido na Secção 2.1, Guenkel et al. (1996) mencionam que o agente oxidante é o ácido nítrico não dissociado e que a nitração deve ser levada a cabo com um ácido misto cuja composição garanta a dissociação total do HNO_3 . Porém, nessa mesma patente referem que efectuaram duas reacções de nitração - uma onde o ácido

nítrico não dissociado não era detectado espectroscopicamente, e outra onde esta espécie estava presente. Constataram que a formação dos nitrofenóis ocorria em ambos os ensaios, mas que era menor na solução sem o HNO_3 não dissociado. À partida parece haver uma incoerência nos resultados apresentados nesta patente. Esta situação foi discutida na Secção 2.1 onde se concluiu que ainda não é possível afirmar qual o agente oxidante que dá origem ao fenol.

Como referido, a solubilidade dos compostos orgânicos na fase aquosa, e vice-versa, é também de extrema importância na formação dos subprodutos. Acredita-se que a formação do fenol ocorre devido à difusão do ácido nítrico, agente oxidante, na fase orgânica (Burns e Ramshaw, 1999). Schiefferle et al. (1976a) verificaram que um aumento da percentagem molar do HNO_3 na fase ácida aumenta a solubilidade deste composto no MNB que está a ser produzido e que esta é tanto maior quanto maior for a concentração do ácido sulfúrico no ácido misto (Apêndice E.5). Adicionalmente, um aumento da formação do MNB origina uma maior solubilidade do ácido nítrico na fase orgânica, conduzindo a um aumento da formação dos nitrofenóis ao longo da conversão.

A agitação da mistura líquido-líquido influencia não só a reacção principal, como a reacção de formação dos subprodutos. É sabido que a agitação dispersa a fase orgânica na fase ácida (Guenkel et al., 1996) promovendo a transferência de massa. Uma vez formado o MNB, a sua transferência para a fase orgânica é também favorecida pela agitação, diminuindo a velocidade da reacção de dinitração. No caso de microreactores, a transferência de massa é melhorada com o aumento da velocidade de escoamento, o que segundo Dummann et al. (2003) promove tanto a reacção principal como as que conduzem a subprodutos fenólicos.

A razão molar dos caudais de alimentação de benzeno e ácido nítrico ($\frac{F_B}{F_N}$) é referida por Guenkel et al. (1996) como outra variável que influencia significativamente a formação de nitrofenóis, sendo vantajoso trabalhar com excesso de benzeno para garantir a conversão completa do ácido nítrico. Segundo Guenkel et al. (1996) o ácido nítrico em excesso facilitaria a difusão para a fase orgânica com mais formação de compostos secundários. No seu trabalho, Santos (2005) estudou o processo a diferentes razões de $\frac{F_B}{F_N}$, mantendo inalteradas a temperatura e a agitação. Este autor verificou que um aumento da razão molar origina uma diminuição significativa na quantidade de trinitrofenol formada, não se reflectindo na formação de dinitrofenol.

Na Tabela 5.1 são resumidos os efeitos que um aumento no valor das diversas variáveis de processo produz na formação dos nitrofenóis.

É importante lembrar que é difícil analisar separadamente a influência de cada variável

Tabela 5.1: Efeito do aumento das variáveis sobre a formação dos nitrofenóis.

Variáveis	Efeito	Justificação
Temperatura	Aumenta	Energia de activação dos nitrofenóis é superior à do MNB.
$\%AS_e$	Diminui	Aumenta a velocidade de formação de MNB.
$\%AN_e$	Aumenta	Maior a solubilidade deste ácido na fase orgânica.
Agitação	Aumenta	Melhora a transferência de massa.
$\frac{F_B}{F_N}$	Diminui	Diminui a solubilidade do ácido nítrico na fase orgânica e aumenta a transferência de massa do benzeno para a fase ácida.

na formação dos subprodutos uma vez que algumas variáveis são correlacionadas entre si. Assim, neste trabalho, os modelos estatísticos de previsão de formação de nitrofenóis serão construídos através de uma técnica de regressão multivariada, denominada regressão dos mínimos quadrados parciais (*Partial Least Squares Regression - PLS*), dado que as variáveis processuais utilizadas são altamente correlacionadas entre si (Mevik e Wehrens, 2007). Apesar deste tipo de regressão estar apto para a construção de modelos com múltiplas variáveis de resposta, os modelos estatísticos serão construídos para o DNF e TNF individualmente, como será explicado na Secção 5.3.1.

A obtenção de modelos de previsão empíricos, construídos com base em dados industriais, necessita de uma prévia análise e preparação dos dados, uma vez que a qualidade do conjunto de dados é um dos factores mais importantes para atingir bons resultados.

5.2 Análise exploratória de dados

A análise exploratória de dados apresentada neste relatório tem como objectivo estudar as variáveis processuais através da estatística descritiva, que consiste numa ferramenta muito utilizada para descrever e sumariar os dados. O primeiro passo para a construção de modelos de regressão é a recolha de dados, sendo que o conhecimento do processo em estudo é vital.

5.2.1 Etapa reaccional e possíveis candidatos a regressores

A explicação sucinta do processo de produção do MNB encontra-se na Secção 3.3. A etapa reaccional é representada na Figura 5.1, que identifica muitas das variáveis que foram pré-seleccionadas como possíveis regressores: caudais e concentrações das correntes

de alimentação à bateria e temperatura ao longo dos nitradores. Estudos anteriores (Quadros et al., 2005; Portugal et al., 2009) mostram que o tempo de passagem na bateria, t_r , também influencia a formação dos subprodutos e esta variável foi também considerada.

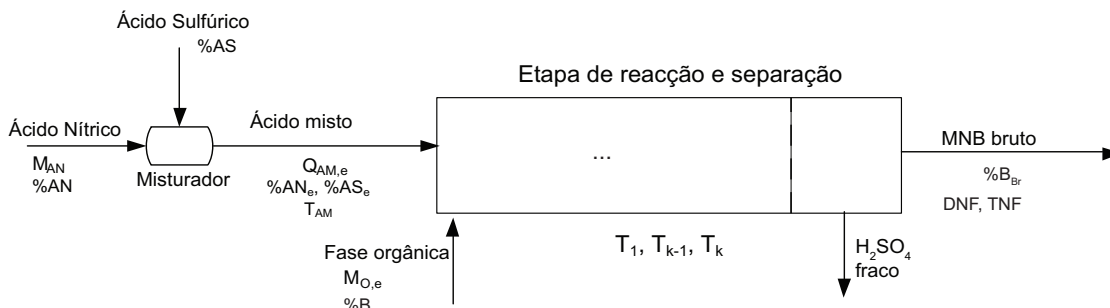


Figura 5.1: Etapa reaccional do processo de produção do MNB.

Tendo em consideração o objectivo principal deste estudo estatístico as variáveis de resposta são as quantidades de DNF e TNF presentes em amostras da corrente de MNB bruto, enquanto que as variáveis independentes, ou regressores, analisadas foram:

- Temperaturas dos nitradores, T_1 , T_{k-1} e T_k ;
- Temperatura do ácido misto, T_{AM} e caudal volumétrico, $Q_{AM,e}$, à entrada;
- Caudal mássico de ácido nítrico, M_{AN} , e de fase orgânica, $M_{O,e}$;
- Percentagens mássicas de ácidos nítrico, $\%AN$, e sulfúrico, $\%AS$ nas soluções concentradas;
- Percentagens mássicas de ácidos nítrico, $\%AN_e$, e sulfúrico, $\%AS_e$, no ácido misto à entrada da bateria;
- Razão molar dos caudais de alimentação de benzeno e ácido nítrico à entrada da bateria, $\frac{F_B}{F_N}$.
- Percentagem mássica de benzeno no MNB bruto, $\%B_{Br}$
- Tempo de passagem na bateria, t_r ;

As cinco primeiras variáveis (temperaturas e caudais) correspondem a variáveis medidas na instalação fabril e armazenadas no sistema de controlo distribuído (DCS) da CUF-QI, enquanto as percentagens mássicas do ácido nítrico na fase aquosa e de benzeno na fase orgânica são analisadas periodicamente no laboratório de análises da empresa. O tempo de passagem na bateria é calculado pela Equação (5.1) enquanto a razão molar $\frac{F_B}{F_N}$ é obtida

através da Equação (5.2).

$$t_r = \frac{V}{Q_{Total,e}} \quad (5.1)$$

$$\frac{F_B}{F_N} = \frac{M_{O,e} \times MM_{AN} \times \%B}{M_{AN} \times MM_B \times \%AN} \quad (5.2)$$

Neste estudo a velocidade de agitação não foi incluída uma vez que nos reactores industriais esta variável não é manipulada.

Os modelos estatísticos de previsão de nitrofenóis serão construídos com base nos dados industriais de 2011, pelo que a análise exploratória a seguir apresentada será efectuada a este conjunto de dados, utilizado como conjunto de treino.

5.2.2 Preparação dos dados industriais

Os dados recolhidos num ano de produção apresentam uma gama de valores larga devido ao leque de regimes de produção (entre 44 e 111 %). Uma triagem preliminar visou remover as observações que correspondem a etapas de arranque da instalação e a valores anormais com origem em problemas no sistema DCS ou mesmo nos equipamentos de medição analíticos. Sendo as variáveis de resposta determinadas na corrente de MNB bruto, resultante da junção das correntes de saída das duas linhas de produção, os dados industriais referentes a dias em que as baterias de reactores operavam a regimes diferentes foram também excluídos deste estudo.

A análise do conjunto de dados incluiu ainda a avaliação de observações extremas. Dada a dimensão do conjunto de treino, para facilitar a análise, este foi dividido em três grupos de acordo com o regime de produção: 44-78 %, 78-94 % e 94-111 %. Uma análise mais detalhada de cada conjunto, agora com uma centena de observações, permitiu ainda descartar vários pontos *outliers*.

Uma vantagem da análise dos dados consiste na avaliação das variáveis regressoras pré-seleccionadas e algumas foram excluídas do estudo dado não acrescentarem informação adicional relativamente a outras. Entre estas inclui-se a temperatura do nitrador $k - 1$, fortemente relacionada com a temperatura do reactor k ; os caudais mássicos de benzeno e ácido nítrico que são fortemente correlacionados entre eles e cuja influência na formação dos nitrofenóis é tida em consideração na variável $\frac{F_B}{F_N}$; a concentração das soluções de ácido nítrico e sulfúrico nas soluções concentradas que estão directamente relacionadas

com a composição do ácido misto ($\%AN_e$ e $\%AS_e$) e a percentagem mássica de benzeno na corrente de MNB bruto ($\%B_{Br}$).

Na Tabela 5.2 são apresentados os parâmetros que permitem caracterizar e resumir o conjunto de dados constituído por 476 observações para cada variável. Os valores apresentados foram normalizados, dividindo cada observação por um valor de referência.

Tabela 5.2: Resumo da estatística descritiva das variáveis em estudo.

Variáveis	Média	s	$s^2(\times 10^4)$	CV
T_1	1,03	0,03	0,91	2,93
T_k	1,10	0,02	0,26	1,46
T_{AM}	0,72	0,01	0,10	1,41
$Q_{AM,e}$	1,20	0,15	22,31	12,44
$\%AN_e$	0,07	$4,50 \times 10^{-3}$	0,02	6,33
$\%AS_e$	0,82	$9,00 \times 10^{-3}$	0,08	1,10
t_r	5,67	0,77	597,8	13,63
$\frac{F_B}{F_N}$	1,16	0,02	0,54	2,00
DNF	0,50	0,09	7,76	17,55
TNF	0,29	0,08	6,62	27,80

A medida de dispersão mais comum é o desvio-padrão (s) e na Tabela 5.2 observa-se que as variáveis que apresentam maior desvio-padrão são o tempo de passagem e o caudal volumétrico de ácido misto, seguido das quantidades de DNF e TNF. O caudal de ácido misto é uma das variáveis de controlo do processo, o que pode explicar a dispersão registada nas referidas variáveis. De facto, uma alargada gama de regimes de produção justifica o elevado valor do desvio-padrão do caudal de ácido misto e do tempo de passagem, assim como da quantidade de subprodutos formados. Apesar da dispersão para as restantes variáveis ser considerada pequena, como acontece com a temperatura, ligeiros aumentos nesta variável conduzem a uma maior formação de subprodutos, como será verificado adiante neste capítulo. As variáveis com elevado desvio-padrão são também as que apresentam maior variância (s^2).

O coeficiente de variabilidade (CV) mede a variabilidade relativa de um conjunto de dados. Por ser um número adimensional, é útil para comparar diferentes conjuntos de dados com médias muito diferentes. As variáveis que apresentam maior coeficiente de variabilidade são as que possuem maior dispersão. A Tabela 5.2 mostra que o dinitrofenol apresenta menor variabilidade que o trinitrofenol.

A construção de um modelo de regressão implica a utilização de variáveis que, de certa forma, interfiram com a variável de resposta escolhida. Um método muito eficiente para identificar possíveis relações entre as variáveis é a utilização de gráficos de dispersão. Nas

Figuras 5.2 e 5.3 são apresentados os gráficos de dispersão para cada uma das variáveis independentes em função das variáveis de resposta.

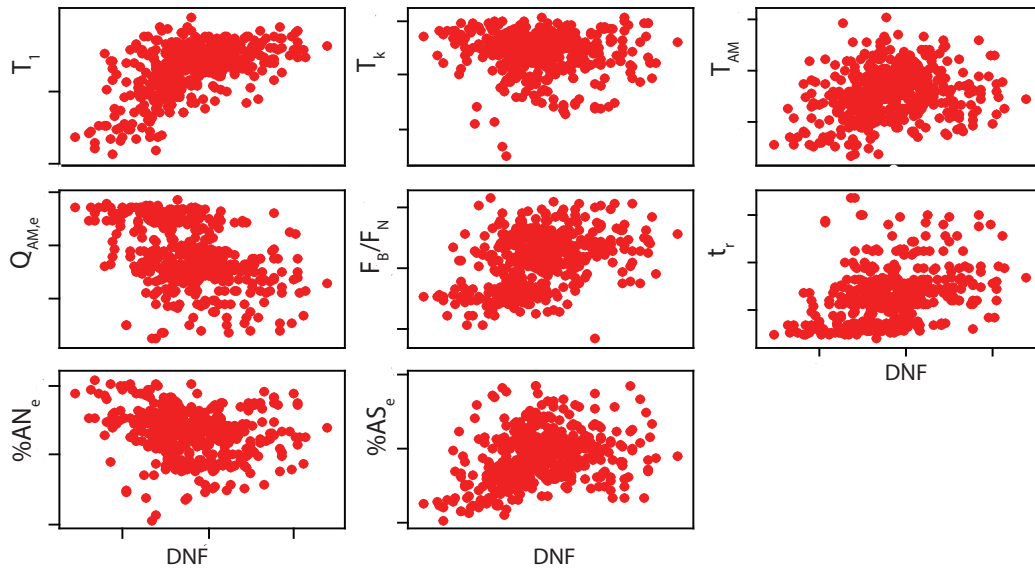


Figura 5.2: Gráficos de dispersão das possíveis variáveis regressoras em função da variável de resposta, DNF.

De destacar a fraca relação encontrada entre a quantidade de dinitrofenol e a maior parte das variáveis estudadas (Figura 5.2). Esta situação pode ser prejudicial para a construção de um modelo estatístico que preveja a sua formação, uma vez que a capacidade explicativa das variáveis na formação de DNF é muito baixa. Porém, destaca-se a influência positiva da temperatura do primeiro nitrador. De realçar que, no caso da fábrica de MNB da CUF-QI, a formação de DNF dá-se maioritariamente no primeiro nitrador, como se poderá confirmar nos resultados do Capítulo 6. Este efeito da temperatura já era esperado, como a Tabela 5.1 documenta. Relativamente à temperatura do último reactor não é visível uma influência clara na quantidade de DNF. Entre as outras variáveis estudadas nota-se uma ligeira influência, acompanhada de alguma dispersão, da razão $\frac{F_B}{F_N}$ e da composição do ácido misto, ainda que o efeito observado seja inverso ao esperado e que foi referido na Secção 5.1.1.

A Figura 5.3 revela que a quantidade de trinitrofenol formada está fortemente correlacionada com as temperaturas no primeiro e último nitradores, bem como com a composição do ácido misto à entrada. Segundo a Figura 5.3, é esperada uma contribuição positiva da temperatura do último nitrador e da percentagem mássica de ácido nítrico no ácido misto,

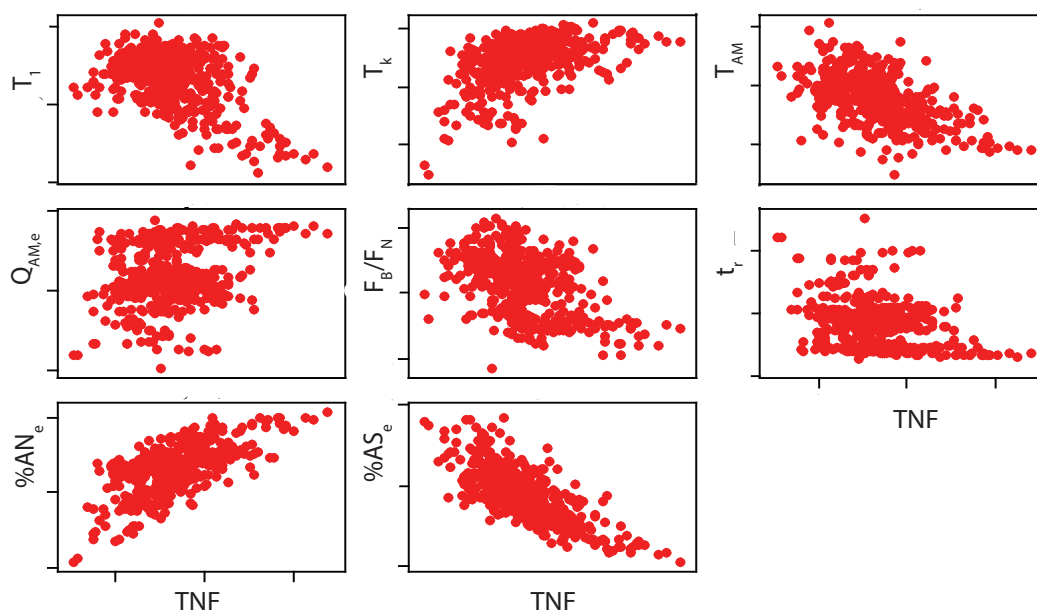


Figura 5.3: Gráficos de dispersão das possíveis variáveis regressoras em função da variável de resposta, TNF.

enquanto que a temperatura do primeiro nitrador e a percentagem mássica em ácido sulfúrico tem uma influência oposta. A relação com a temperatura (do último nitrador) e com a concentração de ácido sulfúrico é bem conhecida pelos especialistas da nitração (Hanson et al., 1976; Guenkel et al., 1996; Dummann et al., 2003), como foi discutido anteriormente na Secção 5.1.1. No caso da percentagem mássica do ácido nítrico no ácido misto, o efeito sobre a quantidade de TNF é concordante com a explicação dada na Secção 5.1.1.

Surpreendente é a relação com a temperatura do primeiro nitrador. Porém, é necessário notar que, no caso da fábrica da CUF-QI, uma maior temperatura à saída da bateria está normalmente associada a um maior regime de produção. Consequentemente, um maior regime implica um menor tempo de passagem na bateria, inclusive no primeiro nitrador onde a temperatura será inferior relativamente à temperatura a regimes mais baixos. Assim, a influência negativa da temperatura do primeiro nitrador na formação do trinitrofenol está relacionada com o regime de produção e com uma menor conversão neste nitrador. Estes resultados reflectem efeitos conjugados derivados da forte correlação entre as variáveis.

O estudo aqui efectuado serviu não só para organizar o conjunto de treino, mas também para detectar as observações inconsistentes e as variáveis que não fornecem informação adicional ao processo. Isto permite seguir para a etapa da construção dos modelos es-

tatísticos de previsão de nitrofenóis, garantindo a boa qualidade dos dados industriais a utilizar.

5.3 Métodos de regressão

A regressão linear múltipla (RLM), onde os coeficientes dos modelos são obtidos pelo método dos mínimos quadrados é, geralmente, o método eleito para efectuar regressões lineares. Segundo Montgomery et al. (2007) um modelo de regressão simples pode escrever-se da seguinte forma:

$$\begin{aligned} y_i &= \beta_0 + \beta_1 x_{i1} + \beta_2 x_{i2} + \beta_3 x_{i3} + \dots + \beta_l x_{il} + \varepsilon_i \\ &= \beta_0 + \sum_{j=1}^l \beta_j x_{ij} + \varepsilon_i, \quad i = 1, 2, \dots, n \end{aligned} \quad (5.3)$$

onde n é o número total de observações e l é o número de variáveis independentes (ou regressoras). Na forma matricial, a Equação (5.3) transforma-se em:

$$y = X\beta + \varepsilon$$

com $y = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_n \end{bmatrix}$, $X = \begin{bmatrix} 1 & x_{11} & x_{12} & \cdots & x_{1l} \\ 1 & x_{21} & x_{22} & \cdots & x_{2l} \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ 1 & x_{n1} & x_{n2} & \cdots & x_{nl} \end{bmatrix}$, $\beta = \begin{bmatrix} \beta_1 \\ \beta_2 \\ \vdots \\ \beta_p \end{bmatrix}$ e $\varepsilon = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \vdots \\ \varepsilon_n \end{bmatrix}$

onde y é o vector ($n \times 1$) das variáveis dependentes, X é a matriz ($n \times p$) das variáveis regressoras, com $p = l + 1$, β e ε são os vectores dos coeficientes de regressão e dos erros, respectivamente.

O objectivo da utilização do método dos mínimos quadrados é encontrar o vector dos coeficientes estimados, $\hat{\beta}$, que minimize a soma dos quadrados dos erros, $S(\beta)$ (Montgomery et al., 2007).

$$S(\beta) = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i^2 = \varepsilon^T \varepsilon = (y - X\beta)^T (y - X\beta)$$

O valor mínimo anula a derivada de $S(\beta)$ em ordem a β conduzindo à Equação (5.4):

$$X^T X \hat{\beta} = X^T y \Leftrightarrow \hat{\beta} = (X^T X)^{-1} X^T y \quad (5.4)$$

A igualdade apresentada na Equação (5.4) apenas é válida se a matriz $(X^T X)^{-1}$ existir, ou seja, se os regressores forem linearmente independentes.

O vector $\hat{\beta}$ permite construir o modelo de regressão a partir das variáveis regressoras, através da seguinte expressão (Montgomery et al., 2007):

$$\hat{y} = X\hat{\beta}$$

Num modelo linear a existência de dois, ou mais, regressores altamente correlacionados, que se designa por multicolinearidade, implica que uma alteração no valor de um regressor irá afectar o(s) outro(s) proporcionalmente. A presença de multicolinearidade conduz a imprecisão na determinação dos coeficientes de regressão e dificulta o cálculo da inversa da matriz $X^T X$, uma vez que os regressores não são linearmente independentes. São vários os procedimentos para ultrapassar as limitações impostas pela multicolinearidade. A primeira estratégia consiste em remover dos dados algumas das variáveis correlacionadas (Chatterjee e Hadi, 2006). No entanto, quando são utilizados dados industriais sujeitos a ciclos de controlo do processo que conduzem a variáveis inevitavelmente dependentes umas das outras, impõe-se a utilização de métodos de regressão alternativos. Chatterjee e Hadi (2006) recomendam a utilização da regressão *ridge* (RR) ou da regressão dos componentes principais (*Principal Components Regression - PCR*), que permitem obter valores dos coeficientes estimados mais rigorosos, bem como reduzir os erros de previsão. Todavia o coeficiente de determinação (R^2) será menor. Para além destes métodos Helland (1988) confirmou que a regressão PLS seria uma via alternativa para ultrapassar a multicolinearidade.

Os métodos PCR e PLS derivam da análise dos componentes principais (*Principal Component Analysis - PCA*) que transforma variáveis correlacionadas em variáveis não correlacionadas (variáveis latentes), denominadas componentes principais. A vantagem da utilização da técnica PCA advém da possibilidade de explicar grande parte da variação dos dados através da construção de vários componentes principais que, para além de reduzirem significativamente a dimensão dos dados, são independentes entre eles (Jolliffe, 2002). Na análise PCA são escolhidos os componentes principais que explicam a máxima variabilidade dos dados. Uma vez que as medidas de variabilidade são sensíveis à escala, para que as contribuições possam ser facilmente comparáveis é importante nivelar todas as observações de cada variável, o que pode ser efectuado por subtração da média e divisão pelo desvio-padrão $\left(\frac{x_i - \bar{x}}{s}\right)$. Esta normalização é conhecida como autoescalonamento e é também efectuada nos métodos de regressão a seguir expostos. As variáveis independentes passam a ser denominadas $z_{i,j}$ ou, na forma matricial, Z . Os componen-

tes principais são definidos como uma combinação linear das variáveis independentes, sendo os pesos de cada variável dados pelos coeficientes do vector próprio da matriz de variâncias-covariâncias, os *loadings* ($L_{j,c}$). Na forma matricial, cada combinação linear toma a forma:

$$T_c = ZL_c, \quad c = 1, \dots, m$$

onde c é o índice referente ao número de componentes principais, L_c é o vector ($l \times 1$) dos *loadings*, T_c é o vector ($n \times 1$) dos *scores* e $Z = [Z_1, Z_2, \dots, Z_l]$ é uma matriz ($n \times l$), em que cada Z_j é um vector ($n \times 1$). Os *scores* são obtidos por introdução dos valores das variáveis no componente principal, ou seja $t_{i,c} = z_{i,j}L_{j,c}$.

Apesar de ser uma técnica com várias vantagens sob o ponto de vista da análise de dados, esta não é utilizada na determinação de relações entre variáveis. Para isso, existem outros métodos, como o PCR e PLS, que tiram partido das vantagens da técnica PCA para construir modelos fiáveis utilizando variáveis correlacionadas. O método PCR é executado em dois passos. Inicialmente, através da técnica PCA, os regressores são transformados em variáveis latentes, ou componentes principais, para extrair a maior variação possível referente às variáveis independentes. Posteriormente, a variável de resposta é representada em função dos componentes, e a aplicação do método dos mínimos quadrados ao novo conjunto de dados conduz a uma relação linear entre os componentes principais e a variável dependente. Como os componentes principais são combinações lineares dos regressores, o método PCR dá origem a um modelo linear (Yeniay e Goktas, 2002).

Ao contrário da PCR referida acima, a regressão PLS tem também em consideração a estrutura dos dados das variáveis de resposta. O modelo obtido é modificado de modo a maximizar a covariância entre os *scores* dos $z_{i,j}$ e dos y_i , resultando assim numa relação linear entre os regressores e as variáveis de resposta.

Apesar das evidentes diferenças na construção destes dois últimos modelos baseados na técnica PCA, ambos originam previsões semelhantes. Contudo a regressão PLS tende a gerar menos componentes principais do que a técnica PCR (Helland, 1988). Outra vantagem do PLS sobre o PCR surge quando existe uma variável x com pouca variação mas fortemente correlacionada com y . O método PCR irá excluir esta variável pois apresenta pouca variação, mas o método PLS irá considerá-la importante devido à sua forte correlação com a variável de resposta (Mevik e Wehrens, 2007).

A nível industrial, onde a gama de trabalho de certas variáveis é relativamente restrita, a construção de modelos estatísticos está limitada. Por exemplo, no sistema em causa, a percentagem mássica de ácido sulfúrico no ácido misto apresenta uma gama de trabalho

reduzida, mas esta não pode deixar de ser contabilizada no modelo de previsão devido à forte influência que exerce sobre a reacção, como referido no Capítulo 2 e confirmado na Figura 5.3. Assim, o método PLS foi eleito para tratar os dados industriais, devido à necessidade de extrair o máximo de informação entre a variável de resposta e os seus regressores, independentemente do grau de variação destes últimos (Wold et al., 1984).

5.3.1 Regressão por mínimos quadrados parciais (PLS)

A regressão PLS pode ser dividida em dois métodos: PLS1 - uma variável de resposta e PLS2 - duas ou mais variáveis dependentes (Breton, 2003). Apesar de no modelo de formação do dinitrofenol e do trinitrofenol as variáveis explicativas serem as mesmas, optou-se por construir modelos individuais. Em Esbensen et al. (2002) é referido que a experiência confirma melhores modelos de previsão do método PLS1 quando comparado com o PLS2. O autor justifica com as vantagens na decomposição da matriz Z nos componentes principais que é efectuada em relação a apenas uma variável de resposta, ao contrário do que acontece no método PLS2. Ao efectuar a decomposição da matriz Z tendo em consideração todas as variáveis em simultâneo, o efeito das variáveis regressoras é atenuado. Assim, foi seleccionado o método PLS1 para a construção dos modelos estatísticos de previsão de formação de nitrofenóis, com modelos distintos para o DNF e para o TNF.

Resumidamente, o método PLS1 decompõe o conjunto de dados das variáveis independentes autoescaladas em componentes principais através da técnica PCA, de acordo com (Helland, 1988):

$$Z = T_1L_1^T + T_2L_2^T + T_3L_3^T + \dots + T_mL_m^T + E_m \quad (5.5)$$

em que E_m é a matriz ($n \times l$) dos resíduos. O vector y entra na estrutura dos dados, por decomposição nos componentes principais:

$$y = T_1q_1 + T_2q_2 + T_3q_3 + \dots + T_mq_m + F_m \quad (5.6)$$

onde F_m é o vector ($n \times 1$) dos resíduos, q_c são escalares análogos aos *loadings* do vector y e os vectores T_c são os da Equação (5.5). Porém, nesta etapa ainda não há uma boa relação entre a matriz Z e o vector y , uma vez que os valores de T_c foram determinados tendo apenas em consideração o conjunto das variáveis independentes. Para determinar os novos valores de T_c e L_c que descrevem uma boa relação entre Z e y é necessário recorrer a algoritmos, que se encontram descritos em Geladi e Kowalski (1986) e Helland (1988).

Nesta secção apresentou-se sucintamente a teoria da regressão *PLS*. A decomposição dos dados em *loadings* e *scores*, assim como a relação entre as variáveis independentes e dependentes são efectuadas automaticamente pelo *software* de estatística usado, *Minitab 16*, e analisadas para garantir que o modelo obtido é o mais adequado. O desenvolvimento de modelos empíricos através da regressão *PLS* segue a seguinte sequência:

- **Preparação e tratamento dos dados** - Eliminação de pontos incongruentes e com variáveis em falta. Estudo preliminar da influência das variáveis independentes. A preparação e tratamento dos dados industriais para este estudo foi efectuada na Secção 5.2.
- **Seleção do número de componentes principais** - O número de componentes principais óptimo é aquele que traduz a maior variabilidade dos dados em estudo sem perda de informação importante para o sistema. Por norma, o *software* dá indicação de um número óptimo, mas este terá de ser avaliado pelo utilizador.
- **Análise de variância** - Encontrado o número óptimo de componentes principais é possível obter as expressões matemáticas que descrevem as variáveis de resposta em função das variáveis independentes. A significância estatística do modelo encontrado é avaliada através da análise da tabela ANOVA.
- **Detecção e eliminação de outliers** - O estudo dos resíduos normalizados é muito útil para detectar valores extremos ou observações que não se enquadrem na estrutura de dados. Mais adiante serão referidos os vários parâmetros que permitem detectar estes *outliers*. A sua existência e eliminação obrigará a reiniciar o procedimento descrito a partir do segundo ponto.
- **Confirmação da adequação do modelo** - A confirmação da adequação do modelo consiste em garantir que o modelo é estável e que os pressupostos enumerados anteriormente são válidos. Essa avaliação é feita através da análise dos resíduos normalizados.

Os pontos listados acima serão discutidos em maior detalhe, em seguida:

Seleção do número de componentes principais

São várias as estratégias que auxiliam na decisão sobre o número de componentes principais a utilizar.

Quando o objectivo da construção do modelo estatístico é a previsão de resultados futuros recorre-se à validação cruzada para determinar o número de componentes principais

óptimo (Brereton, 2003). A validação cruzada divide aleatoriamente o conjunto de dados num subconjunto de treino e de teste, estima os coeficientes do modelo para o subconjunto de treino e valida-o usando o subconjunto de teste. Segundo Esbensen et al. (2002), esta divisão dos dados pode ser efectuada de duas formas, ao critério do utilizador:

- *k-fold cross validation* ou *segmented cross validation*: o conjunto de dados é dividido em k subgrupos. Um destes subgrupos é utilizado como o subconjunto de teste enquanto os restantes $k - 1$ são utilizados como subconjuntos de treino. Este procedimento é repetido até que todos os k subgrupos tenham sido utilizados como subconjunto de teste.
- *Leave-one-out*: Igual à técnica anterior, sendo o número de subgrupos igual ao número de observações, $k = n$.

Neste trabalho, utilizou-se a validação cruzada *leave-one-out*, apesar de esta ser normalmente seleccionada quando o conjunto de dados é pequeno. A principal desvantagem desta técnica em relação à validação cruzada *k-fold* é o tempo de validação, que não é um critério impeditivo neste caso em específico.

A validação cruzada calcula o parâmetro PRESS (*Predicted Residual Sums of Squares*) que determina a capacidade de previsão do modelo através do somatório dos quadrados dos resíduos de previsão:

$$PRESS = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_{(i)})^2 \quad (5.7)$$

onde $\hat{y}_{(i)}$ é o valor estimado por validação-cruzada para a observação i . O coeficiente de determinação de previsão, R_{prev}^2 , é calculado com base no valor de PRESS:

$$R_{prev}^2 = 1 - \frac{PRESS}{SQ_T} = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_{(i)})^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad (5.8)$$

O modelo é escolhido com o auxílio de um gráfico de valores de PRESS, ou R_{prev}^2 , em função do número de componentes do modelo, sendo de seleccionar o modelo que apresente o valor mais baixo de PRESS (ou R_{prev}^2 mais elevado) (Geladi e Kowalski, 1986).

Análise de Variância

A análise de variância avalia se, existindo relação entre as variáveis dependentes e independentes, esta se deve ao acaso ou pode ser explicada estatisticamente. Com o auxílio

de um teste de hipóteses, são determinados os parâmetros estatísticos que analisam a veracidade da hipótese nula (H_0), definida, neste caso, tal que $\beta_j = 0$. Para rejeitar H_0 é necessário que seja verificada a desigualdade (5.9), onde o valor-f (F_0) deverá ser maior que o valor-f crítico (F_{crit}) tabelado para o nível de confiança exigido, $\alpha = 0,05$, e tendo em conta os graus de liberdade do modelo em estudo:

$$F_0 > F_{crit}(\alpha, l, n - GL - 1) \quad (5.9)$$

Na Equação (5.9), GL é o número de graus de liberdade da regressão e n é o número de observações utilizadas na construção do modelo. O F_0 é determinado tendo em consideração a Equação (5.10).

$$F_0 = \frac{\frac{SQ_R}{GL}}{\frac{SQ_{Res}}{(n - GL - 1)}} = \frac{MQ_R}{MQ_{Res}} \quad (5.10)$$

onde SQ_R é o somatório dos quadrados da regressão, SQ_{Res} é o somatório dos quadrados dos resíduos, MQ_R e MQ_{Res} são as médias dos quadrados de regressão e dos resíduos, respectivamente. O somatório dos quadrados total (SQ_T) é igual à soma de SQ_R com SQ_{Res} e são calculados através das Equações (5.11).

$$SQ_T = (y_i - \bar{y})^2 \quad (5.11a)$$

$$SQ_R = (\hat{y}_i - \bar{y})^2 \quad (5.11b)$$

$$SQ_{Res} = (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (5.11c)$$

A análise de variância permite ainda determinar outro parâmetro: o valor-p. Este parâmetro é uma medida da probabilidade de a hipótese nula ser verdadeira, sendo a significância do modelo tanto maior quanto mais baixo for o valor-p. Na prática, o modelo é considerado estatisticamente significativo se o valor-p for inferior ao grau de confiança estabelecido, sendo esta uma condição necessária para a rejeição da hipótese nula.

Detecção e eliminação de *outliers*

As observações *outliers* são caracterizadas como valores extremos que podem influenciar a análise e interpretação dos resultados (Montgomery et al., 2007). Existem três parâmetros estatísticos para a sua identificação: *leverages*, distância de *Cook* e o *DFITS* (Chatterjee e Hadi, 2006). Os *leverages* são uma medida da distância entre o valor de cada observação e a média de todas as observações, para cada variável. São consideradas *outliers* as observações com *leverage* superior a $\frac{2m}{n}$, sendo m o número de componentes

principais. A distância de *Cook* (D_i) determina o impacto de cada observação nos coeficientes de regressão obtidos com e sem a observação i (Chatterjee e Hadi, 2006). O parâmetro *DFITS*, muito semelhante à distância de *Cook*, mede a diferença normalizada entre o valor da observação i estimada pelo modelo quando esta observação faz parte do conjunto de treino e quando é ignorada (Chatterjee e Hadi, 2006). Neste estudo, a detecção de *outliers* será efectuada pela análise dos resíduos normalizados e pelos valores de *leverages*.

No conjunto de treino resultante da análise exploratória descrita na Secção 5.2, ainda foram detectadas observações com elevado valor de *leverage*. Estes foram determinados pelo *software Minitab 16*, segundo a Equação (5.12), onde são utilizados apenas os elementos da diagonal da matriz $T (T^T T)^{-1} T^T$.

$$h_{ii} = \left(T (T^T T)^{-1} T^T \right)_{ii} + \frac{1}{n} \quad (5.12)$$

onde $T = [T_1, T_2, \dots, T_m]$ é uma matriz ($n \times m$) correspondente os *scores* de Z .

A análise dos resíduos normalizados é também muito utilizada e estes correspondem aos resíduos *studentized*, calculados segundo a Equação (5.13).

$$r_i = \frac{e_i}{\sqrt{MQ_{Res} (1 - h_{ii})}} \quad (5.13)$$

onde $e_i = y_i - \hat{y}_i$ e h_{ii} são os valores de *leverages*. Estes resíduos possuem média igual a zero e variância praticamente unitária. Normalmente, consideram-se *outliers* os resíduos normalizados com valores fora do intervalo ± 2 (Chatterjee e Hadi, 2006). Para além disso, uma análise detalhada da estrutura dos resíduos permite avaliar a estabilidade do modelo construído.

Confirmação da adequação do modelo

Um modelo adequado é um modelo estável que não dá origem a conclusões completamente diferentes quando são utilizadas amostras diferentes (Montgomery et al., 2007). Para tal, devem ser válidos os pressupostos seguintes:

1. *A relação entre a resposta y e cada um dos regressores deve ser linear* - Confirmação em gráficos de resíduos normalizados em função de cada uma das variáveis. A dispersão deve ser aleatória numa banda horizontal com centro no ponto zero.
2. *A média do termo do erro deve ser zero e ter variância constante* - A primeira

parte deste pressuposto é confirmado através de gráficos dos resíduos em função da variável de resposta, que também devem apresentar dispersão aleatória numa banda horizontal com centro no ponto zero. A variância constante é assegurada por uma distribuição aleatória dos resíduos em torno do ponto zero quando colocados por ordem cronológica.

3. *Os erros devem apresentar uma distribuição normal e não devem ser correlacionados* - A distribuição normal dos resíduos pode ser confirmada através da construção do histograma. O gráfico de probabilidade normal também comprova este tipo de distribuição se os resíduos normalizados em função da percentagem cumulativa coincidirem com a recta esperada para uma distribuição normal. Por outro lado, a correlação entre os resíduos é verificada num gráfico dos resíduos ordenado cronologicamente.

A detecção dos *outliers* e a análise dos resíduos normalizados são as últimas etapas da construção dos modelos estatísticos. Uma vez confirmada a adequação do modelo e a inexistência de valores extremos, a construção do modelo é dada como terminada. Como se verá adiante (Secção 5.4.2) segue-se uma etapa de validação, preferencialmente com um conjunto de dados diferente do utilizado durante a construção.

5.4 Modelos estatísticos com dados da fábrica

5.4.1 Construção dos modelos estatísticos

A análise exploratória de dados efectuada na Secção 5.2 reduziu os candidatos a regressores dos modelos estatísticos às variáveis na Tabela 5.2.

Modelo de previsão para o dinitrofenol

Aplicando a regressão pelo método PLS1 ao conjunto de treino, referente ao ano de 2011, a análise dos *leverages* e dos resíduos normalizados reduziu o conjunto de dados a 470 observações, por eliminação de *outliers*. Com este conjunto de dados, o *software Minitab 16* seleccionou, por validação cruzada *leave-one-out*, oito componentes principais para um modelo que apresenta maior valor de R^2_{prev} e explica 39,6 % da variação dos dados (R^2). A Figura 5.4 ilustra a evolução dos coeficientes de determinação e de determinação de previsão do modelo (R^2 e R^2_{prev} , respectivamente) em função do número crescente de componentes principais considerados.

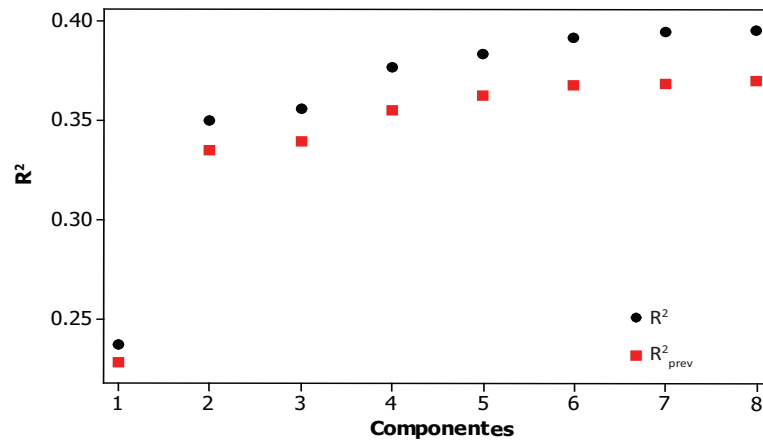


Figura 5.4: Seleção do número ótimo de componentes principais do modelo de previsão do DNF.

Na Figura 5.4 é visível que a variação dos parâmetros R^2 e R^2_{prev} é desprezável a partir do sexto componente, tendo sido escolhido o modelo com seis componentes, que explica 39,1 % dos dados, com uma capacidade preditiva de 36,7 %. A pouca variabilidade das condições de entrada do processo, típica nas instalações fabris, bem como o reduzido número de variáveis fortemente correlacionadas com a quantidade de DNF (Figura 5.2) pode explicar estes baixos valores de coeficiente de determinação. A análise de variância do modelo de previsão teve por base um teste de hipóteses, recorrendo ao programa *Minitab 16*, sendo os resultados apresentados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3: Análise de variância do modelo de previsão do DNF.

	<i>GL</i>	<i>SQ</i>	s^2	F_0	Valor-p
Regressão (R)	8	45,1	5,6	37,7	$\leq 0,001$
Resíduos (Res)	461	69,0	0,1		
Total (T)	469	114,1			

O F_{crit} tabelado para as condições em estudo ($F_{crit} \approx 1,93$) é muito inferior ao F_0 obtido pela análise de variância (Tabela 5.3), confirmando a rejeição da hipótese nula. Adicionalmente, a Tabela 5.3 mostra um valor-p inferior a 0,001, que justifica a rejeição da hipótese nula, confirmando a significância estatística do modelo em estudo.

O modelo de seis componentes obtido para a previsão da formação de DNF recorrendo ao conjunto de treino relativo ao ano de 2011 é válido para a etapa de nitrção nas condições de operação do processo apresentadas no Apêndice C.1. Na Equação (5.14), os coeficientes do modelo são normalizados uma vez que as variáveis foram autoescaladas (representadas com *). A análise da magnitude dos coeficientes permite concluir que a temperatura do primeiro nitrador, bem como a do nitrador k são as variáveis que mais

influenciam a formação de DNF.

$$DNF^* = 0,96T_1^* - 0,50T_k^* - 0,14T_{AM}^* + 0,18Q_{AM,e}^* + 0,08\frac{F_B^*}{F_N} + 0,14t_r^* + 0,32\%AN_e^* - 0,29\%AS_e^* \quad (5.14)$$

A Equação (5.14) mostra que existe uma relação directa entre a temperatura do primeiro nitrador e a formação de dinitrofenol, que está de acordo com o esperado e justificado nas Secções 5.1.1 e 5.2. Porém, a regressão indica que a temperatura do último nitrador é a segunda variável com maior peso, apesar de não se verificar uma forte relação entre esta e a quantidade de dinitrofenol na Figura 5.2. Como se constatou na Secção 5.2, as temperaturas do primeiro e último nitradores têm impactos inversos na formação de cada NF. Uma maior temperatura no último nitrador está associada a regimes de produção elevados que, por sua vez, originam menores temperaturas no primeiro nitrador devido ao aumento do caudal total de alimentação e, conseqüentemente, menores extensões da reacção (Secção 5.2.2). Uma vez que a formação de DNF aumenta com o aumento de temperatura, torna-se evidente a influência da temperatura do primeiro nitrador neste subproduto.

A contribuição da composição do ácido misto é clara. Urbanski (1964) indica que a força do ácido sulfúrico tem um grande impacto na dissociação do ácido nítrico em iões nitrónio explicando a relação inversa entre a concentração do ácido sulfúrico, $\%AS_e^*$, e a formação de dinitrofenol. A influência da concentração de ácido nítrico, $\%AN_e^*$, pode estar relacionada com o aumento da solubilidade do ácido nítrico na fase orgânica (Schiefferle et al., 1976a). Segundo Guenkel et al. (1996), a reacção principal ocorre no filme da fase aquosa enquanto a reacção de formação do fenol se dá na fase orgânica, justificando a influência positiva de uma maior concentração de ácido nítrico na formação do DNF.

Por outro lado, não há uma explicação para a relação positiva encontrada entre a razão molar de caudais de alimentação e o DNF, que reflecte a tendência observada na Figura 5.2 e que contradiz a teoria apresentada por Guenkel et al. (1996) (Secção 5.1.1).

Um modelo com elevado poder preditivo deveria apresentar uma relação linear entre os valores experimentais e os estimados pelo modelo, com declive próximo da unidade, o que não se regista na Figura 5.5a. A inexistência de uma relação linear entre os valores estimados e os experimentais confirma uma baixa capacidade de previsão do modelo para o DNF, já evidenciada pelo baixo valor de R_{prev}^2 .

Na Figura 5.5a não se registam grandes diferenças entre os valores obtidos pelo modelo e por validação-cruzada, que indicariam observações *outliers*, podendo-se concluir que não há dados com forte influência sobre o modelo para o DNF.

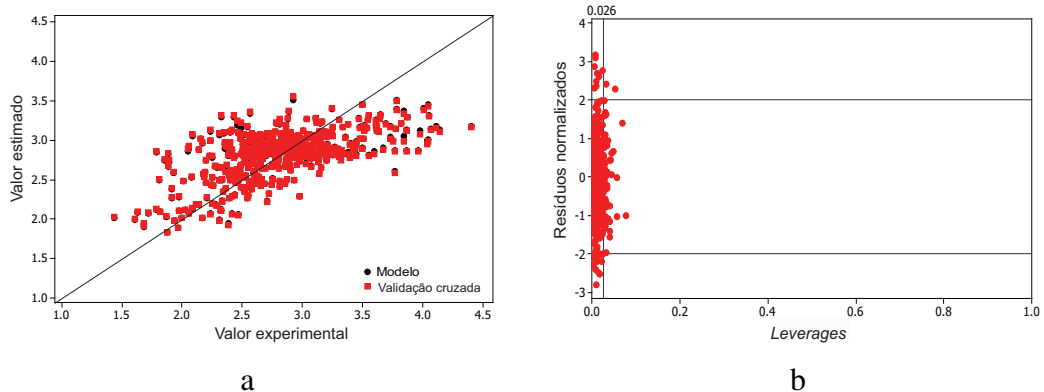


Figura 5.5: a - Valores estimados em função dos valores experimentais; b - Identificação de observações *outliers* e com elevado *leverage*, para o modelo de previsão do DNF.

A Figura 5.5b ilustra a relação entre os *leverages* e os resíduos normalizados, onde está representado o valor de *leverage* a partir do qual as observações são consideradas *outliers* ($leverage > \frac{2m}{n} = 0,026$). Apesar de se observarem alguns pontos fora da região delimitada ($leverages > 0,026$ e resíduos normalizados com valores fora do intervalo ± 2) o seu valor não é suficientemente elevado para considerar que estes possuem uma forte influência sobre o modelo. A ausência de justificção a nível processual impediu a remoção destas observações e a construção do modelo estatístico irá prosseguir sem que estes sejam excluídos.

Os gráficos dos resíduos normalizados em função de cada um dos regressores são apresentados na Figura C.1 em apêndice e mostram não existir padrão óbvio entre os resíduos e qualquer um dos regressores, comprovando assim a boa adequação do modelo sem necessidade de recorrer à transformação das variáveis.

O segundo pressuposto que dita que a média do termo dos resíduos deve ser zero e variância constante pode ser verificado na Figura 5.6. Na Figura 5.6b o gráfico de resíduos em função dos valores estimados confirma um padrão aleatório como desejável. A representação dos resíduos em função da ordem das observações, Figura 5.6d, comprova não se registar uma alteração da variância ao longo do tempo, uma vez que os dados estão ordenados cronologicamente.

Por fim, a distribuição normal dos resíduos é confirmada se estes apresentarem uma relação linear quando construídos em função da curva cumulativa da distribuição normal e o histograma dos resíduos exibir uma distribuição próxima da distribuição normal, semelhante ao que é visível nas Figuras 5.6a e 5.6c.

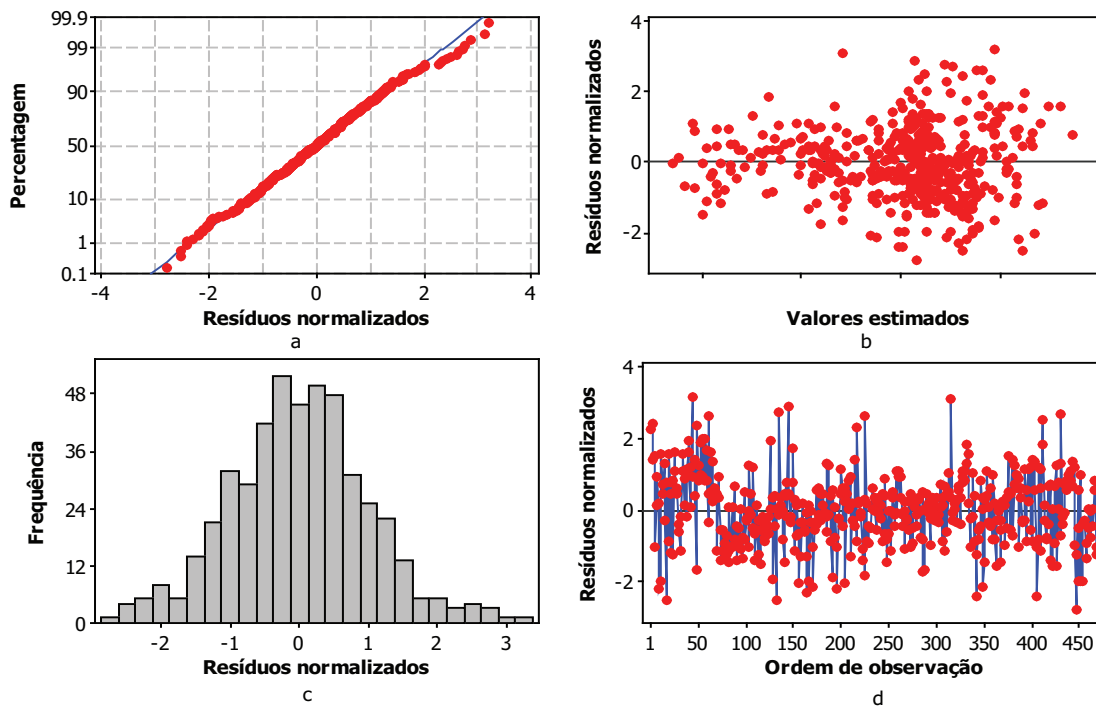


Figura 5.6: Análise dos resíduos normalizados obtidos na construção do modelo de previsão de formação do DNF.

Modelo de previsão para o trinitrofenol

O procedimento seguido na construção do modelo de previsão do TNF foi semelhante ao do modelo do DNF. A análise das observações permitiu concluir não haver justificação para a remoção de dados do conjunto de treino, apresentado na Secção 5.2, e este deu origem a um modelo de oito componentes, seleccionado automaticamente pelo *software* de estatística *Minitab 16* (Figura 5.7). A Figura 5.7 mostra que a partir do sexto componente não há alteração significativa dos parâmetros R^2 e R^2_{prev} , pelo que foi este o número de componentes seleccionado. Este modelo explica 67,3 % da variação dos dados e possui uma capacidade explicativa de 66,0 %.

A expressão matemática que define o modelo de previsão de formação de TNF é apresentada na Equação (5.15), onde as variáveis estão autoescaloadas.

$$TNF^* = -0,76T_1^* + 0,75T_k^* + 0,24T_{AM}^* - 0,49Q_{AM,e}^* - 0,07\frac{F_B^*}{F_N} + 0,16t_r^* - 0,01\%AN_e^* - 0,32\%AS_e^* \quad (5.15)$$

As temperaturas do primeiro e último nitradores são também as variáveis com maior influência na formação do trinitrofenol, mas aqui com uma relação inversa à obtida no

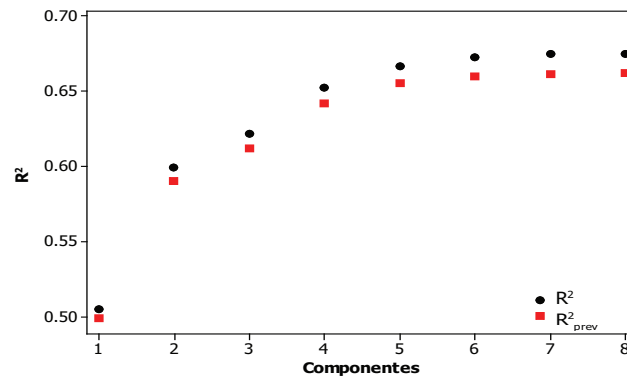


Figura 5.7: Seleção do número ótimo de componentes principais do modelo de previsão do TNF.

modelo do DNF e inversa entre si. Para além da temperatura, a variável que mais influência tem na formação do TNF é o caudal de ácido misto. O efeito desta variável ainda não tinha sido abordado, contudo é possível verificar que a quantidade de subproduto formada é tanto menor quanto maior for o caudal de ácido misto. Uma das explicações pode ser o tempo de passagem que diminui com o aumento do caudal e, conseqüentemente, o tempo de contacto entre fases é menor dificultando a formação do TNF por nitratação do DNF. Para além disso, o aumento do caudal do ácido misto promove uma diminuição da temperatura ao longo da bateria, que favorece a diminuição da formação deste subproduto. O sinal do coeficiente de regressão referente ao tempo de passagem é positivo, corroborando esta afirmação. Por fim, verifica-se que a influência da percentagem mássica de ácido sulfúrico é concordante com o esperado, uma vez que um aumento desta variável origina uma diminuição da quantidade de TNF. Não é demais relembrar que a análise individual dos dados pode dar origem a erros de interpretação uma vez que existem efeitos conjugados derivados da forte correlação entre as variáveis.

A significância estatística deste modelo (Tabela 5.4) é confirmada pelo baixo valor-p obtido e pelo elevado F_0 , quando comparado com o valor-f crítico tabelado ($F_{crit} \approx 1,93$) para o conjunto de dados utilizado.

Tabela 5.4: Análise de variância do modelo de previsão da formação de TNF.

	GL	SQ	s^2	F_0	Valor-p
Regressão (R)	8	66,6	8,3	121,4	$\leq 0,001$
Resíduos (Res)	467	32,0	0,07		
Total (T)	475	98,6			

A representação das observações estimadas em função das observações experimentais encontra-se na Figura 5.8a. A relação quase linear entre os valores estimados e experi-

mentais confirma o bom desempenho do modelo de previsão do TNF. Como já foi referido na construção do modelo para o dinitrofenol, a Figura 5.8a auxilia também na detecção de observações com valores extremos, que neste caso não é significativa. Porém, a Figura 5.8b evidencia algumas observações com valor de *leverage* superior a $\frac{2m}{n}$ ($= 0,025$) e alguns *outliers* com resíduos normalizados dentro do intervalo ± 2 . Estas observações irregulares não foram rejeitadas do modelo por ausência de motivos válidos para proceder à sua eliminação. Assim, a análise da adequação do modelo prosseguirá com a confirmação de que todas as hipóteses assumidas não foram violadas durante a regressão linear.

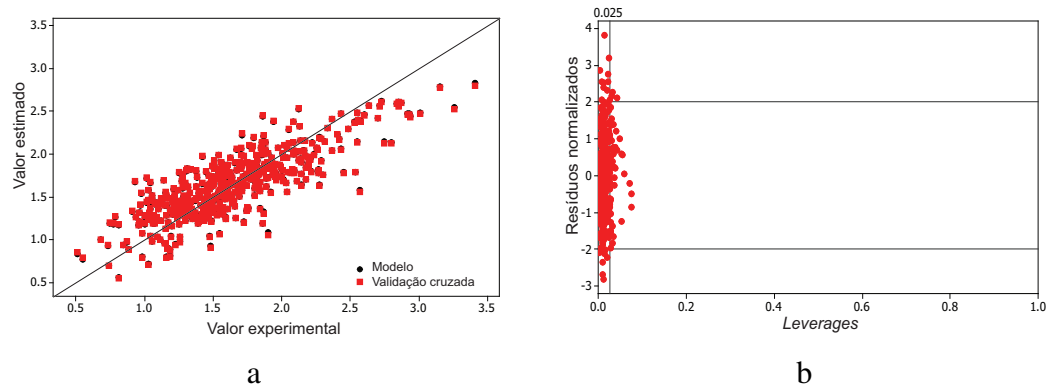


Figura 5.8: a - Valores estimados em função dos valores experimentais; b - Identificação de observações *outliers* e com elevado *leverage*, para o modelo de previsão do TNF.

Na Figura 5.9 apresenta-se o estudo dos resíduos normalizados. A sua representação em função da curva cumulativa da distribuição normal (Figura 5.9a), bem como o histograma (Figura 5.9c) confirmam uma distribuição normal. Os outros dois gráficos mostram que os resíduos estão bem distribuídos numa banda horizontal. Para além disso, a Figura 5.9d confirma a inexistência de correlação entre os resíduos e variância constante ao longo do tempo, como foi imposto nas hipóteses apresentadas na Secção 5.3.

A distribuição aleatória apresentada nos gráficos da Figura C.2, em apêndice, onde são representados os resíduos normalizados em função dos diferentes regressores, declina a necessidade de transformar as variáveis.

O estudo efectuado nesta secção mostra um bom desempenho do modelo de previsão da formação de TNF e uma capacidade preditiva razoável do modelo do DNF. Apesar disso, é de extrema importância proceder à validação destes dois modelos de forma a confirmar a sua capacidade preditiva quando utilizados na previsão de dados futuros.

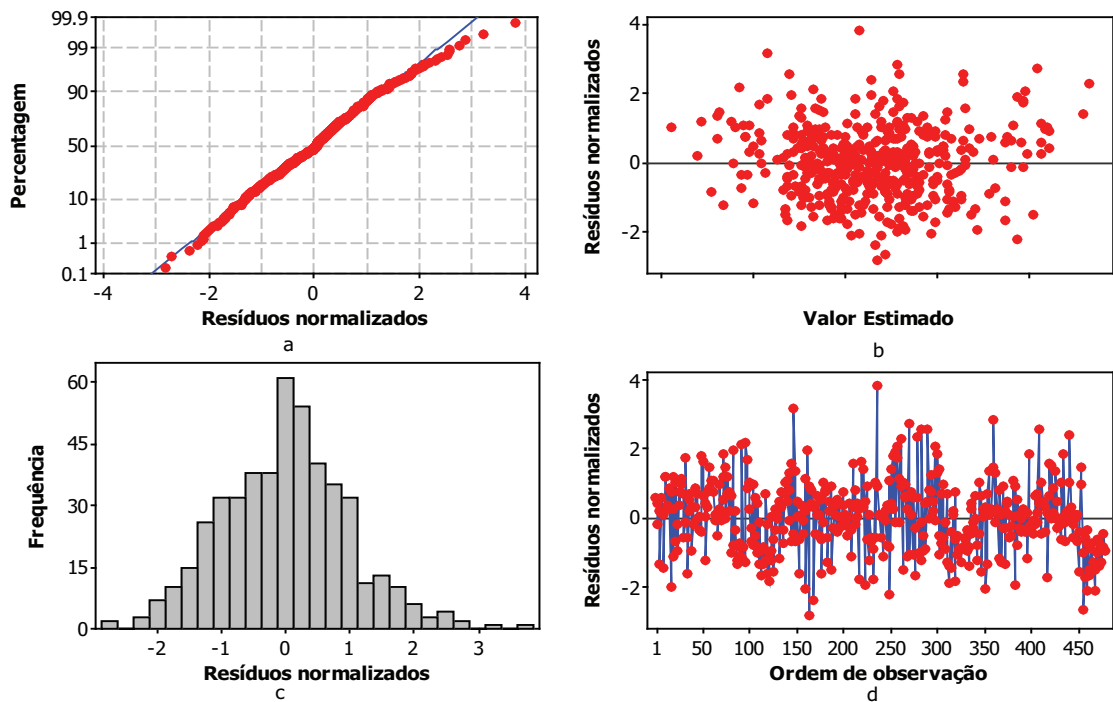


Figura 5.9: Análise dos resíduos normalizados obtidos na construção do modelo de previsão de formação do TNF.

5.4.2 Validação dos modelos estatísticos

A validação destes modelos pode seguir uma de duas estratégias:

- **Validação cruzada:** Usualmente empregue quando o conjunto de dados disponível é pequeno.
- **Validação externa:** Normalmente aplicada após a construção do modelo, utiliza um grupo de dados diferente do conjunto de treino, o denominado conjunto de teste. Este conjunto de teste é representativo de observações futuras.

A grande quantidade de dados industriais disponível permitiu a aplicação da validação externa usando no conjunto de teste os dados industriais referentes a 2012, com valores contidos na gama do modelo construído. Este é, segundo Esbensen et al. (2002), o melhor método de validação.

Na validação externa são calculados parâmetros de qualidade de previsão, como a raiz quadrada do erro padrão médio de previsão (*Root Mean Squared Error of Prediction* -

RMSEP) através da Equação (5.16) ou Equação (5.17) (Esbensen et al., 2002).

$$RMSEP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i)^2}{n}} \quad (5.16)$$

$$RMSEP^2 \approx SEP^2 + Bias^2 \quad (5.17)$$

Na Equação (5.17) são introduzidos mais dois parâmetros de qualidade: o erro padrão de previsão (*Standard Error of Prediction - SEP*), e o erro sistemático, *Bias*. Este último, Equação (5.18), é normalmente utilizado para medir a exactidão do modelo de previsão (Esbensen et al., 2002).

$$Bias = \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i)}{n} \quad (5.18)$$

O parâmetro *SEP* dá indicação sobre a precisão dos resultados, corrigidos com o *Bias* (Equação 5.19).

$$SEP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i - Bias)^2}{n - 1}} \quad (5.19)$$

Seria de esperar que o valor de *Bias* fosse igual a zero e, conseqüentemente, $RMSEP \approx SEP$. A escolha de um conjunto de teste não representativo do sistema é a principal causa para um elevado valor de *Bias*, enquanto um elevado valor de *RMSEP* poderá indicar a existência de um problema com o modelo construído ou que, à semelhança do *Bias*, o conjunto de teste não terá sido bem escolhido. O parâmetro *RMSEP* normalizado, *NRMSEP* (Equação (5.20)), possibilita a comparação da capacidade de previsão entre diferentes modelos, independentemente do número de componentes principais utilizados.

$$NRMSEP = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i)^2}{n}}}{\max(y_i) - \min(y_i)} \quad (5.20)$$

Na Tabela 5.5 são apresentados os valores destes parâmetros para ambos os modelos de previsão construídos, onde se evidencia o valor superior de *RMSEP* e de *NRMSEP* do modelo do dinitrofenol face ao do trinitrofenol, ou seja, o modelo do TNF exhibe um melhor desempenho na previsão da formação deste subproduto.

Para o modelo do DNF, o valor absoluto de *Bias* é elevado, estando muito longe do valor de zero pretendido, o que poderia ser explicado pela utilização de um conjunto de teste não representativo do conjunto de treino. Contudo, os dados do conjunto de teste foram recolhidos de forma semelhante ao conjunto de treino e com os mesmos instrumentos de

Tabela 5.5: Parâmetros de qualidade de previsão.

	NRMSEP	RMSEP	SEP	<i>Bias</i>
DNF	9,49	0,15	0,11	0,10
TNF	7,07	0,09	0,09	-0,01

medição, sem alterações processuais ou analíticas que possam justificar o enviesamento encontrado. Na Figura 5.10 comparam-se os valores experimentais do conjunto de teste com os valores estimados por ambos os modelos construídos na Secção 5.4.1. As rectas a tracejado representam os erros do sistema de medição para ambos os compostos, obtidos pelos estudos de reprodutibilidade e repetibilidade (R&R) efectuados ao laboratório de análises e apresentados no Apêndice A.

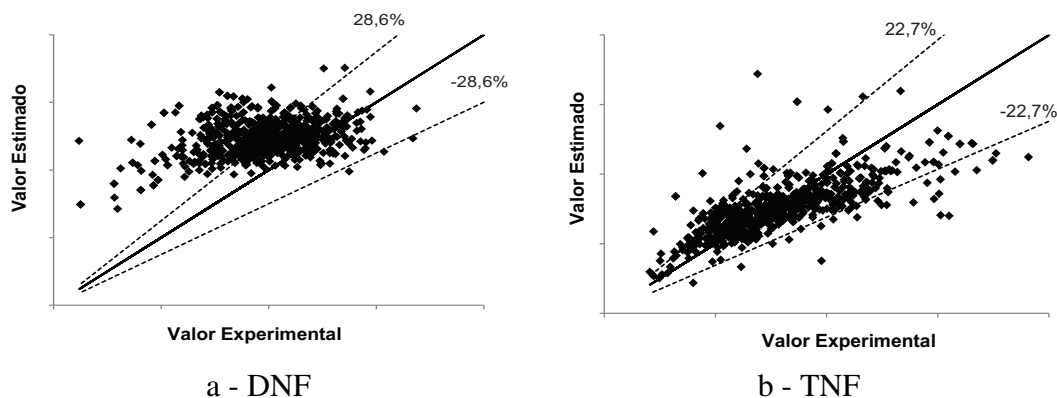


Figura 5.10: Valores estimados em função dos valores experimentais para os modelos de previsão dos dois subprodutos.

É visível na Figura 5.10, uma fraca previsão da formação de DNF, uma vez que a relação entre os valores estimados e experimentais é praticamente horizontal. Pelo contrário, o modelo de previsão do TNF apresenta uma boa capacidade preditiva.

5.4.3 Análise de sensibilidade

Na instalação industrial é possível alterar alguns dos parâmetros de operação, dentro dos limites de produção, para atingir uma redução da extensão das reacções secundárias. Tirando partido dos modelos estatísticos obtidos, avaliam-se as repercussões de variações de $\pm 10\%$ nas variáveis do processo sobre a quantidade de subprodutos. O estudo foi realizado para cada uma das variáveis de modo individual. Nas figuras as quantidades de subprodutos previstas pelos modelos estatísticos estão normalizadas e a gama de validade do modelo para cada variável é indicada através das linhas verticais. De realçar que os resultados apresentados são apenas indicativos do efeito individual de cada variável na

formação dos subprodutos, uma vez que na instalação fabril não há graus de liberdade que permitam manipular as variáveis de forma independente.

Temperatura da etapa de reacção

A temperatura no primeiro e último nitradores apresentam um grande impacto nas quantidades de dinitrofenol e trinitrofenol formadas, de acordo com os modelos e como ilustrado nas Figuras 5.11a e 5.11b.

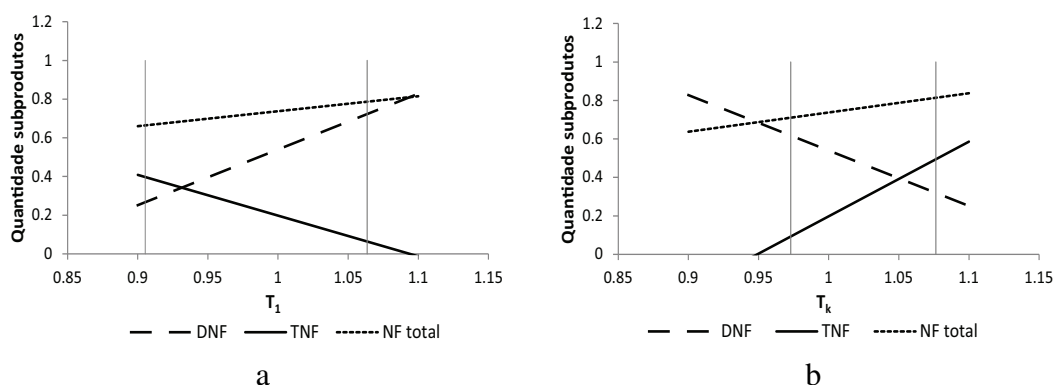


Figura 5.11: Sensibilidade da quantidade de dinitrofenol, trinitrofenol e total de NF formada à variação de: a) temperatura no primeiro nitrador e b) temperatura no último nitrador.

Uma análise da quantidade total de nitrofenóis mostra um aumento pouco acentuado com o aumento da temperatura ao longo da bateria. A influência da temperatura é atenuada quando os nitrofenóis são analisados globalmente uma vez que a contribuição destas variáveis para a produção de DNF e TNF é diferente e contrária em cada um dos nitradores. O impacto associado ao aumento da temperatura na formação dos nitrofenóis referido na Secção 5.1.1 é comprovado. É também visível nestas figuras que variações de $\pm 10\%$ no valor nominal excedem a gama de validade do modelo. É de sublinhar que valores fora da gama de validade podem dar origem a previsões incorrectas.

Temperatura e caudal de alimentação de ácido misto

Há vários factores que influenciam a temperatura de alimentação do ácido misto. O calor de mistura dos ácido sulfúrico e nítrico contribui significativamente para a temperatura da solução resultante, bem como a temperatura inicial dos dois ácidos. De salientar que a temperatura do ácido sulfúrico depende das condições operatórias dos SACs e, consequentemente, da sua concentração.

Na Figura 5.12a verifica-se que um aumento da temperatura do ácido misto provoca um aumento na quantidade total de nitrofenóis o que pode ser explicado pela influência directa da temperatura do ácido misto sobre a temperatura no primeiro nitrador. Na fábrica, não existem permutadores de calor que permitam manipular a temperatura do ácido misto.

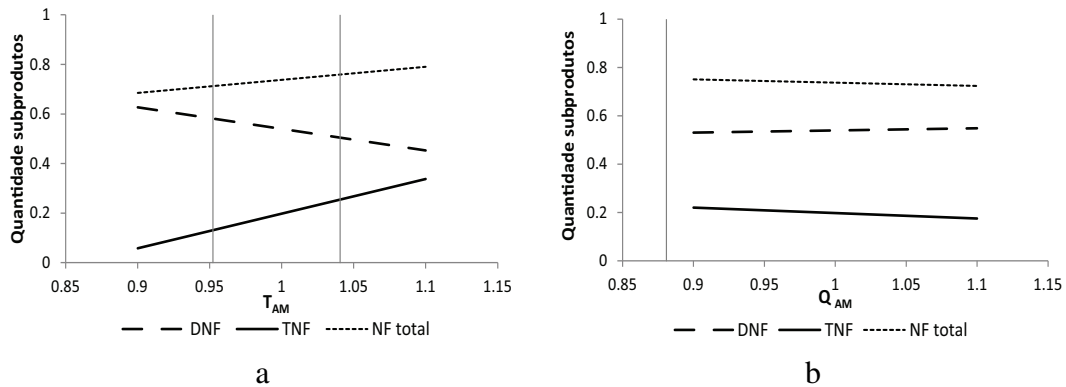


Figura 5.12: Sensibilidade da quantidade de dinitrofenol, trinitrofenol e total de NF formada à variação de: a) temperatura do ácido misto, b) caudal volumétrico de ácido misto.

O caudal volumétrico de ácido misto está directamente relacionado com o tempo de passagem e com as temperaturas verificadas ao longo da bateria. A Figura 5.12b revela um fraco impacto desta variável, mostrando que uma variação de $\pm 10\%$ no caudal de ácido misto não provoca alterações significativas na formação dos nitrofenóis. No entanto, era de esperar uma influência negativa acentuada desta variável na quantidade de nitrofenóis formada, uma vez que o aumento do caudal de ácido misto reduz o tempo de passagem e a temperatura em todos os reactores, diminuindo consequentemente a formação de NF.

Neste estudo as restantes variáveis são mantidas constantes, o que na fábrica não acontece pois não é possível manipular todas as variáveis de um modo independente. Assim, confirma-se que a análise dos resultados deste estudo de sensibilidade deve ser cuidadosa.

Composição do ácido misto de alimentação

As Figuras 5.13a e 5.13b apresentam o impacto da alteração da composição do ácido misto de alimentação na quantidade de dinitrofenol e trinitrofenol. O aumento da percentagem mássica de ácido nítrico num intervalo de $\pm 10\%$, provoca um ligeiro aumento na quantidade de nitrofenóis formada (Figura 5.13a). Este aumento está associado a uma maior quantidade de ácido nítrico disponível, que se transfere para a fase orgânica promovendo a reacção de formação do fenol. Ao contrário, variações de $\pm 10\%$ na percentagem

mássica do ácido sulfúrico na corrente de ácido misto podem resultar em alterações significativas na formação dos subprodutos fenólicos (Figura 5.13b). Este resultado está de acordo com a informação na Secção 5.1.1, sobre a clara tendência para aumentar a força do ácido sulfúrico, para que aumente a dissociação do ácido nítrico reduzindo a quantidade de subprodutos formada. Na Figura 5.13b observa-se que o modelo estatístico é válido apenas numa estreita gama de percentagens mássicas de ácido sulfúrico.

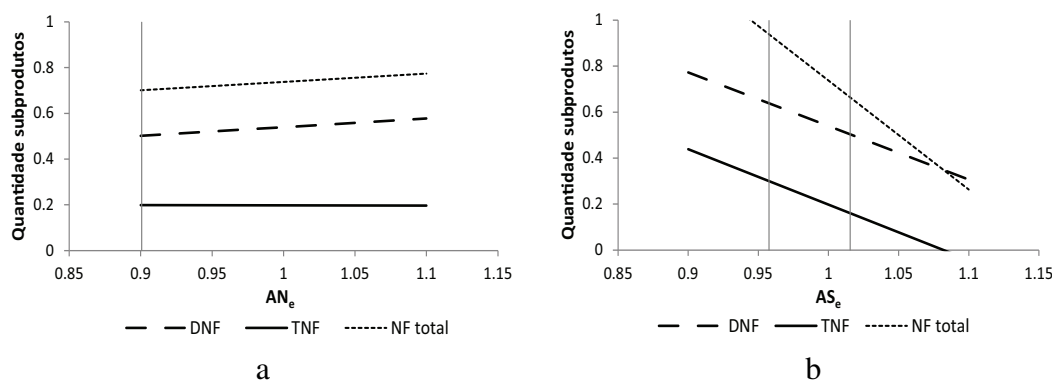


Figura 5.13: Sensibilidade da quantidade de dinitrofenol e trinitrofenol e total de NF formada à variação da composição do ácido misto em: a) ácido nítrico e b) ácido sulfúrico.

Tempo de passagem e razão molar $\frac{F_B}{F_N}$

A Figura 5.14a evidencia um ligeiro aumento da formação de nitrofenóis face a um aumento do tempo de passagem da mistura reaccional na bateria. Este resultado está de acordo com o obtido na Figura 5.12b, onde se estuda a influência do caudal volumétrico de ácido misto que está intrinsecamente ligado ao tempo de passagem. Neste modelo, também o valor do $\frac{F_B}{F_N}$ à entrada da bateria apresenta pouco impacto na formação dos subprodutos, indicando uma diminuição na formação do TNF e um ligeiro aumento do DNF, ao contrário do que foi referido por Quadros et al. (2005) e Portugal et al. (2009), que nomeiam esta variável como uma das que mais influencia a formação de DNF e TNF. De realçar que o estudo efectuado por estes autores foi baseado em dados de natureza laboratorial, onde é possível obter gamas de trabalho mais alargadas e que permitem uma análise de sensibilidade mais completa.

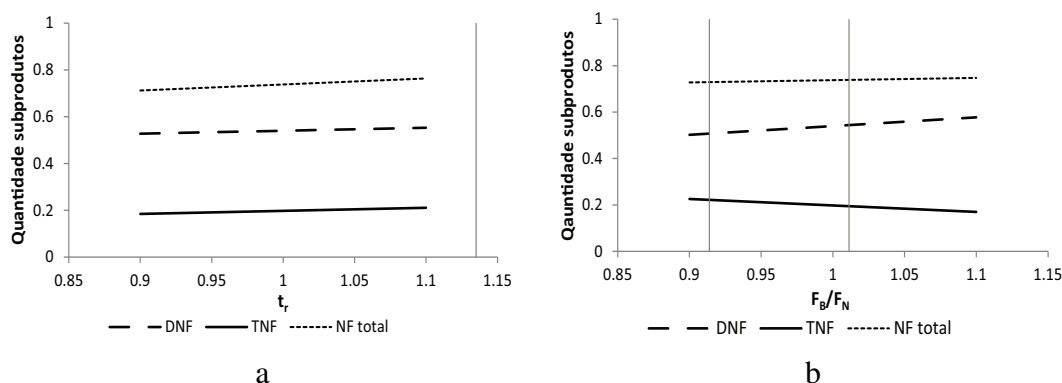


Figura 5.14: Sensibilidade da quantidade de dinitrofenol e trinitrofenol e total de NF formada à variação de: a) tempo de passagem na bateria e b) razão molar do caudal de alimentação de benzeno e ácido nítrico.

5.5 Modelos estatísticos com alimentação faseada na fábrica

5.5.1 Justificação

Os modelos estatísticos apresentados na secção anterior foram construídos com base no histórico de dados industriais de 2011. No âmbito desta tese foram realizados estudos com alimentação faseada de reagentes à bateria (Secção 6.2) que permitiram recolher informação sobre a formação de nitrofenóis em outras condições de operação e que vão ser analisadas nesta secção. Assim, as gamas de validade destes novos modelos estatísticos - Modelos estatísticos para os nitrofenóis nos ensaios de alimentação faseada (AF) - permitirão a procura de soluções óptimas numa região de valores mais vasta face ao que seria possível com os modelos estatísticos apresentados na Secção 5.4.1.

5.5.2 Modelos e validação

Análise de dados

Os modelos estatísticos para os nitrofenóis (AF) foram desenvolvidos com base num conjunto de 38 observações. Na Tabela 5.6 apresentam-se os parâmetros estatísticos que permitem caracterizar este conjunto de dados. É visível uma maior dispersão (maior desvio-padrão) e variância no tempo de passagem e no caudal volumétrico de ácido misto. Em relação ao coeficiente de variabilidade verifica-se que o maior valor corresponde ao caudal mássico de ácido nítrico alimentado ao nitrador $k-2$, $Q_{AN,f}$ que ultrapassa os 100 %,

uma vez que o valor do desvio-padrão é superior à média. Isto acontece porque em apenas 15 das 38 observações utilizadas para construir os novos modelos é feita alimentação de ácido nítrico ao nitrador $k - 2$ e a média das observações é muito pequena quando comparada à gama de valores abrangida. Relativamente às variáveis de resposta observa-se que não existe uma grande diferença na dispersão dos dados de DNF e TNF, contudo o valor de CV é superior para o TNF, à semelhança do que acontecia nos dados de 2011.

Tabela 5.6: Resumo da estatística descritiva das variáveis em estudo para a construção dos modelos estatísticos (AF).

Variáveis	Média	s	s^2	CV
T_1	0,97	0,05	0,003	5,22
T_k	1,09	0,02	0,000	1,89
T_{AM}	0,72	0,01	0,000	1,31
T_{AN}	0,28	0,04	0,002	13,80
Q_{AM}	1,29	0,25	0,061	19,14
$Q_{AN,f}$	0,02	0,03	0,001	136,35
$\%AN_e$	0,06	0,01	0,000	22,27
$\%AS_e$	0,84	0,01	0,000	1,62
t_r	5,19	1,39	1,923	26,70
DNF	0,37	0,03	0,001	7,16
TNF	0,16	0,03	0,001	21,79

As variáveis independentes são as utilizadas nos modelos apresentados na Secção 5.4.1, exceptuando o $\frac{F_B}{F_N}$ que mostrou uma fraca relação com a quantidade de DNF e TNF formada. Por outro lado, foi adicionada a temperatura da corrente de ácido nítrico, T_{AN} , e o caudal de alimentação de ácido nítrico ao nitrador $k - 2$, $Q_{AN,f}$.

Modelo de previsão para o dinitrofenol (AF)

Com o conjunto de dados da alimentação faseada executou-se uma regressão pelo método PLS1. O *software* de estatística *Minitab 16* seleccionou, através da validação cruzada "leave-one-out", um modelo de dois componentes principais, cujos R^2 e R^2_{prev} são de 43,9 % e 38,7 %, respectivamente. A análise de variância confirma que o modelo tem significância estatística, com um valor-f superior ao valor crítico tabelado ($F_{crit} \approx 3,26$) e valor-p inferior ao grau de confiança ($\alpha = 0,05$) (Tabela 5.7).

A expressão matemática que traduz a formação de DNF no processo com alimentação faseada em função das diversas variáveis processuais, que foram de novo autoescaladas,

Tabela 5.7: Análise de variância do modelo de previsão da formação de DNF (AF).

	GL	SQ	s ²	F ₀	Valor-p
Regressão (R)	2	0,36	0,18	13,7	≤ 0,001
Resíduos (Res)	35	0,46	0,01		
Total (T)	37	0,82			

é apresentada na Equação (5.21).

$$DNF^* = 0,40T_1^* + 0,32T_{AM}^* + 0,41Q_{AM,e}^* - 0,54t_r^* + 0,12\%AN_e^* + 0,18\%AS_e^* - 0,03Q_{AN,f}^* - 0,20T_{AN}^* \quad (5.21)$$

Os coeficientes de regressão indicam que a temperatura do primeiro nitrador, o tempo de passagem da mistura na bateria de reactores e o caudal volumétrico de alimentação de ácido misto são as variáveis que mais influenciam a formação do DNF. O sinal do coeficiente associado ao tempo de passagem é contrário ao esperado e aos modelos anteriores. Em relação ao caudal volumétrico de alimentação de ácido misto sabe-se que o aumento desta variável origina uma diminuição da temperatura nos vários nitradores, que proporciona uma diminuição na quantidade de nitrofenóis. Porém, esta influência não está assim adequadamente traduzida no coeficiente relativo a esta variável, o que já se registara no modelo do DNF na Equação (5.14). Isto pode ser resultado de uma forte correlação das variáveis que limita a análise individual de cada uma. O coeficiente de regressão relativo à temperatura do primeiro nitrador confirma que o seu aumento origina um aumento na formação de DNF. É de salientar que a temperatura do último nitrador revelava exercer pouca influência na quantidade de DNF formada e, por isso foi eliminada do conjunto de variáveis constituintes do modelo. Na Figura 5.15 representam-se os valores previstos pelo modelo em função dos valores experimentais. A ligeira diferença entre as observações previstas pelo modelo e as obtidas por validação-cruzada denuncia a existência de poucas observações *outliers*.

A verificação do cumprimento dos pressupostos citados na Secção 5.3.1, para este modelo estatístico, é apresentada no Apêndice C.3.

Modelo de previsão para o trinitrofenol (AF)

O modelo para o TNF nas condições de alimentação faseada foi construído com seis componentes principais, seleccionados automaticamente pelo programa *Minitab 16*, aplicando validação cruzada "leave-one-out". O coeficiente de determinação, R^2 , e a capacidade explicativa, R^2_{prev} , são superiores às do modelo para o DNF e iguais a 82,4 % e a 69,9 %, respectivamente.

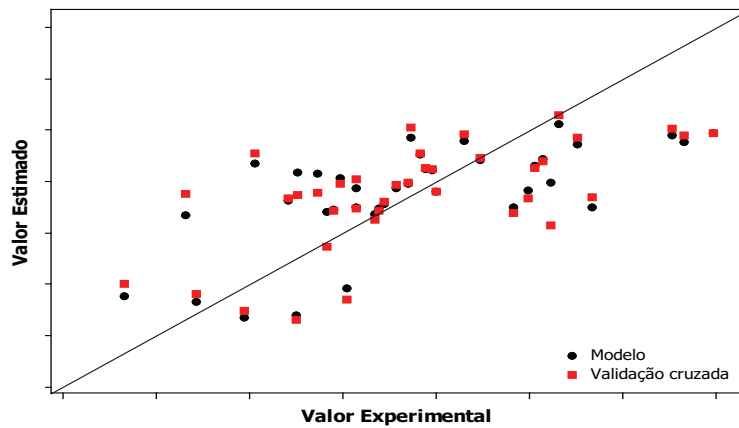


Figura 5.15: Valores estimados em função dos valores experimentais para o modelo de previsão do DNF (AF).

respectivamente. A análise de variância indica que o modelo tem significado estatístico, com valor-f superior ao valor-f crítico tabelado ($F_{crit} \approx 2,41$) e valor-p inferior ao grau de confiança considerado.

Tabela 5.8: Análise de variância do modelo de previsão da formação de TNF (AF).

	<i>GL</i>	<i>SQ</i>	s^2	F_0	Valor-p
Regressão (R)	6	1,13	0,19	24,2	$\leq 0,001$
Resíduos (Res)	31	0,24	0,01		
Total (T)	37	1,37			

O modelo estatístico de formação do TNF com alimentação faseada de matérias-primas, expresso em variáveis autoescaladas, é apresentado na Equação (5.22).

$$TNF^* = -1,37T_1^* + 0,57T_k^* - 1,38Q_{AM,e}^* - 0,32t_r^* + 2,04\%AN_e^* - 0,09\%AS_e^* + 0,76Q_{AN,f}^* \quad (5.22)$$

À semelhança do modelo para o DNF, a temperatura no primeiro nitrador e o caudal volumétrico de alimentação de ácido misto são também variáveis independentes com muito peso na formação do trinitrofenol, a que se junta a percentagem mássica de ácido nítrico no ácido misto. A influência desta percentagem de ácido nítrico é bastante clara: um aumento da concentração de ácido nítrico no ácido misto aumenta a sua solubilidade na fase orgânica (Schiefferle et al., 1976a) e, por conseguinte, a formação dos nitrofenóis. Um aumento do caudal volumétrico de ácido misto origina um decréscimo da temperatura ao longo da bateria, resultando numa diminuição do TNF. O efeito da temperatura no primeiro nitrador na formação do TNF já foi explicado na secção anterior. Salienta-se ainda

o efeito do caudal de ácido nítrico alimentado ao nitrador $k - 2$. O coeficiente de regressão associado a esta variável indica que quanto maior for o faseamento deste reagente ao nitrador $k - 2$, menor será a formação de TNF. O mesmo não é visível na formação de DNF, Equação (5.21), cujo coeficiente de regressão reflecte um impacto pouco significativo do faseamento do ácido nítrico no DNF. Porém, o faseamento do reagente diminui a temperatura no primeiro nitrador, o que deveria originar uma visível queda na quantidade de DNF formada.

A qualidade do ajuste do modelo aos valores experimentais pode ser avaliada através da Figura 5.16, uma vez que a maioria dos pontos se situa perto da recta $y = x$. A proximidade entre os valores estimados e os obtidos por validação cruzada indica que não há observações com valores extremos. As rectas a tracejado representam os erros do sistema de medição para ambos os compostos do laboratório de desenvolvimento, obtidos pelos estudos de reprodutibilidade e repetibilidade (R&R) apresentados no Apêndice A.

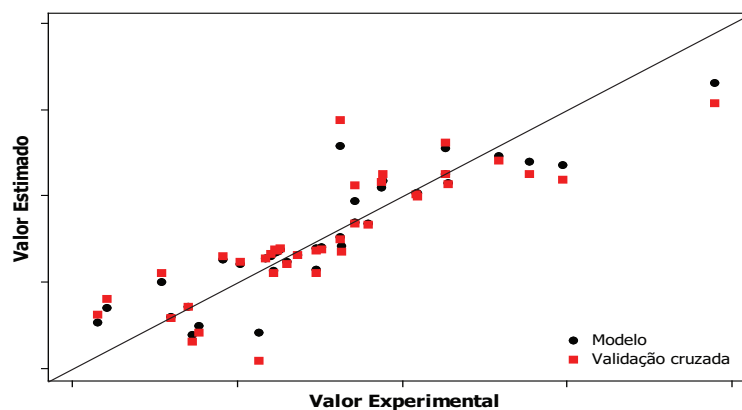


Figura 5.16: Valores estimados em função dos valores experimentais para o modelo de previsão do TNF (AF).

À semelhança do que aconteceu com o modelo de previsão do dinitrofenol (AF), a verificação do cumprimento dos pressupostos que asseguram a fiabilidade e estabilidade do modelo de regressão é apresentada no Apêndice C.3.

Validação dos modelos estatísticos para os nitrofenóis (AF)

A validação dos modelos estatísticos construídos com base nos dados recolhidos em ensaios industriais de alimentação faseada foi efectuada por validação externa. Do conjunto de teste, composto por 26 observações experimentais, fazem parte os dados recolhidos durante os ensaios de optimização e alguns dados de ensaios de alimentação faseada, que

foram intencionalmente excluídos do conjunto de treino para este propósito. Os parâmetros de qualidade de previsão para os modelos estatísticos de formação de nitrofenóis (AF) encontram-se na Tabela 5.9. O significado de cada um destes parâmetros já foi explicado na Secção 5.4.2 e os valores obtidos indicam uma melhor capacidade de previsão do modelo estatístico para o TNF (AF). Este resultado já era esperado, uma vez que os valores de R^2_{prev} obtidos durante a construção dos modelos indicam uma melhor capacidade explicativa do modelo do TNF face ao modelo do DNF (69,9 % e 38,7 %, respectivamente).

Tabela 5.9: Parâmetros de qualidade de previsão para os modelos estatísticos (AF).

	NRMSEP	RMSEP	SEP	Bias
DNF	26,7	0,12	0,12	0,01
TNF	23,7	0,10	0,10	-0,01

Destacam-se os baixos valores de *Bias* obtidos que traduzem um fraco enviesamento dos dados. O *Bias* referente ao modelo do DNF (AF) mostra que os dados estão distribuídos aleatoriamente, uma vez que este é muito próximo de zero, enquanto o *Bias* relativo ao modelo do TNF revela uma ligeira tendência do modelo para prever valores inferiores aos experimentais. Este resultado pode ser confirmado através da representação dos valores estimados em função dos valores experimentais (Figura 5.17). As rectas a traçado representam os erros do sistema de medição para ambos os compostos, obtidos pelos estudos de reprodutibilidade e repetibilidade (R&R) efectuados ao laboratório de desenvolvimento e apresentados no Apêndice A.

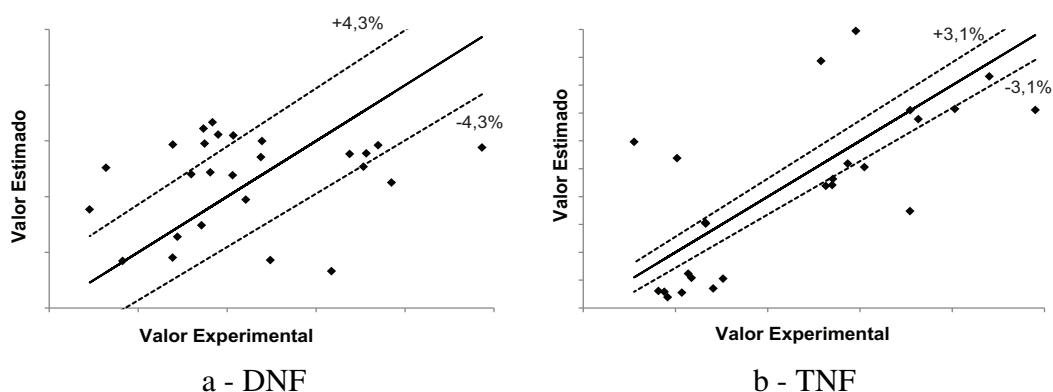


Figura 5.17: Valores estimados em função dos valores experimentais para os modelos de previsão de formação dos subprodutos (AF).

A Figura 5.17a exibe uma maior dispersão dos dados quando comparado com o observado na Figura 5.17b. Porém, a distribuição dos pontos no gráfico do DNF parece ser mais

homogénea enquanto para o modelo do TNF, a maioria dos valores estimados encontra-se abaixo da recta $y = x$, o que coincide com o valor de *bias* encontrado.

5.6 Conclusão

A utilização dos dados industriais para o estabelecimento de modelos estatísticos apresenta vantagens e desvantagens. Por um lado, a dimensão do conjunto de dados é grande, permitindo a utilização de conjuntos de dados independentes para a construção dos modelos (relativos ao ano de 2011) e para a sua validação (ano de 2012). Por outro lado, as condições operatórias na fábrica são relativamente restritas, existindo também uma forte correlação entre elas. Estas duas situações conduziram à utilização de um método de regressão que contorna eficazmente o problema da multicolinearidade, como é o caso da regressão por mínimos quadrados parciais.

A análise exploratória dos dados mostrou não haver relações evidentes entre os regressores seleccionados e a formação de DNF, o que explica uma fraca capacidade de previsão deste modelo. Ao contrário, observou-se uma acentuada influência de algumas das variáveis regressoras na formação do TNF, dando origem a um modelo com um bom desempenho a nível de previsão de resultados futuros.

As temperaturas à saída do primeiro e último nitradores revelaram ser as variáveis com mais impacto na formação de ambos os subprodutos, em conjunto com a percentagem mássica de ácido sulfúrico no ácido misto, que tem mais efeito na formação do TNF.

Apesar dos bons resultados conseguidos, a análise de sensibilidade evidencia a necessidade de utilizar estes modelos na gama de validade para a qual foram construídos. Quando aplicados fora dessa gama de valores os modelos podem prever quantidades de nitrofenóis irreais.

Houve ainda necessidade de construir modelos com gamas de validade mais alargadas, baseados nos dados dos ensaios industriais de alimentação faseada (Secção 6.2), onde foram incluídas algumas variáveis novas, como por exemplo o caudal de ácido nítrico faseado ao nitrador $k - 2$. Nestes novos modelos, a temperatura no primeiro nitrador continua a ser uma variável com grande impacto na formação dos dois subprodutos, a juntar ao tempo de passagem no caso do modelo para o DNF e da percentagem mássica de ácido nítrico no ácido misto à entrada da bateria no modelo do TNF. Novamente, é este modelo que apresenta uma maior capacidade explicativa quando comparado com o modelo do DNF e, por isso, é esperada uma melhor previsão da quantidade de TNF

formada. Este resultado foi confirmado na etapa de validação externa com conjunto de teste.

No capítulo da otimização da etapa de nitração, do qual se espera obter novas condições operatórias, os modelos estatísticos terão de ser, obrigatoriamente, aplicados fora da gama de validade para a qual foram construídos. Porém, esta "transgressão" é reconhecida e aceite, tendo sempre em conta que este aspecto poderá influenciar negativamente a comparação entre os valores previstos e os valores obtidos experimentalmente.

Nomenclatura

AM	Ácido misto
AN	Ácido nítrico
AS	Ácido sulfúrico
$Bias$	Erro Sistemático
B	Benzeno
CV	Coefficiente de variação, %
DNF	Dinitrofenol ou quantidade de dinitrofenol por quantidade de MNB produzido
D_i	Distância de Cook para a observação i
E_m	Matriz ($n \times l$) dos resíduos da matriz Z
e_i	Resíduo para cada observação i
$\frac{F_B}{F_N}$	Razão molar dos caudais de alimentação de benzeno e ácido nítrico
F_0	Valor-f
F_{crit}	Valor-f crítico tabelado
F_m	Vector ($n \times 1$) dos resíduos do vector y
GL	Número de graus de liberdade
h_{ij}	<i>Leverage</i>
L_c	Vector ($l \times 1$) dos <i>loadings</i> de cada componente principal c
$M_{b,h}$	Caudal mássico do composto (ou fase) b na corrente h
MM_i	Massa molar do composto i
MQ_R	Média dos quadrados de regressão
MQ_{Res}	Média dos quadrados dos resíduos
$NRMSEP$	Raiz quadrada do erro padrão médio de previsão normalizado
$PRESS$	Somatório dos Quadrados dos Resíduos de Previsão
q_c	Escalar correspondente aos <i>loadings</i> do vector de y para cada componente principal c
$Q_{b,h}$	Caudal volumétrico do composto (ou fase) b na corrente h
R^2	Coefficiente de determinação
r_i	Resíduo normalizado, ou <i>studentized</i> para cada observação i
R_{prev}^2	Coefficiente de determinação de previsão
$RMSEP$	Raiz Quadrada do Erro Padrão Médio de Previsão

s	Desvio-padrão
s^2	Variância
SEP	Erro padrão de previsão
SQ_R	Somatório dos quadrados de regressão
SQ_{Res}	Somatório dos quadrados dos resíduos
SQ_T	Somatório dos quadrados total
T	Matriz ($n \times m$) dos <i>scores</i> da matriz Z
T_b	Temperatura do composto (ou fase) b
T_c	Vector ($n \times 1$) dos <i>scores</i>
T_k	Temperatura dos nitradores
t_r	Tempo de passagem
TNF	Trinitrofenol ou quantidade de trinitrofenol por quantidade de MNB produzido
V	Volume da bateria
$x_{i,j}$	Valor da variável regressora j para cada observação i
X	Matriz ($n \times p$) das variáveis regressoras
y	Vector ($n \times 1$) da variável de resposta
y_i	Valor da variável de resposta para cada observação i
\hat{y}	Vector ($n \times 1$) das variáveis de resposta estimadas
\hat{y}_i	Valor estimado da variável de resposta para cada observação i
$\hat{y}^{(i)}$	Valor estimado por validação-cruzada para a observação i
\bar{y}	Valor médio da variável dependente
Z	Matriz ($n \times l$) das variáveis regressoras autoescaladas
Z_j	Vector ($n \times 1$) das variáveis regressoras j autoescaladas
$z_{i,j}$	Valor das variáveis regressoras j autoescaladas para cada observação i

Índices inferiores

Br	Corrente de MNB bruto
e	Entrada
f	Corrente de alimentação faseada
k	Número de reactores na bateria
l	Número de variáveis independentes (ou regressoras)
m	Número de componentes principais
n	Número de observações
R	Regressão
Res	Resíduos
T	Total

Letras Gregas e Símbolos

α	Grau de confiança
β	Vector ($p \times 1$) dos coeficientes de regressão
β_j	Coefficientes de regressão para cada variável j

$\hat{\beta}$	Vector ($p \times 1$) dos coeficientes de regressão estimados
ε	Vector ($n \times 1$) dos erros
ε_i	Termo correspondente aos erros para cada observação i
$\%b_h$	Percentagem mássica do composto b na corrente h
*	Variáveis autoescaladas

Capítulo 6

Optimização da etapa reaccional de nitração do benzeno

Neste capítulo são demonstradas as potencialidades de optimização das condições operatórias industriais do processo de nitração do benzeno na redução da quantidade de nitrofenóis formada, mantendo simultaneamente a produção desejada. A alteração das condições operatórias pode passar por pequenas modificações dos pontos de operação actuais, nomeadamente caudais (Secção 6.1) ou por transformações nas correntes de alimentação das matérias-primas (Secção 6.2). Estas decisões são tomadas para a configuração da rede de reactores industrial actual. Verificar-se-á se é possível escolher outro arranjo de reactores e respectivas condições operatórias que minimizem a formação dos nitrofenóis (Secção 6.3).

Para a optimização das condições operatórias foi crucial o trabalho desenvolvido nos capítulos anteriores, em que o modelo matemático ideal foi melhorado através da incorporação de um Modelo de Escoamento obtido com base em ensaios hidrodinâmicos realizados nos reactores industriais (Capítulo 4) e de um modelo estatístico para a previsão de nitrofenóis assente em dados da instalação (Capítulo 5), dando origem ao modelo matemático real (MMR).

Por motivos de confidencialidade, nas secções seguintes, todas as variáveis serão apresentadas na sua forma normalizada obtida por divisão dos respectivos valores por valores de referência, seguindo a metodologia dos capítulos anteriores.

6.1 Optimização das condições operatórias actuais

Na posse de um modelo matemático apto para descrever convenientemente a nitração do benzeno e a formação de subprodutos fenólicos torna-se claro que estão reunidas condições para proceder à optimização da actual secção de reacção do processo. Assim, pretende-se avaliar a possibilidade de redução da quantidade total de nitrofenóis formada, mantendo a produção de MNB inalterada, sem recorrer a qualquer alteração da configuração dos reactores industriais. As variáveis de decisão são o caudal mássico de alimentação de fase orgânica ($M_{O,e}$) e o caudal volumétrico de ácido misto ($Q_{AM,e}$). A escolha recai sobre estas variáveis pois são facilmente controláveis na instalação actual e apresentam uma forte relação com a composição de nitrofenóis à saída. O caudal de alimentação de ácido misto tem impacto na temperatura ao longo da bateria e, simultaneamente, no tempo de passagem da mistura reaccional, enquanto um aumento do caudal de fase orgânica aumenta a percentagem mássica de benzeno nos reactores ($\%B_n$) e, conseqüentemente, a variável $\frac{F_B}{F_N}$, que afecta também a quantidade de nitrofenóis formada.

6.1.1 Condições operatórias nominais

Numa primeira fase foi aplicado o modelo MMR à bateria de nitradores para vários regimes de produção compreendidos entre 61 e 106 %. Os dados experimentais para estes regimes encontram-se na Tabela 6.1, bem como os valores previstos pelo modelo MMR.

Comparando a temperatura no primeiro nitrador (T_1) com as previsões do MMR observam-se desvios pequenos, cujo valor máximo é 5 % para o regime de 100 % (Tabela 6.1). Porém, a previsão da temperatura à saída do último nitrador (T_k) é muito próxima do valor experimental, obtendo-se desvios de cerca de ± 1 %. Da mesma forma, a percentagem mássica de benzeno na fase orgânica no final da reacção ($\%B_k$) também é bem prevista pelo modelo matemático real, excepto para regimes de produção mais elevados, confirmando a sua adequação em termos da percentagem mássica de ácido nítrico na fase ácida no final da bateria ($\%AN_k$).

A comparação entre a quantidade de dinitrofenol e trinitrofenol formada por quantidade de MNB produzida à saída da bateria (DNF e TNF) e as previstas pelos respectivos modelos estatísticos indica que, no geral, a previsão do DNF apresenta uma maior diferença em valor absoluto do que a previsão do TNF. No entanto a quantidade total de nitrofenóis formada à saída da bateria (NF) é satisfatoriamente prevista, apresentando um desvio máximo de 14 %, referente ao regime de 100 %. Analisando a Tabela D.1 do Apêndice D verifica-se que alguns dos valores da razão de caudal molar de alimentação, $\frac{F_B}{F_N}$, previs-

tos pelo MMR estão fora da gama de valores para o qual os modelos estatísticos foram construídos. É também neste regime que se verifica uma maior diferença entre a temperatura T_1 registada e prevista, como referido antes. Ainda assim, é possível afirmar que o modelo matemático real prevê bem as condições de saída da etapa reaccional de nitração, possibilitando a sua utilização na optimização do processo.

Tabela 6.1: Dados experimentais (Exp.) e previstos pelo modelo matemático real (MMR) para vários regimes de produção.

Variáveis			Regime (%)				
			61	78	89	100	106
Entrada	$M_{O,e}$		0,098	0,131	0,145	0,163	0,171
	$Q_{AM,e}$	Exp.	0,97	1,14	1,28	1,33	1,41
	T_{AM}		0,71	0,71	0,72	0,71	0,70
		Exp.	1,00	1,03	1,03	1,03	0,98
	T_1	MMR	1,02	1,00	1,03	0,98	0,95
		Desvio (%)	-1,67	2,44	0,81	4,88	3,39
		Exp.	1,07	1,12	1,12	1,13	1,12
	T_{k-1}	MMR	1,05	1,10	1,09	1,09	1,10
		Desvio (%)	1,56	1,49	2,24	2,96	1,49
Saída		Exp.	1,04	1,10	1,10	1,10	1,09
	T_k	MMR	1,04	1,10	1,09	1,09	1,10
		Desvio (%)	0,00	0,00	0,76	0,76	-0,76
		Exp.	0,16	0,11	0,16	0,16	0,17
	$\%B_k$	MMR	0,16	0,11	0,15	0,18	0,15
		Desvio (%)	1,69	3,53	5,13	-12,40	10,48
		$\%AN_k(\times 10^4)$ MMR	0,05	1,12	0,95	0,84	2,05
		Exp.	0,37	0,51	0,51	0,54	0,52
	DNF_k	MMR	0,51	0,42	0,48	0,41	0,32
		Desvio (%)	-37,3	17,6	5,5	23,7	37,2
		Exp.	0,27	0,29	0,24	0,23	0,24
	TNF_k	MMR	0,11	0,36	0,19	0,26	0,35
		Desvio (%)	60,2	-21,5	23,7	-12,6	-47,3
		Exp.	0,64	0,80	0,75	0,77	0,75
	NF_k	MMR	0,61	0,77	0,67	0,67	0,67
	Desvio (%)	3,7	3,3	11,4	12,9	10,6	

6.1.2 Previsões das condições operatórias óptimas

A aplicação do modelo à bateria para os vários regimes teve continuidade na optimização das condições operatórias. Neste estudo foram considerados dois cenários onde se introduziram as seguintes restrições:

- Valor máximo de $\%B_k$: 0,27 no Cenário 1 e 0,20 no Cenário 2;
- Caudal máximo de ácido misto de 1,5 - imposto pela capacidade da bomba;
- Para cada regime, a optimização deve conduzir à mesma produção de MNB: o caudal de ácido nítrico é fixo e o valor de $\%AN_k$ é inferior a 0,003.

A comparação entre os resultados obtidos nos dois cenários é apresentada na Tabela 6.2. Para os regimes de 61 % e de 89 %, os dois cenários conduzem à mesma solução óptima, em que o caudal de alimentação de fase orgânica óptimo é ligeiramente inferior ao normalmente utilizado e, por isso, não são atingidos os limites máximos impostos de $\%B_k$ em cada cenário. Note-se que para o regime de 61 %, a quantidade de TNF é zero porque o valor da temperatura no último nitrador está fora da gama de aplicação do modelo (valor sombreado na Tabela 6.2). Nos restantes regimes a percentagem mássica de benzeno na fase orgânica tende para os limites impostos em cada um dos cenários, enquanto o caudal de alimentação de ácido misto, nos regimes de 100 e 106 %, tende para o limite máximo permitido pela bomba. Em todos os regimes verifica-se que a temperatura óptima à saída bateria é inferior a 1,08, valor inferior ao normalmente registado na bateria.

Na Tabela 6.2 é ainda possível comparar a redução esperada na quantidade total de nitrofenóis em cada um dos cenários, verificando-se que, no geral, esta diminui à medida que o regime aumenta. Entre cenários, as reduções conseguidas não apresentam diferenças significativas, justificando-se a utilização de uma percentagem mássica de benzeno de 0,20 (Cenário 2) em detrimento de 0,27 (Cenário 1). Esta situação é potencialmente vantajosa em termos processuais devido à necessidade de adicionar uma quantidade de vapor à coluna de *stripping* inferior no Cenário 2, uma vez que este possui menor quantidade de benzeno a evaporar. Porém, há que referir que em alguns regimes, algumas das variáveis de entrada do modelo estatístico, assinaladas a sombreado na Tabela 6.2, estão fora dos limites da gama de trabalho para a qual este foi construído (Tabela C.1 do Apêndice C.1). A utilização dos modelos com valores fora da gama de aplicação fica fragilizada, sendo por isso expectável que se assista a uma diferença entre a redução esperada e a obtida em eventuais ensaios industriais.

Este estudo de optimização permitiu concluir que a quantidade total de nitrofenóis formada no final da etapa de nitração pode ser reduzida através do aumento do caudal de

Tabela 6.2: Resultados da optimização com os cenários 1 e 2, para vários regimes de produção.

Variáveis	Cenários	Regime (%)				
		61	78	89	100	106
$M_{O,e}$	1		0,161	0,141	0,183	0,200
	2	0,093	0,148		0,166	0,183
$Q_{AM,e}$	1		1,34	1,36	1,50	1,50
	2	1,25	1,36		1,50	1,50
T_1	1		0,93	0,98	0,94	1,49
	2	0,94	0,93		0,93	1,49
T_{k-1}	1		1,03	1,07	1,04	1,07
	2	1,00	1,03		1,05	1,08
T_k	1		1,03	1,07	1,05	1,07
	2	0,99	1,03		1,05	1,08
$\%B_k$	1		0,27	0,13	0,27	0,27
	2	0,11	0,20		0,20	0,20
DNF_k	1		0,41	0,38	0,43	0,42
	2	0,31	0,34		0,37	0,34
TNF_k	1		0,09	0,16	0,05	0,16
	2	0	0,14		0,11	0,23
NF_k	1		0,50	0,54	0,48	0,58
	2	0,31	0,47		0,47	0,57
Redução NF (%)	1		35,3	18,4	27,8	14,2
	2	49,9	38,8		28,9	15,2

alimenta o de fase orgânica e de ácido misto   entrada da bateria, que se traduz numa percentagem mássica de benzeno de 0,20 no final da bateria, associado a temperaturas no último nitrador na gama 1,07-1,08. Segundo o MMR prevê-se que nestas condições, para regimes elevados, ocorra uma redução significativa dos nitrofenóis totais formados, na ordem dos 19 %.

6.1.3 Ensaio industriais

Procedimento Experimental

Com base nos resultados de optimização realizou-se um teste industrial, a um regime de produção teórico de 111 % em cada linha de nitração, NTA e NTB, para verificar a influência da diminuição da temperatura no último reactor e do aumento de $\%B_k$ na quantidade de produtos secundários produzida. O procedimento utilizado durante a realização dos testes foi o seguinte:

1. *Estágio inicial*: Funcionamento normal da instalação, antes de proceder a qualquer

alteração nas condições operatórias à entrada das linhas de produção.

2. *Estágio I*: Aumento gradual do caudal de alimentação de ácido misto e de fase orgânica em cada uma das linhas, de forma a diminuir a temperatura à saída do último nitrador de 1,14 e 1,13 (NTA e NTB, respectivamente) para 1,08 e a aumentar a percentagem mássica de benzeno à saída da bateria para 0,20.
3. *Estágio II*: Funcionamento da instalação com as condições operatórias impostas no estágio I.
4. *Estágio III*: Diminuição do caudal de fase orgânica para valores idênticos aos do estágio inicial, mantendo a temperatura à saída do último nitrador em 1,08.

Durante estes estágios foram recolhidas várias amostras que permitiram acompanhar a percentagem mássica de ácido nítrico residual à saída de cada bateria, de forma a verificar que a conversão era praticamente completa e, conseqüentemente, evitar o aumento da quantidade de nitratos no efluente. Na Figura 6.1 apresentam-se as alterações nos caudais de alimentação de ácido misto ($Q_{AM,e}$) e de fase orgânica ($M_{O,e}$) efectuadas ao longo do ensaio industrial.

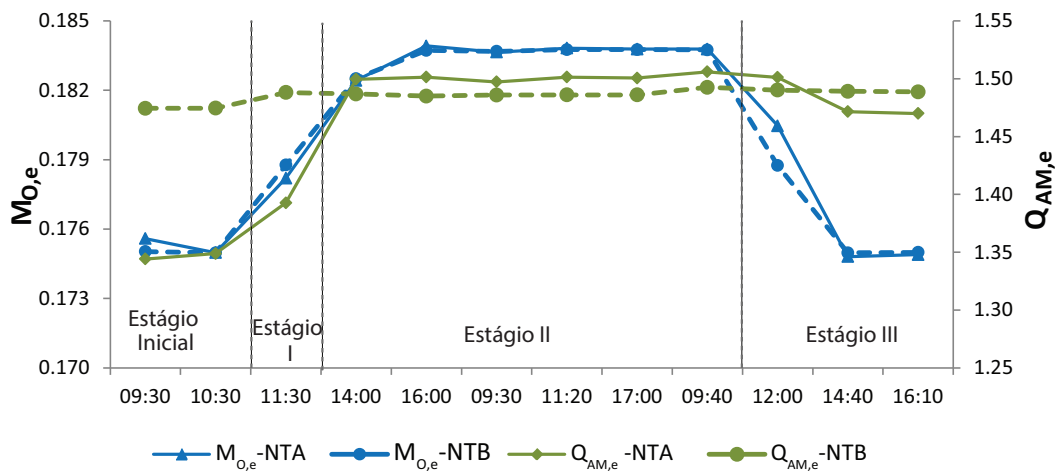


Figura 6.1: Caudais mássicos de fase orgânica e volumétricos de ácido misto em cada uma das linhas de produção (NTA e NTB) ao longo do ensaio industrial.

Os primeiros pontos da Figura 6.1 mostram que o caudal de ácido misto na linha NTB é superior ao caudal na NTA. Esta diferença limitou o estudo do aumento do caudal de ácido misto na NTB, visto que o seu valor já se encontrava muito próximo do caudal máximo que a bomba pode debitar. Relativamente ao caudal de fase orgânica, a Figura 6.1 mostra que os valores são idênticos em ambas as linhas, ao longo de todo o ensaio industrial.

Durante a realização deste teste industrial foram mantidas sob vigilância algumas variáveis processuais de forma a garantir o bom funcionamento de toda a instalação fabril. De destacar o nível da interface no lavador ácido, a percentagem mássica de ácido nítrico no final da bateria e a concentração dos nitratos no efluente pobre.

O aumento do caudal de fase orgânica adicionado às duas linhas de produção afecta o nível da interface no lavador ácido uma vez que diminui a densidade da corrente de MNB bruto encaminhada para a etapa de lavagem, aumentando o risco da ocorrência de inversão de fases no lavador. Por este motivo, o nível da interface foi vigiado ao longo de todo o teste, tendo-se concluído que o aumento do caudal de fase orgânica em ambas as linhas, de 0,175 para 0,184, não causou qualquer problema na etapa de lavagem.

Resultados Experimentais

O teor de ácido nítrico residual   saída do último nitrador foi monitorizado ao longo de todo o teste com o objectivo de garantir a conversão completa do ácido nítrico. A Figura 6.2 mostra a evolução desta variável em cada linha de produção, onde se observa um aumento ligeiro e gradual da percentagem mássica de ácido nítrico na fase ácida ($\%AN_k$) ao longo do ensaio. Registou-se um inesperado aumento desta variável entre a primeira e a segunda amostra apesar de não ter ocorrido qualquer alteração das condições operatórias. Contudo, uma possível justificação poderá ser a variação na extensão da reacção que é afectada pelas condições operatórias, tais como a concentração do ácido sulfúrico (Secção 4.6).

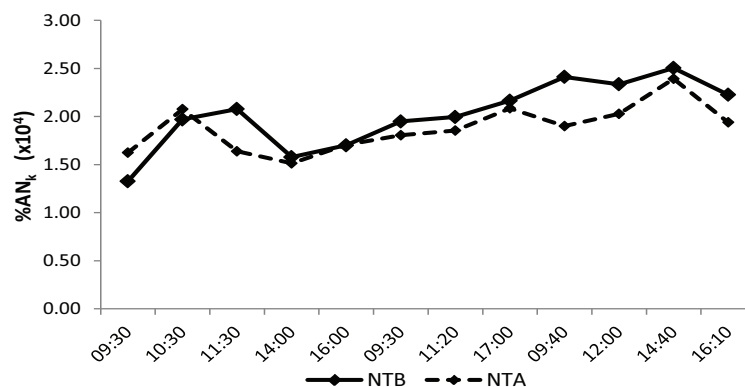


Figura 6.2: Percentagem mássica de ácido nítrico na fase ácida   saída do último nitrador de ambas as linhas de produção.

  visível, ao longo do ensaio, um comportamento oscilante por parte da $\%AN_k$, que não é explicado pelas alterações processuais impostas ao longo dos cenários. As incertezas associadas ao método analítico poderão explicar esta oscilação, visto que o erro de análise

é de aproximadamente 6 % (Apêndice A.2). Todavia, estes resultados estão dentro da gama de valores obtidos em amostras anteriores na instalação fabril. Para comprovar estes resultados verificou-se que o teor de nitratos no efluente pobre, analisado diariamente pelo laboratório de análises, diminuiu durante o ensaio industrial.

A Tabela 6.3 regista os valores da temperatura nos nitradores 1, $k-1$ e k (T_1 , T_{k-1} e T_k), da percentagem mássica (ou excesso) de benzeno na fase orgânica ($\%B_k$), bem como da percentagem mássica de ácido nítrico na fase aquosa ($\%AN_k$), à saída do último nitrador das duas linhas de produção, em cada estágio. As análises químicas efectuadas às amostras recolhidas durante os ensaios industriais identificam outros subprodutos nitrofenólicos, além do DNF e TNF, que são formados em minoria: o 2- e 4-mononitrofenol (2-MNF e 4-MNF) e o 2,6-dinitrofenol (2,6-DNF). A quantidade total de NF corresponde à soma de todos os compostos nitrofenólicos detectados analiticamente.

Na Tabela 6.3 é visível que no estágio inicial, a temperatura no primeiro nitrador, T_1 , da linha NTA é superior à da linha NTB. Isto deve-se à diferença no caudal de alimentação de ácido misto a cada uma das linhas de produção (Figura 6.1), que influencia também a temperatura no último nitrador, T_k . Devido à impossibilidade de aumentar o caudal de ácido misto alimentado à NTB, a temperatura à saída desta bateria registou uma diminuição pouco significativa ao longo do ensaio (cerca de 1,5 %), não tendo sido possível atingir uma temperatura igual a 1,08. Todavia, a descida pretendida é observada na linha NTA, registando-se um decréscimo de cerca de 5 % entre o estágio inicial e o estágio III.

A percentagem mássica de benzeno à saída de cada linha de produção apresenta valores diferentes, apesar de o caudal deste reagente ter sido aumentado de igual forma nas duas baterias de reactores (Figura 6.1). Isto é explicado pelos desvios consideráveis nos caudalímetros mássicos de ácido nítrico, que controlam o caudal. Este facto, associado à impossibilidade de aumentar mais o caudal mássico de fase orgânica devido a restrições processuais, resultou num valor de $\%B_k$ da NTB muito abaixo do que era pretendido. Para além disso, a diferença registada nos caudais de ácido nítrico originou uma produção efectiva de 100 % na linha NTA, em vez de 111 %, como era esperado, uma vez que o caudal de alimentação de ácido nítrico era inferior ao da linha NTB.

Na Figura 6.3 apresentam-se as quantidades de DNF, TNF e total de NF por quantidade de MNB produzido, ao longo do teste industrial. A impossibilidade de colocar as duas linhas de produção com as mesmas condições operatórias obriga à análise dos resultados em separado.

A Figura 6.3a, respeitante aos resultados da NTB, mostra que existe uma ligeira diminuição na quantidade de TNF por quantidade de MNB produzido na terceira amostra em

Tabela 6.3: Temperatura nos nitradores 1, $k - 1$ e k e percentagem mássica de benzeno e ácido nítrico   saída do último reactor.

			T_1	T_{k-1}	T_k	$\%B_k$	$\%AN_k (\times 10^4)$
Estágio inicial	9h30	NTB	1,02	1,13	1,11	0,08	1,33
		NTA	1,03	1,13	1,12	0,14	1,63
	10h30	NTB	1,01	1,13	1,11	0,09	1,97
		NTA	1,03	1,13	1,12	0,17	2,08
Estágio I	11h30	NTB	1,01	1,13	1,10	0,11	2,08
		NTA	1,02	1,12	1,10	0,20	1,64
	14h	NTB	1,02	1,13	1,10	0,11	1,57
		NTA	0,99	1,09	1,08	0,18	1,51
	16h	NTB	1,01	1,13	1,10	0,14	1,71
		NTA	0,98	1,09	1,08	0,20	1,71
Estágio II	14h	NTB	1,02	1,13	1,10	0,11	1,57
		NTA	0,99	1,09	1,08	0,18	1,51
	9h30	NTB	0,98	1,12	1,09	0,12	1,95
		NTA	0,97	1,08	1,07	0,19	1,80
11h20	NTB	1,00	1,13	1,10	0,13	2,00	
	NTA	0,98	1,08	1,08	0,21	1,85	
17h	NTB	1,02	1,13	1,10	0,10	2,16	
	NTA	0,99	1,09	1,08	0,18	2,08	
9h40	NTB	1,01	1,13	1,10	0,13	2,41	
	NTA	0,99	1,09	1,08	0,21	1,89	
Estágio III	12h	NTB	1,00	1,13	1,10	0,10	2,33
		NTA	0,98	1,08	1,08	0,18	2,03
	14h40	NTB	1,00	1,13	1,10	0,11	2,51
		NTA	0,98	1,09	1,08	0,18	2,39
16h10	NTB	0,99	1,13	1,09	0,10	2,23	
	NTA	0,98	1,09	1,08	0,17	1,93	

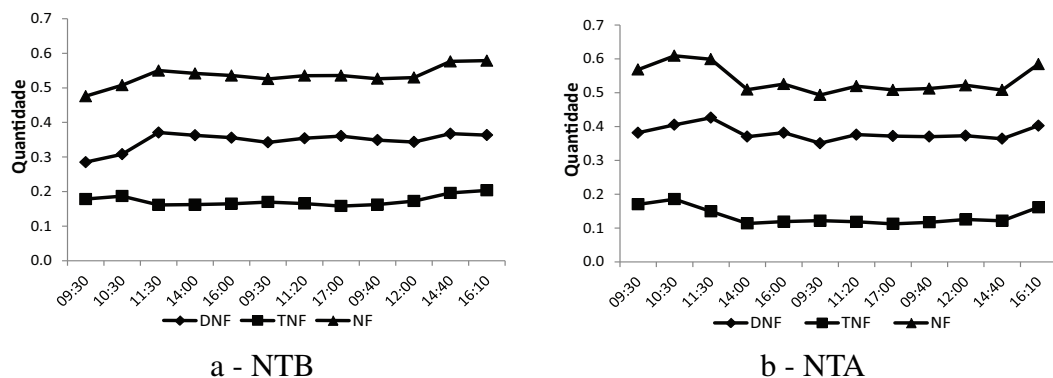


Figura 6.3: Evolução da quantidade de DNF, TNF e total de NF por tonelada de MNB produzido ao longo do teste industrial para as duas linhas de produção.

comparação com as duas anteriores, mantendo-se neste valor durante todo o estágio II. Observa-se apenas um aumento da formação de TNF nas duas últimas amostras (estágio III), onde a percentagem mássica de benzeno à saída da bateria foi reposta para os valores do estágio inicial. A quantidade de DNF aumentou no início do teste, tendo-se mantido nestes valores durante todo o estágio II. Nas duas últimas amostras, quando a $%B_k$ desceu para os valores iniciais, registou-se um aumento na quantidade de DNF formada. A variação na formação de NF apresenta um comportamento semelhante ao verificado para o DNF.

É importante relembrar que na linha de produção NTB não foi possível atingir os valores pretendidos para as condições operatórias. Por sua vez, na NTA foi possível operar com a temperatura de 1,08 no último nitrador e uma percentagem mássica de benzeno de 0,20, observando-se uma redução na quantidade total de NF (Figura 6.3b). Na quarta amostra (início do estágio II), ocorreu um decréscimo significativo na quantidade total de NF, mantendo-se a quantidade formada constante ao longo do teste industrial. A diminuição da $%B_k$ no estágio III traduz-se num aumento da quantidade total de NF, que na última amostra atinge valores próximos dos iniciais. O mesmo comportamento é registado na formação de DNF. Relativamente ao TNF regista-se uma diminuição significativa da sua formação na sequência da alteração das condições operatórias.

A eficácia das novas condições ensaiadas na redução dos nitrofenóis é mais perceptível representando as reduções atingidas (Figura 6.4). Essas reduções foram calculadas tendo por base uma média dos valores obtidos nas amostras do estágio inicial, de cada uma das linhas.

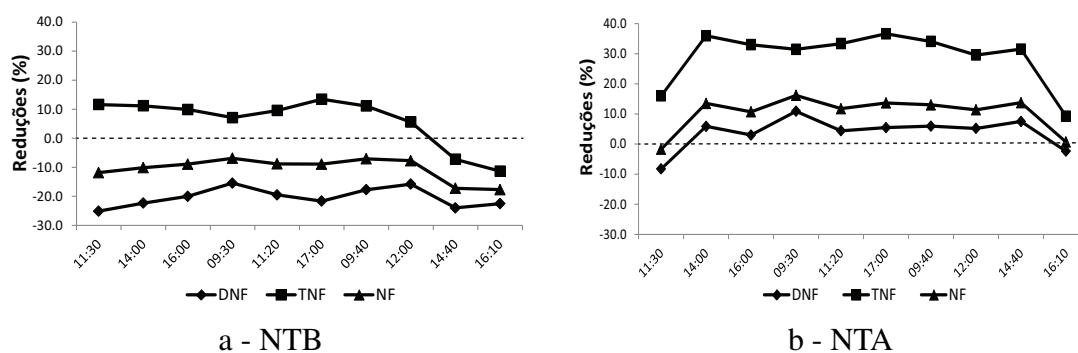


Figura 6.4: Redução na quantidade de DNF, TNF e total de NF formada ao longo do teste industrial nas duas linhas de produção.

A Figura 6.4a mostra que, na NTB, houve um aumento na formação de DNF, que chegou a atingir um valor 25 % superior ao DNF formado durante o estágio inicial. O mesmo comportamento é verificado na quantidade total de NF formada, que aumentou até cerca

de 12 %, ao contrário da formação do TNF, que registou uma redução efectiva de 13 %.

Apesar de não terem sido atingidas as condições operatórias desejadas na NTB, houve uma ligeira diminuição das temperaturas registadas ao longo da bateria, inclusive no primeiro nitrador, o que deveria reduzir a quantidade de DNF, como mostra a Equação (5.14), aqui retomada:

$$DNF^* = 0,96T_1^* - 0,50T_k^* - 0,14T_{AM}^* + 0,18Q_{AM,e}^* + 0,08\frac{F_B}{F_N}^* + 0,14t_r^* + 0,32\%AN_e^* - 0,29\%AS_e^*$$

Por outro lado, nesta mesma equação é visível que o aumento da percentagem mássica de benzeno (ou do $\frac{F_B}{F_N}$) resulta num aumento da quantidade de DNF formada, ainda que o peso desta variável seja inferior ao da temperatura. Contudo, a alteração efectuada nas condições operatórias resultou numa maior variação percentual do valor de $\frac{F_B}{F_N}$ em relação à temperatura, tendo originado uma maior formação de DNF. Como foi referido na Secção 5.4, a relação entre a razão $\frac{F_B}{F_N}$ e a quantidade de DNF formada não está de acordo com os dados de solubilidade (Apêndice E), uma vez que era esperado uma diminuição da solubilidade do ácido nítrico na fase orgânica com o aumento do benzeno nesta fase. No entanto, a Figura 6.3a evidencia um claro aumento do DNF provocado essencialmente pelo aumento da quantidade de benzeno na fase orgânica (Tabela 6.3). Estes resultados não estão de acordo com a teoria aceite para o mecanismo de formação dos nitrofenóis, onde é sugerido que a reacção de formação do fenol ocorre na fase orgânica por transferência do agente oxidante da fase aquosa para esta fase (Capítulo 2). Para confirmar esta teoria seria necessário um estudo mais aprofundado da solubilidade dos vários compostos à temperatura registada nos nitradores, que está fora do âmbito desta tese. Por outro lado, a ligeira diminuição do TNF a que se assistiu pode ter sido originada pela redução do tempo de passagem resultante do aumento do caudal volumétrico de ácido misto.

No caso da linha NTA observa-se uma redução na quantidade de subprodutos formada, que pode chegar a cerca de 37 % para o TNF, 11 % para o DNF e 16 % para o total de NF (Figura 6.4b). Na última amostra assiste-se a um aumento de formação de DNF e de TNF resultante da redução do excesso de benzeno para os valores iniciais que confirma a influência da percentagem mássica de benzeno na fase orgânica na quantidade de nitrofenóis formada. Nesta bateria de reactores também se observa que o efeito da diminuição da temperatura superou o efeito do aumento do excesso de benzeno, uma vez que se assistiu à diminuição da formação do DNF ao longo de todo o teste, ao contrário do que se registou na linha NTB.

Os resultados apresentados nesta secção evidenciam o sucesso dos testes realizados no que se refere à diminuição dos nitrofenóis formados e mostram que pequenas alterações às condições operatórias vigentes seriam suficientes para reduzir em cerca de 16 % a formação destes subprodutos, a um regime de produção efectivo de 100 %.

6.1.4 Validação dos resultados

Na posse das condições operatórias utilizadas durante os ensaios industriais é possível conhecer os valores das variáveis de saída previstos pelo MMR e comparar com as obtidas industrialmente de forma a avaliar o desempenho deste modelo. Tendo como referência as principais variáveis do processo, na Figura 6.5 são comparados os valores experimentais com os obtidos pelo MMR, para a linha NTA. Uma comparação semelhante é feita na Figura 6.6 para a linha NTB. A concordância entre valores experimentais e previstos é confirmada pela proximidade dos pontos à recta $y = 1$, a ponteados. É importante realçar que os valores de caudal de alimentação de ácido misto e de tempo de passagem da mistura, em ambas as linhas, estão fora da gama de validade dos modelos estatísticos. O mesmo se passa com os valores da razão molar de caudal de alimentação de benzeno e ácido nítrico da NTB.

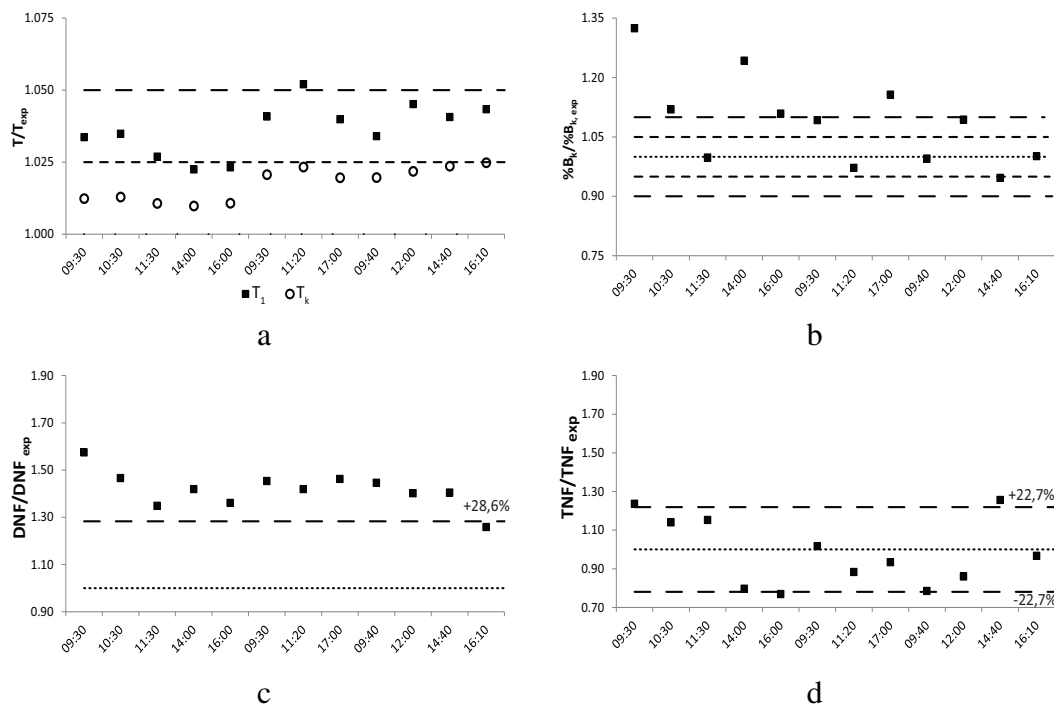


Figura 6.5: Temperatura à saída dos nitradores 1 e k , percentagem mássica de benzeno na fase orgânica e quantidade de DNF e TNF formada à saída da linha NTA previstas pelo MMR.

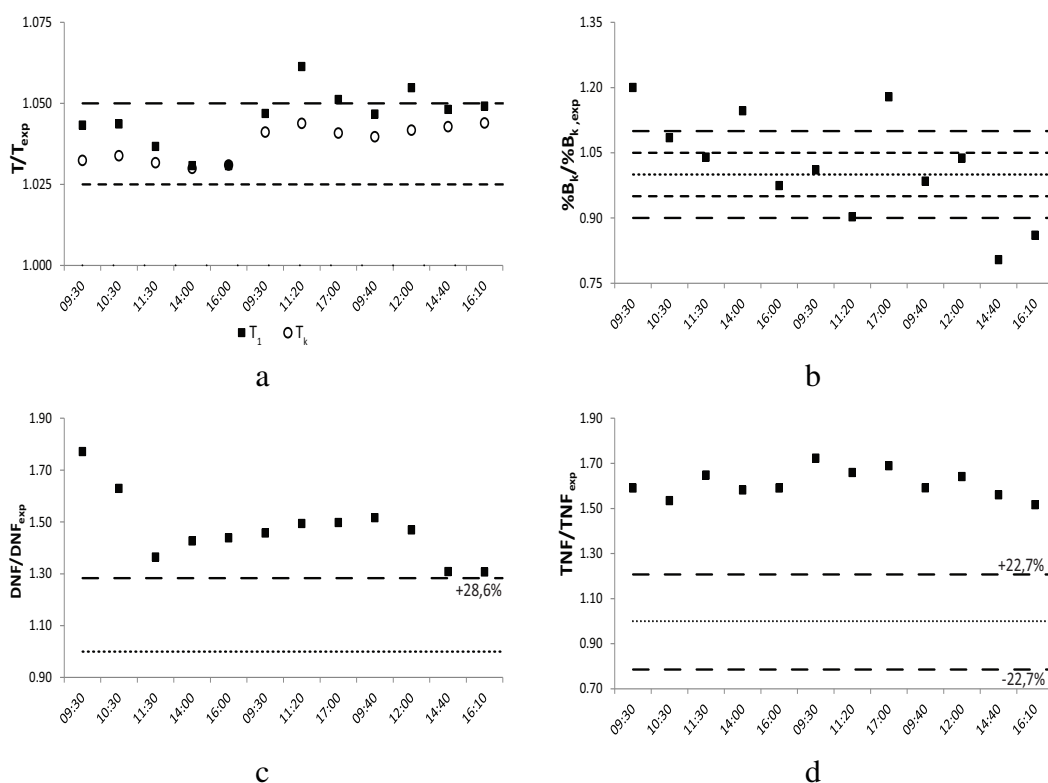


Figura 6.6: Temperatura   saída dos nitradores 1 e k , percentagem mássica de benzeno na fase orgânica e quantidade de DNF e TNF formada   saída da linha NTB previstas pelo MMR.

A análise da Figura 6.5a, relativa à linha NTA, permite concluir que a temperatura prevista   saída do primeiro e último reactor é superior   registada na instalação. A temperatura   saída do primeiro reactor apresenta desvios até 5 %, enquanto a previsão da temperatura   saída do último nitrador exibe desvios até 2,5 % face aos experimentais. Na linha NTB, Figura 6.6a, os valores estimados para a temperatura também são superiores aos medidos na instalação com desvios até 6 e 5 %, ligeiramente maiores que na linha NTA.

Na Figura 6.5b observa-se que na maioria das amostras recolhidas na NTA a percentagem mássica de benzeno na fase orgânica apresenta desvios compreendidos entre ± 10 %, embora o desvio da primeira amostra seja de aproximadamente 32 %. Uma justificação para a dispersão e desvios elevados em algumas amostras poderá ser encontrada na variação da percentagem mássica de MNB na corrente recuperada na *stripping* de benzeno e que é enviada para o tanque de alimentação da fase orgânica   bateria (Secção 3.3.1). Alterações na quantidade de vapor fornecido à coluna de *stripping* de benzeno podem resultar em diferentes teores de MNB no benzeno recuperado ao longo do teste. Durante os ensaios industriais não foram recolhidas amostras da corrente de alimentação da fase orgânica, cuja análise química permitiria confirmar esta suposição. A previsão da percen-

tagem mássica de benzeno à saída da NTB, Figura 6.6b, apresenta alguma dispersão, à semelhança do que aconteceu na Figura 6.5b.

Na Figura 6.5c verifica-se um fraco desempenho do MMR na previsão da quantidade de DNF formada. Para este subproduto, os valores previstos são sempre superiores aos experimentais e o desvio médio é de aproximadamente 40 %. Em relação ao TNF (Figura 6.5d) observa-se uma maior dispersão dos pontos, estando os desvios compreendidos entre -26 e 23 %. No caso da NTB, a quantidade prevista para os dois subprodutos é superior à experimental, resultando em desvios máximos de 77 % e 72 % para DNF e TNF, respectivamente (Figuras 6.6c e 6.6d).

As figuras apresentadas até ao momento mostram que as previsões da quantidade de subprodutos fenólicos utilizando o modelo matemático real ficam aquém do esperado com grandes diferenças entre o valor experimental e o previsto. Esta discrepância entre valores pode ter origem em dois factores: 1) As variáveis de entrada do modelo estatístico são a temperatura do primeiro e último nitradores determinadas pelo MMR. Por isso, possíveis diferenças no valor previsto para estas duas variáveis em relação aos valores experimentais afectam a previsão da formação de NF; 2) O modelo estatístico de formação de nitrofenóis foi construído com base em dados do histórico, cujas análises químicas foram efectuadas no laboratório de análises da CUF-QI. Embora as amostras recolhidas durante os ensaios industriais tenham sido analisadas exclusivamente no laboratório de desenvolvimento, onde o erro de análise é baixo (Apêndice A), as previsões estão afectadas pelo erro de medição do laboratório de análises, que não pode ser desprezado. A comparação entre dados de diferentes origens não é a prática mais indicada para uma correcta avaliação do modelo, contudo, neste caso, não há forma de contornar este inconveniente. Adicionalmente, o facto de algumas variáveis estarem fora da gama de validade dos modelos estatísticos pode ter contribuído para a obtenção de previsões pouco precisas nas quantidades de subprodutos formadas.

Na Figura 6.7 comparam-se as reduções na quantidade total de NF registadas durante o ensaio industrial com as reduções previstas pelo MMR, para ambas as linhas de produção. Novamente, estas reduções foram calculadas relativamente à média dos valores de NF nas amostras do estágio inicial.

É visível, em ambas as figuras, que as reduções previstas são sempre superiores às observadas no ensaio industrial. Na Figura 6.7a assiste-se a uma semelhança da evolução temporal entre as reduções experimentais e as previstas para a NTA. Na NTB (Figura 6.7b) também se verifica um comportamento semelhante, com a excepção dos dois pontos no final do ensaio. Este resultado é importante pois reflecte uma concordância entre o com-

portamento esperado e o real decorrente da alteração das condições operatórias, apesar de existir uma discrepância entre a quantidade efectivamente produzida e a prevista pelo modelo matemático real.

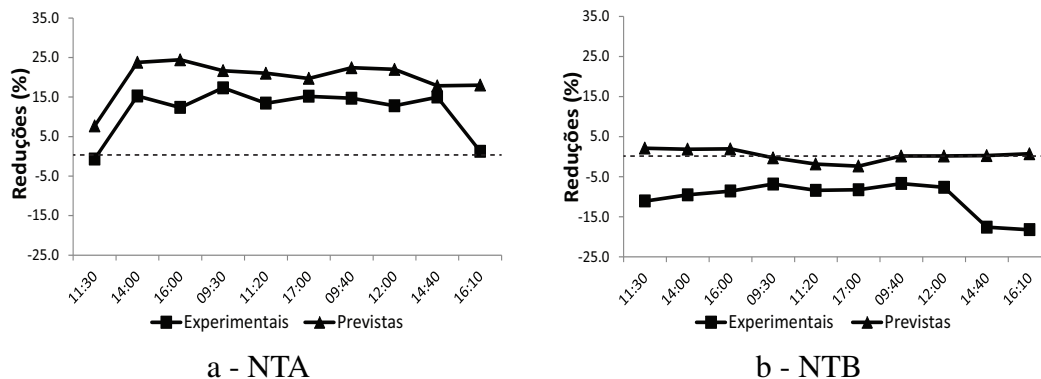


Figura 6.7: Reduções experimentais e previstas da quantidade total de nitrofenóis para ambas as linhas de produção.

6.2 Alimentação faseada de reagentes à bateria de reactores industriais

Estudos anteriores dedicados à etapa de reacção na fábrica de mononitrobenzeno indicaram que a minimização da quantidade de nitrofenóis também pode ser conseguida através do faseamento dos reagentes ao longo da bateria, manipulando deste modo as variáveis que influenciam a formação dos nitrofenóis, tais como a temperatura, em especial nos primeiros reactores, e a razão molar de caudais de alimentação.

6.2.1 Avaliação das diferentes alternativas de faseamento de reagentes

Na configuração actual do processo os reagentes são introduzidos no primeiro reactor de nitração através de alimentações separadas: fase orgânica e ácido misto. Mantendo a alimentação do ácido sulfúrico apenas ao primeiro nitrador, neste estudo são avaliados três cenários distintos para a introdução faseada dos reagentes ao longo da bateria:

- i Alimentação faseada de benzeno.
- ii Alimentação faseada de ácido nítrico.

iii Alimentação faseada de benzeno e ácido nítrico.

Um trabalho de optimização desta rede de reactores efectuado anteriormente permitiu concluir que, na configuração mais vantajosa, 45 % do caudal de ácido nítrico é introduzido no reactor $k - 2$ aumentando o caudal de alimentação de fase orgânica ao primeiro reactor (Gaudêncio et al., 2014). Na determinação desta configuração óptima foram contabilizadas as restrições processuais relativas aos limites máximos para a percentagem mássica de benzeno na corrente de MNB bruto, bem como para a concentração de nitratos no efluente pobre da fábrica. O desempenho da rede de reactores e a solução óptima foram determinados com base no Modelo Matemático Ideal - MMI.

Tendo em consideração os resultados promissores descritos em Gaudêncio et al. (2014) foram efectuadas as alterações necessárias para testar o impacto da alimentação faseada de ácido nítrico ao nitrador $k - 2$ da fábrica na produção de MNB.

6.2.2 Ensaio industriais

Procedimento experimental

Foram três os ensaios de alimentação faseada, com procedimentos resumidos na Tabela 6.4, onde cada teste foi dividido em diferentes cenários. Cada cenário é identificado pela alteração do grau de faseamento do caudal de ácido nítrico alimentado ao nitrador $k - 2$ e/ou por uma modificação do caudal de fase orgânica relativamente ao caudal normalmente utilizado. Estes encontram-se ordenados na Tabela 6.4 por aumento do caudal de alimentação de fase orgânica adicionado à bateria e por aumento do faseamento de ácido nítrico ao nitrador $k - 2$. Entre o primeiro e o segundo teste houve uma ligeira modificação no procedimento experimental. O primeiro teste industrial iniciou-se com o faseamento do ácido nítrico e só depois de se atingir o valor pretendido é que se aumentou o caudal de fase orgânica. Contudo, com base na experiência adquirida, decidiu-se inverter a ordem de alteração dos caudais dos reagentes começando por aumentar o caudal de fase orgânica até ao valor máximo permissível, altura em que se inicia o faseamento do ácido nítrico.

Em todos os testes industriais ocorreram paragens não programadas devido a problemas processuais. Destaca-se o segundo teste industrial que foi frequentemente interrompido, dando origem a uma grande diversidade de dados obtidos em dias distintos e, consequentemente, a diferentes condições operatórias. Apesar disso, optou-se por analisar todos os dados em conjunto, resultando numa ordenação dos cenários que não corresponde à evolução temporal do ensaio.

Tabela 6.4: Procedimento experimental usado nos três testes de alimentação faseada.

	Regime de produção (%)	Cenário	Percentagem de faseamento de ácido nítrico ao nitrador $k-2$	Percentagem de aumento do caudal de fase orgânica no 1º nitrador
1º teste	72-89	I.I	-	-
		I.II	20	-
		I.III	45	-
		I.IV	45	+5
		I.V	45	+7,5
2º teste	94-106	II.I	-	-
		II.II	-	+4,8
		II.III	-	+5,1
		II.IV	-	+5,3
		II.V	-	+6,2
		II.VI	15	+6,2
		II.VII	25	+6,7
		II.VIII	35	+5,1
		II.IX	45	+5,1
3º teste	100	III.I.1	-	-
		III.I.2*	-	-
		III.II	-	+4,3
		III.III	-	+6,3
		III.IV	-	+7,8
		III.V	30	+7,8
		III.VI	45	+7,8
		III.VII	45	+8,6
		III.VIII	45	+9,2
III.IX	45	+9,9		

* Aumento do caudal de ácido sulfúrico que se manteve nos cenários seguintes deste teste.

No terceiro teste, o cenário que traduz o funcionamento normal da instalação, sem faseamento do ácido nítrico ou aumento do caudal de fase orgânica, foi dividido em dois cenários distintos: o cenário I.1 - corresponde às condições operatórias vigentes na instalação imediatamente antes do início do ensaio - e o cenário I.2, onde se aumentou o caudal de ácido sulfúrico com o objectivo de diminuir a temperatura do último nitrador (de 1,13 para 1,08), mantendo inalterado o caudal de ácido nítrico. Esta alteração nas condições de operação da fábrica foi mantida durante todo o teste e permite confirmar novamente a influência da temperatura da reacção na formação dos nitrofenóis, independentemente do faseamento do ácido nítrico e/ou do aumento do caudal de alimentação de fase orgânica (Secção 6.1). A temperatura mínima atingida no último nitrador foi de 1,09, por limitação no caudal máximo de ácido misto que a bomba de alimentação pode debitar.

Na Tabela 6.4 observa-se ainda que o regime de produção não foi constante ao longo dos dois primeiros testes. No entanto, esta situação não é problemática porque os resultados

são analisados por quantidade de MNB produzido. Para além disso, a percentagem mássica do ácido nítrico à saída da bateria foi mantida sensivelmente no mesmo valor, o que permite uma comparação da quantidade de NF formada entre os vários cenários.

Sempre que possível foram recolhidas no mínimo duas amostras em cada cenário. Os resultados obtidos serão analisados em termos de quantidade de 2,4-dinitrofenol (DNF), trinitrofenol (TNF) e total de nitrofenóis (NF), sendo que este último inclui todos os compostos fenólicos formados no processo de produção de MNB referidos antes na Secção 6.1.3. A quantidade de DNB foi também quantificada no terceiro teste e a evolução da sua formação foi analisada face às alterações das condições operatórias em cada cenário.

A análise dos resultados será efectuada de forma separada para os dois tipos de subprodutos (NF e DNB).

Resultados Experimentais - Impacto na formação dos nitrofenóis

Na Figura 6.8 representa-se a evolução da quantidade total de nitrofenóis formada para cada cenário nos três testes industriais. Os resultados obtidos para cada um dos compostos ao longo dos cenários encontram-se no Apêndice D.2, bem como as percentagens mássicas de benzeno na fase orgânica e de ácido nítrico na fase aquosa no final da bateria. As análises ao ácido nítrico na fase aquosa permitem comprovar que se pode considerar conversão completa ao longo de todos os cenários. Na Figura 6.9 apresenta-se a evolução da temperatura nos nitradores 1, $k - 1$ e k , resultante das modificações efectuadas às condições operatórias ao longo dos vários cenários.

Para facilitar a análise de resultados estes serão discutidos separadamente para cada teste.

Primeiro teste

No cenário I.II do primeiro teste, a evolução da quantidade total de nitrofenóis ao longo da bateria apresenta um comportamento inesperado, com aumento dos NF muito acentuado do reactor $k - 2$ para o reactor $k - 1$, registando-se depois uma diminuição no reactor k . Esta aparente anomalia pode dever-se a erros de recolha e/ou análises químicas das amostras. Por esta razão, o cenário I.II não será considerado para análise dos resultados do faseamento do ácido nítrico. Nos cenários I.III e I.IV na Figura 6.8a é evidente uma redução da quantidade de nitrofenóis nos nitradores intermédios, que não se faz sentir no primeiro nitrador. No cenário I.V a diminuição de nitrofenóis no primeiro nitrador atinge cerca de 10 %. Contudo, nos cenários I.III a I.IV o faseamento do ácido nítrico ao nitrador

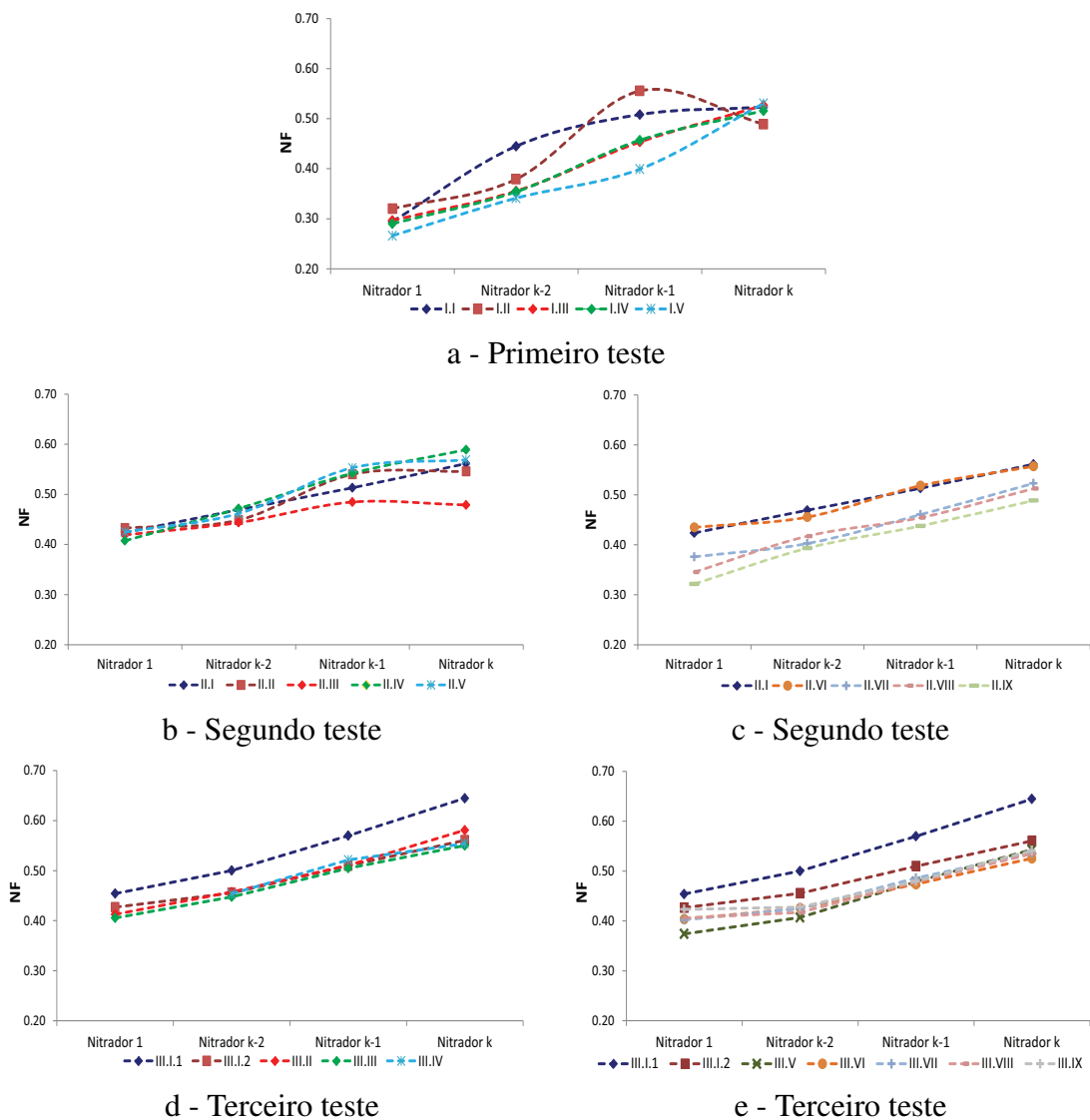


Figura 6.8: Evolução da quantidade total de nitrofenóis por tonelada de MNB produzido em cada nitrador durante testes de AF.

$k - 2$ é de 45 %, originando uma diminuição da quantidade de MNB produzida no primeiro nitrador face ao cenário I.I e, conseqüentemente uma diminuição da temperatura aí registada (Figura 6.9a). Assim, uma comparação da quantidade de subprodutos formada neste nitrador não é recomendada.

As reduções da quantidade total de NF formada ao longo da bateria são atenuadas à saída do último nitrador, onde não é notória a diferença face ao cenário I.I, Tabela 6.5. No entanto, é importante referir que se observou uma diminuição efectiva na quantidade de TNF formada em cerca de 12 %, sendo este o subproduto que é mais difícil eliminar do MNB final. Nesta Tabela 6.5, as reduções foram determinadas relativamente ao cenário I.I (sem faseamento do ácido nítrico e sem aumento do caudal de fase orgânica). Os resul-

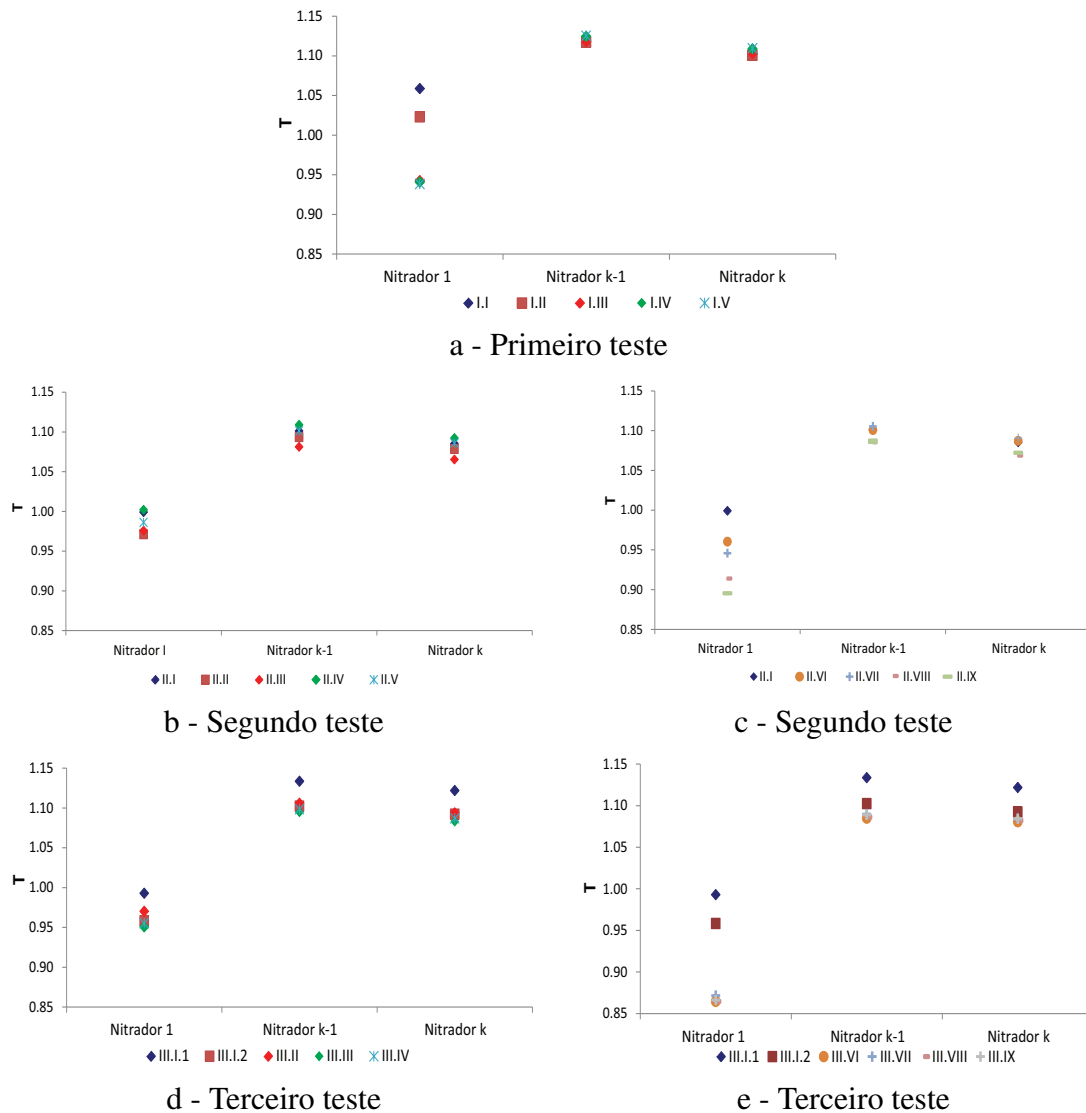


Figura 6.9: Evolução da temperatura em cada nitrador durante testes de AF.

tados são relativos aos nitradores $k - 2$ e k porque a produção de MNB nestes nitradores é idêntica em todos os cenários, o que permite mostrar reduções significativas para o reactor $k - 2$ (até 23 % no cenário I.V).

Tendo atingido redução nos nitrofenóis ao longo da bateria interessa apresentar possíveis justificações para o facto de no último nitrador a quantidade de nitrofenóis ser semelhante em todos os cenários. A percentagem mássica de ácido nítrico residual na fase ácida, que é muito semelhante em todos os cenários (Tabela D.5 do Apêndice D.2) em conjunto com a temperatura verificada nos vários cenários, podem ser razões para este resultado. Na literatura (Urbanski, 1964), uma das causas apontadas para a formação do fenol, precursor dos nitrofenóis, é a função oxidante que o ácido nítrico desempenha quando se encontra

Tabela 6.5: Reduções obtidas nas quantidades de DNF, TNF e total de NF formadas nos nitradores $k - 2$ e k no primeiro teste industrial de alimentação faseada.

Nitrador	Subprodutos	Reduções (%)			
		I.II	I.III	I.IV	I.V
$k - 2$	DNF	10,5	15,6	15,9	18,9
	TNF	18,8	34,0	35,6	37,4
	NF	14,8	20,1	20,4	23,3
k	DNF	7,2	-2,9	-1,6	-4,6
	TNF	18,0	8,5	15,0	11,6
	NF	6,5	-0,7	1,4	-1,4

em quantidades residuais, o que pode explicar o aumento de nitrofenóis verificado. De acrescentar que o tempo de passagem da mistura reaccional pode ter contribuído para o aumento da quantidade de NF formada no último nitrador, onde a temperatura é elevada, e não há ganhos na quantidade de MNB produzida. Estes resultados indicam que, para regimes abaixo de 89 %, o tempo de passagem deve ser minimizado para evitar o contacto entre os reagentes que dão origem aos nitrofenóis, sem perda de produtividade.

Segundo teste

De forma a facilitar a análise dos resultados das Figuras 6.8b e 6.8c, relativas ao segundo teste industrial apresentam-se na Tabela 6.6 as reduções alcançadas nas quantidades de DNF, TNF e total de NF formadas nos nitradores $k - 2$ e k ao longo dos vários cenários.

Tabela 6.6: Reduções obtidas nas quantidades de DNF, TNF e total de NF formadas nos nitradores $k - 2$ e k no segundo teste industrial de alimentação faseada.

Nitrador	Subprodutos	Reduções (%)							
		II.II	II.III	II.IV	II.V	II.VI	II.VII	II.VIII	II.IX
$k - 2$	DNF	3,4	3,1	-2,6	1,5	1,5	6,6	7,7	12,8
	TNF	9,8	20,8	4,8	5,8	15,4	26,7	40,3	48,4
	NF	4,4	5,4	-0,5	1,6	2,9	14,2	11,1	16,2
k	DNF	5,8	14,8	-5,8	-1,0	-0,1	4,1	6,6	10,7
	TNF	-5,9	21,3	-0,8	-1,4	3,2	4,2	19,4	25,0
	NF	2,8	14,7	-4,9	-1,3	0,8	6,8	8,7	13,0

O aumento da percentagem mássica de benzeno na fase orgânica, cenários II.II a II.V, não conduz a alterações significativas na formação de nitrofenóis no primeiro nitrador e no reactor $k - 2$ (Tabela D.3 do Apêndice D.2). A Tabela 6.6 confirma este resultado

para o nitrador $k - 2$, evidenciando uma redução na formação total dos subprodutos pouco significativa, chegando a ser negativa no cenário II.IV.

À saída do nitrador $k - 1$, Figura 6.8b, existe uma redução significativa da quantidade de NF no cenário II.III em relação ao obtido pelo cenário II.I. Porém, os cenários II.II, II.IV e II.V apresentam quantidades de NF muito semelhantes entre si e superiores às obtidas pelo cenário II.I. Através da Figura 6.9c verifica-se que a temperatura mais baixa corresponde ao cenário II.III, o que justifica o resultado obtido. Analisando os resultados no último nitrador constata-se que há um aumento na formação de NF nos cenários II.IV e II.V, enquanto nos cenários II.II e II.III se observa uma redução (Tabela D.3 do Apêndice D.2). Esta diminuição nos nitrofenóis no cenário II.III tem origem numa menor quantidade de DNF no último nitrador em relação à determinada no nitrador anterior, que normalmente não é registada, pelo que pode corresponder a falha na análise da amostra do último nitrador. A redução na quantidade de nitrofenóis formada no cenário II.II pode ser explicada pelas temperaturas de nitração inferiores a 1,08 e à elevada percentagem mássica de benzeno na fase orgânica à saída do último nitrador (Tabela D.5 do Apêndice D.2). Nos restantes cenários (II.IV e II.V) a temperatura atingida à saída do nitrador k é semelhante ou superior à do cenário II.I, apesar do aumento da percentagem mássica de benzeno na fase orgânica no final da bateria.

O faseamento do ácido nítrico (cenários II.VI a II.IX) tem impacto na formação dos subprodutos ao longo de toda a bateria, como mostra a Figura 6.8c. As reduções nos nitrofenóis formados nestes cenários são elevadas, à excepção do cenário II.VI, como se pode comprovar na Tabela 6.6. Este cenário apresenta quantidades de NF muito próximas do cenário II.I, para todos os nitradores. Uma justificação para este resultado poderá estar no tempo de estabilização do sistema, pois estas amostras foram recolhidas pouco tempo depois da modificação das condições de operação iniciais.

É nos cenários II.VIII e II.IX que se observa uma maior redução na quantidade de NF (8,7 e 13,0 %, respectivamente) à saída do nitrador k . Nos cenários II.VIII e II.IX é visível uma diminuição da temperatura ao longo da bateria em relação aos cenários II.VI e II.VII (Figura 6.9c). A temperatura mais baixa conseguida no primeiro nitrador, cenário II.IX, deu origem a uma menor formação de NF neste nitrador, que se manteve ao longo da bateria, apesar de a temperatura neste cenário à saída do último nitrador ser ligeiramente superior à verificada no cenário II.VIII.

Confirma-se novamente que a alteração das condições operatórias tem maior impacto na formação de trinitrofenol do que na formação de dinitrofenol. No cenário II.IX atingiu-se uma redução na formação do TNF de cerca de 48 % e 25 % à saída dos nitradores $k - 2$ e

k , respectivamente, tendo-se observado também reduções significativas de cerca de 13 % e 11 % na formação do DNF.

Terceiro teste

Face aos resultados obtidos na Secção 6.1 tomou-se a decisão realizar testes a temperatura inferior ao longo da bateria atingindo 1,08 no último nitrador. Na Tabela 6.7 registam-se as reduções alcançadas na quantidade de nitrofenóis neste teste em cada cenário face ao cenário III.I.1, cuja análise será feita a par das Figuras 6.8d e 6.8e.

Tabela 6.7: Reduções obtidas nas quantidades de DNF, TNF e total de NF formadas nos nitradores $k - 2$ e k no terceiro teste industrial de alimentação faseada.

Nitrador	Sub- produtos	Reduções (%)								
		III.I.2	III.II	III.III	III.IV	III.V	III.VI	III.VII	III.VIII	III.IX
$k - 2$	DNF	-1,4	-2,6	-2,0	-3,1	4,6	1,3	0,6	3,2	0,3
	TNF	31,7	35,0	39,0	36,5	53,3	53,3	53,3	53,0	50,7
	NF	8,9	8,6	10,5	9,3	18,6	14,9	15,1	16,6	14,5
k	DNF	4,1	-3,8	2,6	1,5	1,8	4,4	2,7	4,3	2,9
	TNF	27,7	31,4	34,2	34,3	38,4	41,1	40,5	38,5	38,0
	NF	13,0	9,9	14,7	14,1	15,8	18,5	16,9	17,1	16,1

Na Figura 6.8d verifica-se que é no cenário III.I.1 que a quantidade de NF ao longo dos reactores é maior. Uma justificação para este facto poderá estar na temperatura nos nitradores (Figura 6.9d), que é superior à dos restantes cenários. No cenário III.I.2, o aumento do caudal de ácido misto à entrada da bateria e conseqüente diminuição da temperatura ao longo dos nitradores (Figura 6.9d) originou um decréscimo significativo na quantidade de NF formada, apresentando reduções de 13 % à saída do último nitrador (Tabela 6.7). De realçar ainda que o composto nitrofenólico que apresenta maior redução na sua formação é o TNF (≈ 28 % no último nitrador). Este resultado está de acordo com o obtido nos ensaios de optimização das condições operatórias actuais, analisados na secção anterior.

O aumento do caudal de alimentação da fase orgânica nos cenários III.II, III.III e III.IV, com a temperatura do último nitrador em cerca de 1,09, contribuíram para uma diminuição significativa da quantidade de TNF e muito ligeira no DNF neste nitrador (no cenário III.II até é negativa), resultando globalmente numa redução pouco significativa na quantidade de NF à saída da bateria de reactores quando comparada com a redução atingida no cenário III.I.2.

Na Figura 6.8e verifica-se que o faseamento do ácido nítrico tem impacto na formação dos subprodutos ao longo de toda a bateria, conduzindo à sua diminuição. O aumento do faseamento do ácido nítrico ao nitrador $k - 2$ de 30 % (cenário III.V) para 45 % (cenário III.VI a III.IX), conduziu uma redução na quantidade de NF formada à saída do último nitrador, embora não muito acentuada, quando comparado com a redução originada pela diminuição da temperatura.

À semelhança do teste anterior, era desejado obter uma percentagem mássica de benzeno ($\%B_k$) de 0,20 ou superior à saída da bateria. Através da Tabela D.5 no Apêndice D.2 é possível constatar que no cenário III.IV se atingiu aproximadamente este valor. Nos cenários seguintes este objectivo não foi atingido possivelmente devido a variações da composição das correntes de recuperação na composição das correntes de alimentação do ácido nítrico e fase orgânica. Assim, a influência do aumento da percentagem mássica de benzeno na fase orgânica à saída da bateria não pode ser analisada como pretendido. A maior redução conseguida corresponde ao cenário III.VI (Tabela 6.7), onde se registou a menor temperatura no último nitrador (Figura 6.9e).

A discussão de resultados do terceiro teste apresentada até ao momento incidiu maioritariamente nas reduções obtidas tendo como ponto de partida o cenário III.I.1. Porém, podem considerar-se três situações distintas ao longo do teste industrial e analisar os efeitos individuais de cada variável processual.

- Situação 1: Diminuição da temperatura no final da bateria para cerca de 1,09 - cenário III.I.2.
- Situação 2: Aumento da $\%B_k$ para valores superiores a 0,20, mantendo a temperatura no último nitrador em cerca de 1,09 - cenário III.IV.
- Situação 3: Faseamento do ácido nítrico ao nitrador $k - 2$, mantendo a temperatura no último nitrador da bateria em 1,09 e o valor de $\%B_k$ elevado (superior a 0,20) - média dos valores obtidos nos cenários III.VI a III.IX.

Na Tabela 6.8 encontram-se as reduções alcançadas na quantidade de DNF, TNF e de total de NF à saída do último nitrador para as situações 1 a 3 face às condições operatórias anteriores, possibilitando uma análise dos efeitos individuais de cada variável processual e dos seus efeitos conjugados.

Analisando esta tabela constata-se que as maiores reduções nos NF foram conseguidas com a diminuição da temperatura ao longo da bateria (Situação 1 face ao cenário III.I.1). Quando se aumenta a $\%B_k$, mantendo a temperatura baixa no final da bateria (Situação 2), não se verifica uma redução acentuada nos nitrofenóis face à Situação 1, rondando apenas

Tabela 6.8: Comparação das reduções alcançadas na quantidade de DNF, TNF e total de NF formada à saída da bateria face às várias situações.

		Reduções (%) obtidas relativamente a:		
		Cenário III.I.1	Situação 1	Situação 2
Situação 1	DNF	4,1		
	TNF	27,7	-	-
	NF	13,0		
Situação 2	DNF	1,5	-2,8	
	TNF	34,2	9,1	-
	NF	14,1	1,2	
Situação 3	DNF	3,6	-0,5	2,2
	TNF	39,5	16,3	7,9
	NF	17,1	4,7	3,5

1 %. No entanto, as condições da Situação 2 traduzem uma redução de 9 % na quantidade de TNF formada relativamente à Situação 1.

O impacto individual do faseamento de 45 % do caudal de ácido nítrico ao nitrador $k - 2$, avaliao comparando a Situação 3 face à Situação 2, manifestou-se através de uma redução de cerca de 3,5 % na quantidade total de NF. Nas condições da Situação 3, quando se restringe a análise à formação de TNF verifica-se que as reduções são bastante acentuadas, atingido uma redução de 16 % face à Situação 1 e de 8 % relativamente à Situação 2.

Resultados Experimentais - Formação do Dinitrobenzeno

Apesar de ser formado em pequenas quantidades, suspeita-se que o DNB presente no MNB envenene o catalisador industrial na produção de anilina (Berretta e Boyd, 2013). Berretta e Boyd realizaram uma série de ensaios, a nível industrial e laboratorial, em reactores tubulares e agitados, chegando à conclusão que o faseamento do ácido nítrico tem impacto na formação do DNB, conduzindo à sua redução.

No terceiro teste de alimentação faseada também foi quantificada a formação do dinitrobenzeno (DNB) ao longo da bateria de nitradores de forma a perceber qual o impacto das variáveis operatórias na sua formação.

A quantidade de DNB formada ao longo dos nitradores por quantidade de MNB produzido é apresentada na Figura 6.10, e na Tabela 6.9 estão quantificadas as reduções na quantidade de DNB formada quando comparadas com o Cenário III.I.1 (base).

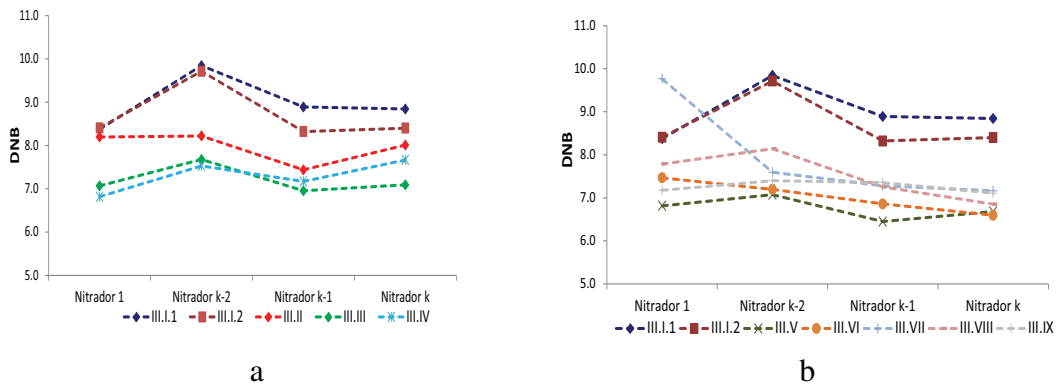


Figura 6.10: Evolução da quantidade de DNB por tonelada de MNB produzido em cada nitrador.

Da análise dos resultados da Figura 6.10 constata-se que ocorreu uma diminuição da quantidade de DNB ao longo dos cenários. Além disso, verifica-se que a quantidade do composto dinitrado por quantidade de MNB produzido se mantém sensivelmente constante ao longo dos nitradores, independentemente do cenário estudado. De realçar que este perfil é diferente do que se regista na formação dos nitrofenóis, em que a razão nitrofenóis/MNB aumenta à medida que a produção em MNB aumenta.

Ao contrário do que se verificou no estudo dos nitrofenóis, a diminuição da temperatura não tem uma influência tão acentuada na formação do DNB, promovendo uma redução de apenas 5 % (cenário III.I.2, Tabela 6.9). Porém, à medida que se aumenta o caudal de alimentação da fase orgânica a formação do DNB diminui (Figura 6.11), conseguindo-se reduções até 25 % no cenário III.VI face ao cenário III.I.1. O impacto desta variável pode ser explicado pela competição que existe entre o benzeno e o MNB pelo ião nítrio (Guenkel et al., 1996). Sendo a reacção de dinitração mais lenta que a reacção de mononitrção, uma maior quantidade de benzeno irá favorecer a produção de MNB.

Tabela 6.9: Reduções obtidas na quantidade de DNB formada no último nitrador no terceiro teste industrial de alimentação faseada.

Reduções (%)								
III.I.2	III.II	III.III	III.IV	III.V	III.VI	III.VII	III.VIII	III.IX
5,0	9,4	19,8	13,3	24,4	25,4	19,0	22,5	19,6

6.2.3 Conclusões

A análise dos resultados obtidos nestes ensaios industriais permite concluir que no geral se observam maiores reduções na quantidade total de NF à saída do nitrador $k - 2$ face

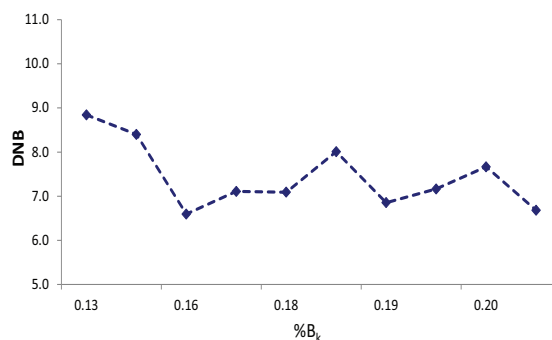


Figura 6.11: Quantidade de DNB formada por quantidade de MNB produzido em função da percentagem mássica de benzeno na fase orgânica à saída do último nitrador.

às obtidas à saída da bateria. Uma explicação para este resultado é a diminuição da temperatura na bateria até ao nitrador $k - 2$ originada pelo faseamento de parte do caudal de ácido nítrico, que conduz a uma redução na formação dos nitrofenóis. Nos restantes nitradores, a diminuição na temperatura já não é tão acentuada, favorecendo a formação dos nitrofenóis no final da reacção.

No geral, os testes de alimentação faseada conduziram a uma diminuição significativa da quantidade de nitrofenóis formada. No segundo teste, a maior redução na quantidade total destes subprodutos à saída do último nitrador foi atingida no cenário em que se faseou 45 % do ácido nítrico e o aumento do caudal de fase orgânica foi de 5,1 %. Este resultado foi superado no terceiro teste, em que se reduz a temperatura no último nitrador para valores próximos de 1,08. É importante lembrar que neste teste não foi possível obter o valor pretendido de $\%B_k$, em simultâneo com o faseamento de 45 % do caudal de ácido nítrico. Todavia, o aumento do caudal de fase orgânica, por si só, originou um impacto pouco significativo na formação dos nitrofenóis em todos os testes realizados.

Os resultados obtidos nos testes industriais são promissores e confirmam a possibilidade de diminuir a quantidade de nitrofenóis formada, especialmente de TNF, através da modificação das condições operatórias. Este maior impacto na quantidade de trinitrofenol é uma vantagem adicional, uma vez que a eliminação deste subproduto do MNB é mais difícil que a do DNF.

Em relação ao DNB, verifica-se que a temperatura tem pouca influência na formação deste composto. Ao contrário do que acontece com os nitrofenóis, o aumento do caudal de fase orgânica tem uma forte influência na quantidade de DNB formada, registando-se uma diminuição significativa. Também o faseamento do caudal de reagente ácido provoca uma diminuição no DNB formado. No total, foi possível reduzir em cerca de 22 % a quantidade de DNB formada por quantidade de MNB produzido, evidenciando uma clara

vantagem na operação da instalação com alimentação faseada de 45 % do caudal de ácido nítrico ao nitrador $k - 2$ e um aumento do caudal de alimentação de fase orgânica, mantendo a temperatura em valores mais baixos que os normalmente utilizados na instalação industrial.

É importante realçar que, nos segundo e terceiro testes, os resultados foram obtidos a um regime de produção elevado ($\geq 100\%$), onde alguns equipamentos da instalação se encontram muito próximo da sua capacidade máxima. Tendo em consideração os bons resultados obtidos nestes testes industriais propõe-se, como trabalho futuro, a realização de testes industriais a regimes de produção semelhantes ao do primeiro teste (p.e. 83 %), mantendo a temperatura  saída da bateria o mais baixa possível, de forma a verificar o impacto da alimentação faseada do ácido nítrico em simultâneo com o aumento do caudal de fase orgânica na redução da formação dos nitrofenóis.

6.2.4 Validação de resultados

Os testes industriais de alimentação faseada apresentados nesta secção tiveram como base o estudo de optimização da rede actual de reactores, onde se considerou a possibilidade de fasear as matérias-primas. O modelo matemático utilizado neste estudo foi o MMI. O melhoramento deste modelo deu origem ao Modelo Matemático Real (MMR) e é interessante avaliar o seu desempenho na previsão das condições operatórias em condições de alimentação faseada de ácido nítrico, comparando com os resultados dos testes. Na Figura 6.12 é apresentada uma comparação entre os valores experimentais e os previstos para: temperatura do primeiro e último nitrador; percentagem mássica de benzeno na fase orgânica  saída da bateria; e quantidades de DNF e TNF formadas por quantidade de MNB produzido.

A concordância entre os valores previstos pelo MMR para a temperatura do primeiro e do último nitrador e os valores experimentais já registada na Secção 4.6 é aqui confirmada. A temperatura no primeiro nitrador apresenta maiores desvios, que ainda assim não ultrapassam os 5 % (Figura 6.12a).

A Figura 6.12b mostra previsões dispersas para o $\%B_k$, principalmente nos valores mais elevados, e desvios consideráveis quando comparados com os dados experimentais. De facto, apenas algumas amostras estão delimitadas pelos desvios de $\pm 10\%$. Uma possível causa que pode dar origem a esta diferença é o desconhecimento da composição exacta da corrente de benzeno evaporada na *stripping* de benzeno (Secção 6.1.4).

Também foram confrontadas as previsões dos nitrofenóis formados por quantidade de

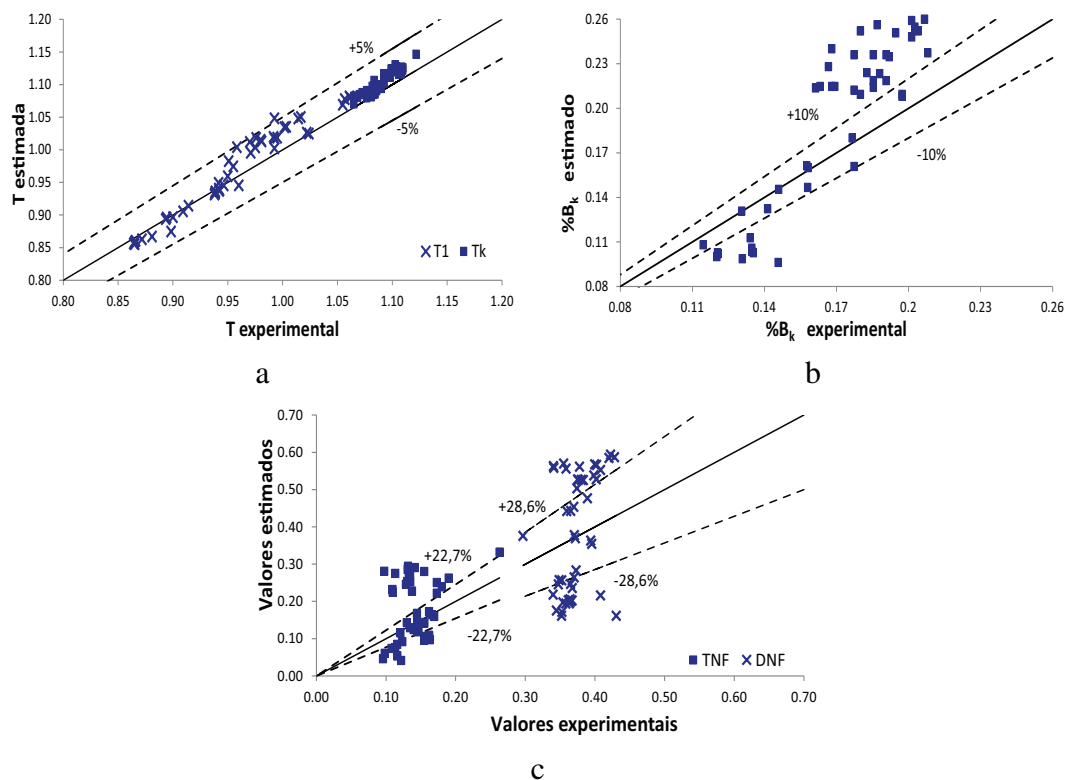


Figura 6.12: Comparação dos valores experimentais com os previstos pelo MMR para: a) Temperatura do primeiro e último nitrador; b) percentagem mássica de benzeno na fase orgânica à saída da bateria; c) quantidades de DNF e TNF formadas por tonelada de MNB.

MNB produzido com os valores experimentais recolhidos durante os ensaios de alimentação faseada. As linhas a tracejado na Figura 6.12c representam o erro de medição determinado nos estudos de repetibilidade e reprodutibilidade do laboratório de análises da CUF-QI (Apêndice A.1). É visível que os desvios entre os valores previstos e os experimentais para o TNF são ligeiramente menores que os obtidos para o DNF. Este resultado era esperado visto que a capacidade de previsão do modelo do TNF é significativamente superior à do modelo do DNF (Secção 5.4.2). A causa que poderá justificar esta dispersão dos resultados também pode estar associada a uma inadequada comparação dos dados experimentais analisados no laboratório de desenvolvimento com resultados de modelos estatísticos assentes em dados do laboratório de análises (Secção 6.1.4).

Outra forma de validar o modelo consiste em comparar as reduções na quantidade total de NF formada obtidas experimentalmente com as previstas pelo MMR (Figura 6.13). Estas reduções foram calculadas para todos os cenários de cada teste, tendo por base os NF formados nos cenários I.I, II.I e III.I.1. Na Figura 6.13 os pontos a vermelho correspondem a cenários onde existe alimentação faseada do ácido nítrico, enquanto os

pontos a azul são relativos aos restantes cenários.

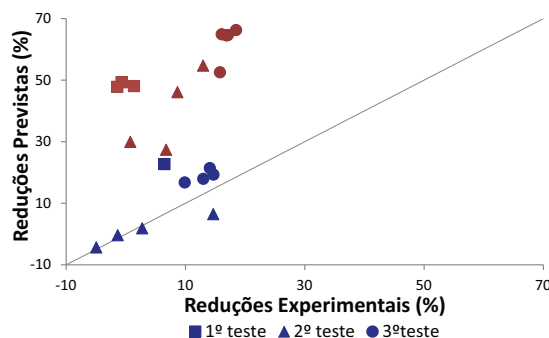


Figura 6.13: Comparação entre as reduções na quantidade total de NF formada experimentais e previstas pelo MMR para os três testes de alimentação faseada.

As reduções previstas pelo MMR são geralmente superiores às experimentais, especialmente nos cenários onde é efectuada a alimentação faseada do ácido nítrico (pontos a vermelho). De facto, durante o faseamento do ácido nítrico são atingidos valores de temperatura no primeiro nitrador e de $\frac{F_B}{F_N}$ que não se registam durante o funcionamento normal da instalação e, por isso, durante a validação do MMR, o modelo estatístico para os nitrofenóis é aplicado fora da gama de validade. Também o caudal de alimentação de ácido misto em alguns cenários referentes aos segundo e terceiro testes, se encontra fora da gama de validade do modelo devido aos elevados regimes de produção, afectando simultaneamente, o tempo de passagem da mistura na bateria de reactores.

O Modelo Matemático Real (MMR) foi utilizado para replicar os resultados descritos em Gaudêncio et al. (2014) e verificar se existiriam condições operatórias mais vantajosas que minimizassem a formação dos nitrofenóis, tendo em conta a configuração existente actualmente na fábrica. Os resultados obtidos através do MMR revelaram ser muito próximos aos obtidos anteriormente, apontando para o faseamento de 49 % do caudal de alimentação de ácido nítrico ao nitrador $k - 2$ com um aumento simultâneo de 22 % do caudal de fase orgânica face ao valor nominal. No que respeita ao ácido nítrico verifica-se que durante os ensaios o faseamento deste reagente esteve muito próximo dos valores obtidos na optimização, mas o aumento do caudal de fase orgânica conseguido experimentalmente está ainda longe do considerado óptimo.

6.3 Síntese de rede de reactores

O trabalho apresentado até agora incidiu no melhoramento do modelo matemático da nitrção e no subsequente estudo de optimização das condições operatórias, ambos com o

propósito de diminuir os subprodutos fenólicos formados durante a nitrção adiabática do benzeno no processo industrial vigente na CUF-QI. Apesar da inegável utilidade da optimização de processos, a sua aplicação a processos e equipamentos já existentes limita a solução óptima obtida. Assim, surgiu a ideia de expandir o âmbito do problema de optimização. Nesta secção, será analisada a possibilidade de construir uma rede de reactores hipotética que possibilite a mesma produção de MNB que a configuração actual na CUF-QI, reduzindo ao máximo a quantidade de nitrofenóis formada.

6.3.1 Introdução

Existem duas estratégias de optimização de redes de reactores (Lakshmanan et al., 1999): técnica de região atingível e optimização de superestruturas. A técnica de região atingível aplicada à síntese de redes de reactores foi introduzida por Horn (1964). Em 1987, Glasser et al. revelaram que a gama de concentrações de produto que é possível atingir na rede de reactores pode ser conhecida através da representação gráfica da concentração do produto em função da concentração do reagente. Esta representação traduz a solução dos balanços de massa a estas espécies (Seider et al., 2004) considerando que a rede é constituída por sistemas de reactores perfeitamente agitados ou do tipo pistão, com ou sem mistura, e com ou sem curto-circuito. Apesar de esta técnica providenciar um grande contributo no projecto de redes de reactores (Seider et al., 2004), o facto de se tratar de um método gráfico representa por si só uma desvantagem. Segundo Lakshmanan et al. (1999) a sua utilização é útil apenas quando se está na presença de um sistema de duas dimensões (reagente e produto). Para sistemas com três ou mais dimensões a optimização por técnicas geométricas é dificultada dada a complexidade da solução. Contudo, esta metodologia não é considerada uma técnica de optimização pura (Agarwal et al., 2006), pois apenas identifica uma zona de concentrações viável para uma dada configuração de reactores.

Na metodologia de optimização de superestruturas uma rede de reactores (ou todo um processo de produção) é desenhada com uma abordagem o mais genérica possível, e os parâmetros sujeitos a optimização podem ser o número e o tipo de reactores, bem como as diferentes interligações entre estas unidades. Um exemplo de uma superestrutura genérica é apresentado na Figura 6.14 sendo composta por reactores perfeitamente agitados (RCPA) e pistão (RP) (Schweiger e Floudas, 1999; Smith, 2005). De modo a ultrapassar a manipulação das equações diferenciais inerentes à modelação dos reactores tubulares, Kokossis e Floudas (1990) consideram o reactor pistão como uma série de n reactores perfeitamente agitados de igual volume.

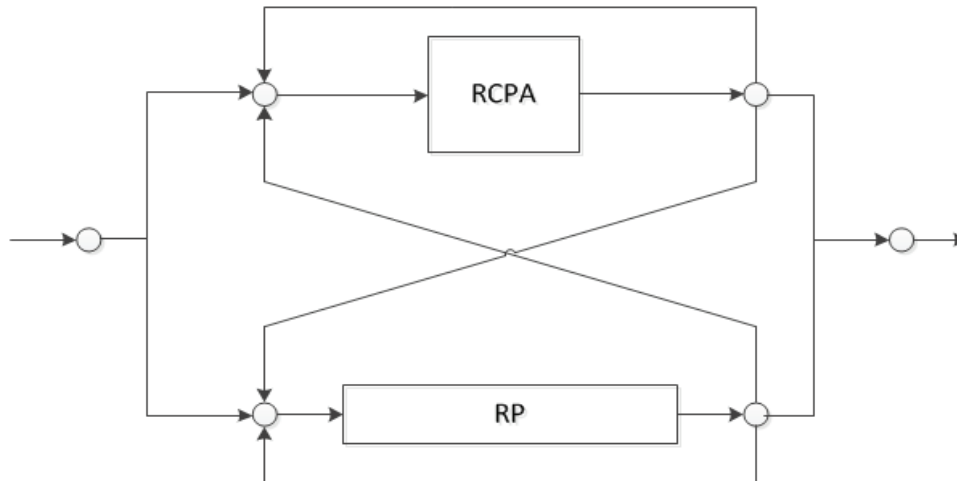


Figura 6.14: Superestrutura genérica [Adaptada de Schweiger e Floudas (1999)].

A solução óptima da superestrutura é determinada com base num critério, normalmente a maximização da conversão ou a minimização dos custos. Contudo, o uso de um único critério pode não ser o mais adequado na síntese de reactores, especialmente quando os sistemas são complexos e os critérios de optimização entram em conflito (Neves, 2007). Alguns exemplos:

- a) conversão *vs* volume de reacção - um pequeno aumento na conversão da reacção pode implicar um aumento exponencial do volume do reactor;
- b) flexibilidade/operacionalidade - Para um mesmo volume total de reacção, pode ser vantajoso utilizar mais reactores de menor capacidade, especialmente quando se preveja a possibilidade de redução da produção. Por outro lado, os custos de investimento associados aumentam;
- c) complexidade/desempenho - Em alguns processos, a solução óptima aponta para a existência de correntes de interligação entre reactores que conduzem a uma maximização da conversão. Todavia, o ganho em produtividade poderá não compensar o investimento exigido.

A vantagem da modelação baseada em superestruturas reside na obtenção simultânea da função objectivo, da configuração óptima da rede de reactores e das condições de operação respectivas. Uma desvantagem deste método de optimização (Schweiger e Floudas, 1999; Silva, 2008) é a dificuldade em garantir que foram desenhadas todas as configurações possíveis e, conseqüentemente, que a rede seleccionada é realmente a óptima. No entanto, aumentar as alternativas em estudo resultará num aumento de dimensão e complexidade da superestrutura.

6.3.2 Metodologia usada na síntese da rede de reactores

A flexibilidade inerente à construção das superestruturas permite otimizar todo um processo industrial ou apenas pequenas partes do mesmo, consoante o objectivo. Neste estudo pretende-se determinar uma nova rede de reactores, que substitua a etapa de nitração do benzeno em vigor, mantendo a mesma produção horária de MNB e o processo a jusante inalterado. Atendendo à rede de reactores actual e, tendo em consideração as configurações patenteadas por diversos autores (Guenkel et al., 1994; Hermann e Gebauer, 1998; Morisaki et al., 1998; Gillis et al., 2003; Berretta, 2010), os parâmetros sujeitos a optimização vão ser o número e o volume dos reactores, bem como a distribuição da alimentação das matérias-primas ao longo da bateria. Nesta fase da construção da superestrutura foi considerado que:

- Não existem correntes de recirculação entre os reactores.
- A superestrutura é composta apenas por RCPAs. No entanto, como se verá adiante, a metodologia utilizada permitirá avaliar a possibilidade de recorrer a um reactor tubular, uma vez que o número de reactores da bateria é progressivamente aumentado até se encontrar o valor óptimo que minimiza a função objectivo.

A Figura 6.15 pretende ilustrar a configuração de reactores genérica que serviu de base ao estudo de optimização da etapa reaccional da CUF-QI.

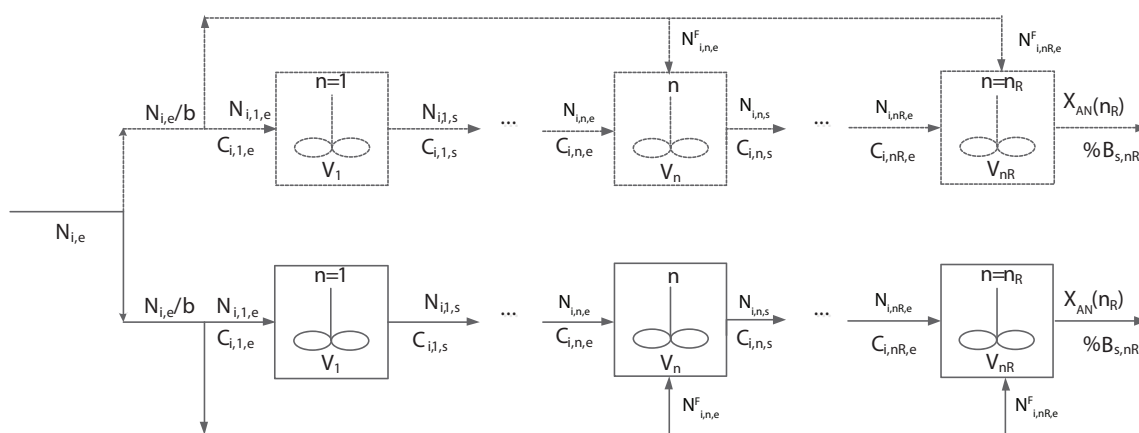


Figura 6.15: Configuração genérica da rede de reactores a otimizar.

6.3.3 Formulação matemática

A formulação deste problema de optimização pode ser escrita genericamente por:

$$\begin{aligned}
 & \min_{b, n_R, V_n, \alpha_{i,n}} \Psi(\bullet) \\
 & \text{s.a} \quad \text{Modelo mecanístico ideal do reactor } n, n = 1 \dots, n_R \\
 & \quad \text{Modelo estatístico para os nitrofenóis (AF) da bateria de } n_R \text{ reactores} \\
 & \quad C_{i,n,e} = C_{i,n-1,s}, n = 2, \dots, n_R \\
 & \quad N_{i,n,e} = N_{i,n-1,s}, n = 2, \dots, n_R \\
 & \quad X_{AN}(n_R) \geq 99,5 \% \\
 & \quad \%B_{n_R} \leq 0,20 \\
 & \quad z \in [z_L, z_U] \\
 & \quad V_n \in [V_L, V_U] \\
 & \quad N_{i,n,e}^F = \alpha_{i,n} \frac{N_{i,e}}{b}, n = 1, \dots, n_R \\
 & \quad \sum_{n=1}^{n_R} \alpha_{i,n} \leq \varepsilon_i, n = 1, \dots, n_R
 \end{aligned} \tag{6.1}$$

em que b é o número de baterias de reactores, n_R é o número de reactores por bateria, V_n é o volume de cada reactor, N representa o caudal molar, $\alpha_{i,n}$ é a fracção de caudal do composto i alimentado ao reactor n , $C_{i,n}$ é a concentração molar do reagente i no reactor n , X_{AN} é a percentagem molar de ácido nítrico à saída que deu origem a MNB, $\%B_{n_R}$ é a percentagem mássica do benzeno na fase orgânica à saída do reactor n_R , z corresponde às variáveis independentes do modelo estatístico de formação de nitrofenóis e ε_i é um parâmetro de controlo do caudal total adicionado. Os índices L e U designam, respectivamente, os limites mínimo e máximo das variáveis associadas.

Função objectivo

O projecto de uma rede de reactores hipotética que proporcione a minimização da formação dos nitrofenóis é o ponto-chave deste estudo de optimização. Tratando-se de uma nova configuração de reactores, que poderá ser diferente da actual, é imprescindível encontrar um compromisso entre o ganho alcançado na redução da formação dos nitrofenóis e o custo da aquisição dos novos equipamentos. De forma a satisfazer este critério a função objectivo inclui o custo total anual, C_T , que engloba o custo inerente à formação dos

nitrofenóis (C_{NF}) e o custo de aquisição do novo equipamento (C_E).

$$\Psi(\bullet) = C_T = C_{NF} + C_E \quad (6.2)$$

Nesta função objectivo, os custos anuais de produção dos nitrofenóis são calculados com base na quantidade de benzeno utilizada na formação do DNF e do TNF.

$$C_{NF} = \left(\frac{DNF}{MM_{DNF}} + \frac{TNF}{MM_{TNF}} \right) \times Prod \times MM_B \times C_B \times h \quad (6.3)$$

Nesta equação, a quantidade dos subprodutos formada (DNF e TNF) é expressa por tonelada de MNB, $Prod$ é a produção horária de MNB, C_B é o custo do benzeno e h é o número de horas de operação anual.

A minimização deste custo reflecte-se numa diminuição da quantidade de benzeno gasta anualmente que, passando a ser utilizada para a produção do MNB, aumentaria a selectividade da reacção principal. Para além disso, uma redução significativa na formação dos nitrofenóis conduziria a uma poupança anual nos custos associados à etapa de lavagem do MNB e à queima dos nitrofenóis na etapa de incineração, traduzindo-se numa poupança no consumo de gás natural. De referir que estes custos/ganhos não foram contabilizados na Equação (6.3).

O custo de investimento em novos equipamentos é obtido através da soma do custo dos reactores, $C_{R,n}$, e dos respectivos agitadores, $C_{a,n}$, para o número de baterias consideradas, b .

$$C_E = b \sum_{n=1}^{n_R} (C_{R,n} + C_{a,n}) \quad (6.4)$$

A forma mais rigorosa de determinar os custos de investimento em equipamento é através da consulta a fornecedores. Contudo, esta metodologia exige informações mais detalhadas acerca dos reactores em causa, que não é possível obter neste estudo simplificado. Desta forma, a expressão do custo do investimento em equipamento segue a metodologia apresentada em Silla (2003), que refere que, num determinado intervalo de volumes, existe uma relação entre o custo do equipamento e o respectivo volume, dada por:

$$C_R^{V_2} = C_R^{V_1} \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^c \quad (6.5)$$

Em Silla (2003), o custo de um reactor agitado vidrado com um volume de $1,52 \text{ m}^3$ está tabelado em 33 k\$ (preço de 1990) e o valor do expoente c é 0,54. Este preço foi actualizado para 2012, com base nos índices de actualização de preços anuais publicados

na revista *Chemical Engineering*, conduzindo a uma expressão para o custo do reactor em função do seu volume, numa gama de 0,1 a 15,2 m^3 (Silla, 2003). Porém, de forma a satisfazer a restrição processual relativa à percentagem molar de ácido nítrico que dá origem a MNB, a Equação (6.5) foi utilizada para além deste limite máximo de volume.

Neste estudo foi considerado que:

- A parcela referente ao custo do agitador, $C_{a,n}$, não depende do volume do reactor.
- O investimento relativo ao capital fixo é amortizável em 10 anos.

e não foi contabilizado:

- O custo associado à tubagem de ligação das várias unidades da superestrutura.
- O custo de novas bombas de alimentação, acessórios e instrumentação, bem como o pagamento a empreiteiros, custos de engenharia e projecto, etc.

Restrições

A solução do problema de optimização (6.1) está sujeita a várias restrições, entre as quais se encontram o modelo mecanístico ideal para cada reactor n , bem como as equações que descrevem a formação de DNF e TNF - modelo estatístico para os nitrofenóis (AF). A estrutura básica deste modelo mecanístico ideal é semelhante ao apresentado no Capítulo 3, mas considera-se a possibilidade de existirem várias correntes de alimentação dos reagentes a cada reactor da bateria. Dado que o MMI é referente apenas ao reactor n , é necessário adicionar equações de ligação entre os diferentes reactores. Estas equações definem que tanto os caudais como as concentrações molares de entrada do reagente i no reactor n são iguais aos registados à saída do reactor anterior, $n - 1$. O modelo estatístico utilizado para os nitrofenóis é baseado nos dados do estudo de alimentação faseada à bateria (Secção 5.5). Para além disso, consideraram-se as seguintes restrições:

- No final da rede, a percentagem de ácido nítrico que deu origem a MNB deve ser próxima de 100 % ($X_{AN}(n_R) \geq 99,5 \%$), de forma a minimizar a quantidade de ácido nítrico residual à saída da bateria. Uma menor conversão conduziria a um maior desperdício de matéria-prima e a uma maior concentração de nitratos no efluente aquoso;
- A percentagem mássica de benzeno na fase orgânica no último nitrador não deve ser superior a 0,20, para não interferir com o funcionamento das unidades processuais a jusante;

- As variáveis independentes, z , que constituem o modelo estatístico para os nitrofenóis (AF) devem ser utilizadas dentro dos limites dados pela gama de validade do modelo (Apêndice C.1).
- O volume dos reactores deve estar compreendido no intervalo de valores para o qual a Equação (6.5) é aplicável. No entanto, como foi referido anteriormente, o limite máximo foi alargado de forma a satisfazer a restrição associada à percentagem de ácido nítrico que dá origem a MNB.
- O somatório das fracções de caudal para cada reagente em todos os reactores deve ser controlado através do valor de ε_i . Este valor é inferior a 2 no caso do benzeno, e igual a 1 no caso do ácido nítrico, de forma a garantir uma produção de MNB idêntica à da configuração actual.

Estratégia de solução

De modo a ultrapassar as dificuldades inerentes à solução do problema de optimização (6.1) este foi dividido em diversos subproblemas, com a formulação matemática idêntica ao problema principal, em que o número de reactores (n_R) e o número de baterias (b) foram estabelecidos previamente. Estes subproblemas são resolvidos sequencialmente, de acordo com o seguinte ordem:

1. Solução do subproblema (6.1) para uma rede de reactores composta por uma bateria com dois reactores contínuos perfeitamente agitados ($n_R = 2, b = 1$).
2. O número de reactores na bateria é sucessivamente aumentado ($n_R = n_R + 1$) e o subproblema de optimização (6.1) é resolvido para cada n_R , mantendo b constante. Os custos totais anuais resultantes das soluções para as sucessivas suboptimizações são registados em função do número de reactores por bateria.
3. O número óptimo de reactores n_R é alcançado quando a diferença entre o custo total anual para uma bateria de $n_R + 1$ reactores e o custo para uma bateria de n_R reactores é superior a 0,01.
4. O número de baterias a operar em paralelo é aumentado ($b = b + 1$) e os passos 1, 2 e 3 são repetidos.

O problema de optimização não-linear (6.1) foi resolvido usando a linguagem de programação GAMS 23.5 e a biblioteca GAMS/CONOPT.

6.3.4 Casos de estudo

Face ao conhecimento que se tem da instalação fabril da CUF-QI e atendendo às configurações patenteadas por diferentes inventores (Guenkel et al., 1994; Hermann e Gebauer, 1998; Morisaki et al., 1998; Gillis et al., 2003; Berretta, 2010) no estudo da síntese da melhor rede de reactores para nitração do benzeno, consideraram-se duas situações:

- Situação A: Duas baterias de n reactores em série a operar em paralelo, num regime de produção de 105 % em cada linha.
- Situação B: Uma bateria de n reactores em série a operar a um regime de produção de 209 %.

Para cada uma das situações referidas foram considerados quatro casos de estudo:

Casos	Volumes dos reactores	Faseamento dos reagentes
1	Iguais	Não
2	Diferentes	Não
3	Iguais	Sim
4	Diferentes	Sim

Nos dois primeiros casos considera-se que as matérias-primas são alimentadas na totalidade ao primeiro nitrador da rede. Nos casos 3 e 4 é possível estudar a influência do faseamento dos reagentes.

Na Figura 6.16 estão resumidos os resultados obtidos da solução dos diferentes subproblemas de optimização. Nos gráficos 1 comparam-se os valores dos custos totais anuais, C_T , com os custos associados à formação dos nitrofenóis, C_{NF} , enquanto nas figuras 2 estão registadas as gamas de operação da temperatura ao longo da bateria. Nestas figuras estão ainda representados os limites estabelecidos pela gama de validade do modelo estatístico para os nitrofenóis (AF): $T_{1,\min}$ e $T_{1,\max}$ são os limites mínimo e máximo da temperatura do primeiro reactor da bateria e $T_{k,\max}$ corresponde ao limite máximo para o último nitrador. A análise da Figura 6.16 é auxiliada pela Tabela 6.10, onde se regista a configuração óptima de reactores e os respectivos custos anuais para cada um dos casos, consoante se considera uma ou duas baterias.

De realçar que, na maior parte dos casos, as configurações com apenas dois reactores são as que apresentam menores custos totais anuais, como ilustrado na Figura 6.16. Contudo, uma vez que não foi possível atingir o valor da percentagem molar de ácido nítrico que dá origem a MNB (99,5 %), estas configurações são inviáveis. Estes pontos estão representados na Figura 6.16 por quadrados (■).

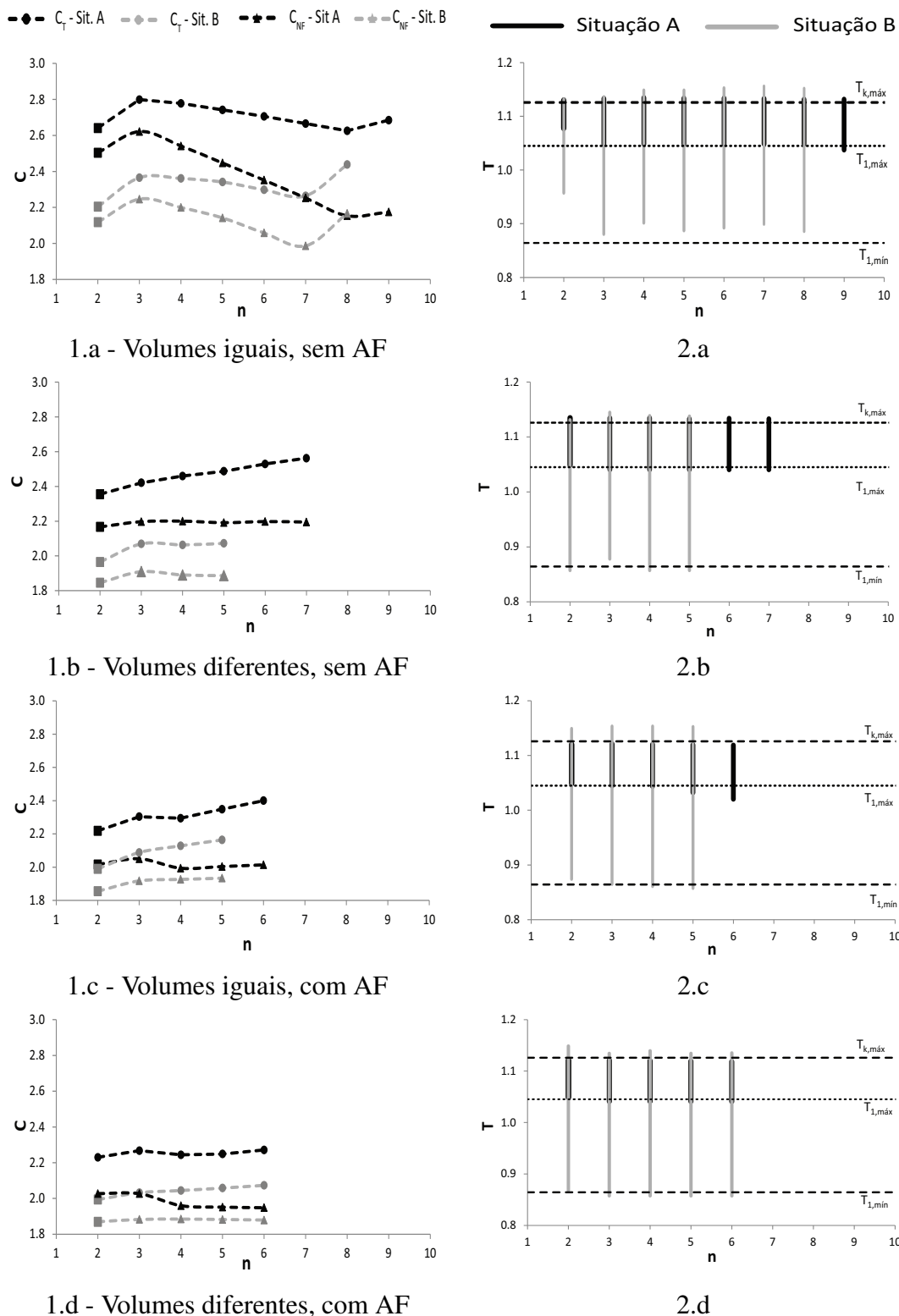


Figura 6.16: Custos totais e de formação de nitrofenóis para uma configuração com duas baterias (Situação A) e uma bateria (Situação B) e respectiva gama de temperatura de operação.

Tabela 6.10: Resumo das configurações óptimas para a rede de reactores.

Caso	Nº de reactores por bateria	C_T	C_{NF}	$V_{total}(m^3)$	$V_i(m^3)$
Configuração actual	-	-	2,67	-	-
A1	8**	2,63	2,15	33,1	2,1
A2	3**	2,42	2,20	32,3	1,9/13,7/0,5
A3	3**	2,30	2,05	31,3	5,2
A4	2	2,23	2,03	32,7	6,3/10,0
B1	7**	2,26	1,99	31,5	4,5
B2	4**	2,06	1,89	31,6	1,8/25,7/2,0/2,1
B3	3**	2,09	1,92	31,5	10,5
B4	3**	2,03	1,88	31,9	1,8/27,4/2,7

** A solução óptima de dois reactores por bateria apresentada na Figura 6.16 não é viável dado não se atingir o valor pretendido para $\%X_{AN}$.

Analisando as figuras conclui-se que os custos associados à formação dos nitrofenóis constituem a maior parcela dos custos totais anuais reforçando a importância da formação dos NF na competitividade do processo. Estes custos representam mais de 82 % dos custos totais anuais. De um modo geral, os custos associados à formação dos nitrofenóis vão diminuindo à medida que o número de reactores por bateria vai aumentando, enquanto os custos de investimento de capital aumentam. Os resultados obtidos mostram ainda que em qualquer uma das configurações óptimas, os custos associados à formação dos nitrofenóis são inferiores ao valor 2,67, que corresponde ao custo na configuração actual na CUF-QI (Tabela 6.10).

Na Figura 6.16 é visível que o custo total para cada caso estudado é superior quando a rede de reactores é composta por duas baterias (Situação A) em comparação com uma rede de apenas uma bateria (Situação B), ou seja, é mais rentável operar com uma única bateria. Observa-se ainda que as configurações com reactores de diferentes volumes são mais vantajosas face aos reactores de igual volume, embora na maior parte dos casos, o volume total da bateria seja muito semelhante (Tabela 6.10). Diferentes distribuições dos volumes ao longo da bateria conduzem a evoluções distintas da temperatura da reacção e, conseqüentemente, a diferentes quantidades de nitrofenóis formadas. Na Situação B, uma só bateria, a gama de operação da temperatura é mais alargada, ou seja, em certos subproblemas, a temperatura de operação vai desde $T_{l,min}$ até $T_{k,máx}$. Isto acontece porque a conversão de ácido nítrico, na Situação B, evolui mais lentamente ao longo da bateria face à Situação A, e o caudal de ácido misto é superior o que tende a diminuir a temperatura registada ao longo da bateria. Contudo, a temperatura no final da reacção encontra-se

muito próxima do limite máximo estabelecido pela gama de validade do modelo estatístico (AF), de forma a garantir um valor de X_{AN} próximo do exigido. Para a Situação A, com duas baterias a operar em paralelo, as temperaturas atingidas durante a nitrção estão compreendidas numa gama mais reduzida (entre $T_{1,máx}$ até $T_{k,máx}$) uma vez que o caudal de ácido misto que circula em cada bateria é metade daquele que circula nos reactores da Situação B.

Os resultados coligidos na Tabela 6.10 mostram que para ambas as situações, a minimização dos nitrofenóis no caso 1 requer um maior número de reactores por bateria quando comparado com os outros casos. A condição da utilização de volumes iguais e a impossibilidade de fasear os reagentes tornam este caso 1 muito condicionado. Uma vez que a temperatura ao longo da bateria se encontra dentro dos limites, o único grau de liberdade que permite diminuir a formação dos nitrofenóis segundo o modelo estatístico da AF é o aumento do tempo de passagem, explicando assim o elevado número de reactores obtido para o caso 1.

Outra conclusão importante da análise da Tabela 6.10 e da Figura 6.16 é a vantagem em operar com alimentação faseada dos reagentes. Nas duas situações, tanto para uma bateria de reactores como para duas baterias em paralelo, os casos de estudo que permitem o faseamento dos reagentes (casos 3 e 4) originam uma maior redução na quantidade de nitrofenóis formada face aos casos que não contemplam esta distribuição das alimentações (casos 1 e 2), oferecendo um menor custo total anual.

O custo de aquisição de novo equipamento é menor numa configuração de uma bateria face a um arranjo de duas baterias, ainda que o volume total dos reactores na Situação B seja superior. É importante relembrar que se considerou que o custo de cada agitador não dependia do volume do reactor, o que não corresponde à realidade.

De realçar ainda que, para a situação de um arranjo de reactores com apenas uma bateria, o modelo estatístico para os nitrofenóis (AF) foi aplicado fora da gama para o qual foi construído, nomeadamente no caudal de ácido misto e, conseqüentemente, no tempo de passagem da mistura reaccional pela bateria. Assim, a informação compilada na Figura 6.16 e Tabela 6.10 relativa à Situação B deve ser considerada apenas como uma indicação.

De um modo geral, o custo total anual no arranjo de duas baterias mostrou ser superior ao custo total com apenas uma. Assim, optou-se por não estudar a possibilidade de aumentar ainda mais o número de baterias.

Quando se consideram duas baterias, a Figura 6.16 1.a mostra que a melhor configuração da rede corresponde a oito nitradores em cada uma das baterias (Caso A1). Nesta situação,

observa-se uma redução de cerca de 20 % nos custos de formação dos nitrofenóis face à situação actual (Tabela 6.10). Ainda nesta figura é visível que para a Situação B - com apenas uma bateria - a configuração óptima corresponde a uma bateria de sete reactores (B1) (Figura 6.16 1.a). Com base nos resultados apresentados na Tabela 6.10, a escolha desta rede de reactores permite uma redução de cerca de 26 % nos custos associados aos nitrofenóis face aos custos actuais.

Um total de oito reactores, que corresponde à solução do caso 1 e que se considerou elevado, pode ser reduzido quando se elimina a restrição de volume igual para todos os reactores. No caso A2, a configuração óptima seleccionada consiste em duas baterias de três reactores em série, que reduz em 18 % o custo de formação dos nitrofenóis face ao custo actual (Figura 6.16 1.b). Para um arranjo com apenas uma bateria, B2, o número óptimo de reactores de diferentes volumes é igual a quatro. Face à situação actual, o custo da formação dos subprodutos nesta configuração é reduzido em 29 %.

Comparando as configurações óptimas para os Casos 1 e 2, sem possibilidade de faseamento dos reagentes, em termos do custo total anual, verifica-se uma redução quando são utilizados reactores com volumes diferentes em relação aos reactores com volumes iguais, de cerca de 7,8 % e 8,9 % para a Situação A e B, respectivamente. Este resultado corrobora o que foi dito anteriormente acerca da vantagem em utilizar reactores com volumes diferentes.

A solução dos vários subproblemas de optimização com a possibilidade de fasear as alimentações dos reagentes ao longo de uma ou mais baterias de reactores com volumes iguais é apresentada na Figura 6.16 1.c. Em ambas as situações estudadas, o número óptimo de reactores por bateria é igual a três. Estas duas novas configurações permitem uma poupança anual de 23 e 28 % no custo associado à formação dos nitrofenóis face ao custo actual anual para a Situação A e B, respectivamente.

A possibilidade de fasear os reagentes em baterias constituídas por reactores de volumes diferentes deu origem a uma configuração óptima constituída por dois reactores por bateria para a Situação A e por três reactores para a Situação B (Figura 6.16 1.d). Todavia, é de lembrar que a gama de validade dos modelos estatísticos para os subprodutos não está a ser respeitada nas soluções para a Situação B.

A Tabela 6.10 permite nomear como a melhor configuração, a rede de reactores constituída por uma bateria de três reactores em série de volumes diferentes (caso B4). Esta configuração admite a distribuição faseada do caudal de alimentação de fase orgânica entre o primeiro e o terceiro nitrador (Figura 6.17). Este arranjo de reactores permite uma redução de cerca de 24 % do custo total em relação ao custo anual actual. O volume total

dos reactores nesta configuração é de $31,9 \text{ m}^3$, ao fim do qual se obtém uma conversão de 99,8 %. O caudal total de fase orgânica adicionado é aumentado em 24 % face ao valor normalmente alimentado na bateria de reactores, com cerca de 85 % do caudal total desta fase alimentado ao primeiro nitrador. A percentagem mássica de benzeno no final da bateria é de cerca de 0,20, como foi especificado no problema de optimização (6.1).

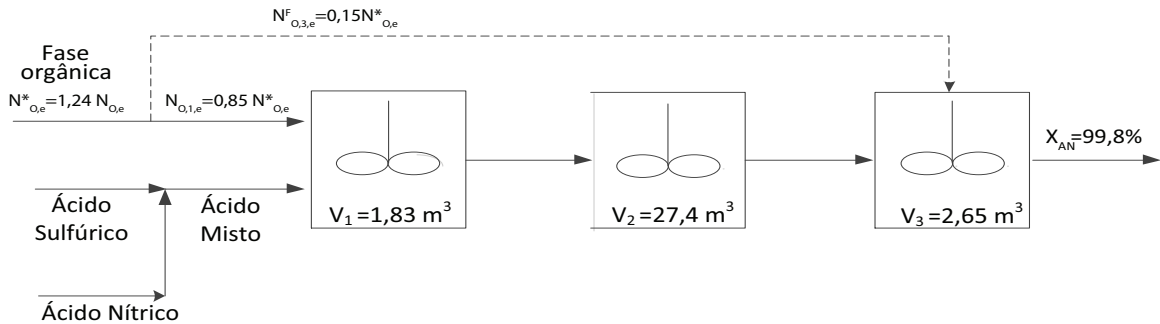


Figura 6.17: Rede de reactores óptima.

Apesar da grande vantagem a nível económico, a configuração de uma bateria de reactores com diferentes volumes pode implicar a existência de equipamento de substituição para cada reactor o que encarece o custo total. Desta forma, o custo total anual do arranjo da Figura 6.17 subiria para 2,18, e este deixava de ser vantajoso do ponto de vista económico face a uma configuração com reactores iguais, onde é suficiente ter apenas um equipamento de substituição. Tendo em conta este facto, a escolha da configuração óptima recaiu sobre um arranjo de reactores de volumes iguais. A Tabela 6.10 indica que o custo total anual mais baixo corresponde ao caso B3, que consiste numa bateria de três reactores iguais, com faseamento de fase orgânica entre o primeiro e o segundo nitradores (Figura 6.18).

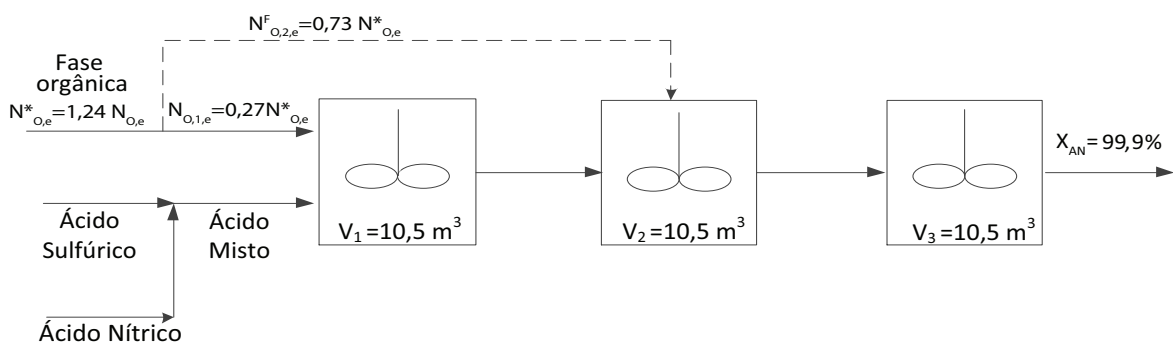


Figura 6.18: Configuração seleccionada para a melhor rede de reactores.

Para a produção horária de MNB pretendida, em apenas uma bateria de reactores com igual volume é necessário um volume total de $31,5 \text{ m}^3$, valor muito semelhante ao da con-

figuração óptima apresentada na Figura 6.17. A par disso, o caudal de fase orgânica deve ser 24 % superior ao caudal normalmente utilizado e deve ser distribuído entre os dois primeiros nitradores: cerca de 27 % do caudal total de alimentação de fase orgânica é adicionado no primeiro nitrador, onde se obtém uma conversão de cerca de 36 %, enquanto os restantes 73 % são alimentados ao segundo nitrador. A conversão à saída deste reactor já é muito próxima da pretendida (cerca de 98 %), contudo, é no último nitrador que o restante ácido nítrico reage. Esta configuração proporciona uma diminuição da temperatura no primeiro nitrador que origina redução da quantidade total de NF formada de 32 % face à quantidade registada actualmente.

Nomenclatura

AN	Ácido nítrico
B	Benzeno
b	Número de baterias
C	Custo anual, €/ano
C_B	Custo do benzeno, €/ton
$C_{i,n,j}$	Concentração molar do composto (ou fase) i no corrente j do reactor n , mol/m^3
DNB	Dinitrobenzeno ou quantidade de dinitrobenzeno formada por quantidade de MNB produzido
DNF	Dinitrofenol ou quantidade de dinitrofenol formada por quantidade de MNB produzido
$\frac{F_B}{F_N}$	Razão molar do caudal de alimentação de benzeno e ácido nítrico
h	Número de horas de operação anual
$M_{i,j}$	Caudal mássico do composto (ou fase) i na corrente j
MM_i	Massa molar do composto i
n_R	Número de RCPAs por bateria
$N_{i,e}$	Caudal molar do composto (ou fase) i à entrada da superestrutura
$N_{i,n,j}$	Caudal molar do composto (ou fase) i na corrente j do reactor n
$N_{i,n,j}^F$	Caudal molar faseado do composto (ou fase) i na corrente j do reactor n
$Prod$	Produção horária de MNB
$Q_{i,j}$	Caudal volumétrico da corrente (ou fase) i na corrente j
T_{AM}	Temperatura da corrente de ácido misto
T_n	Temperatura no reactor n
TNF	Trinitrofenol ou quantidade de trinitrofenol formada por quantidade de MNB produzido
t_r	Tempo de passagem da mistura reaccional
V_n	Volume do reactor n
X_{AN}	Percentagem molar de ácido nítrico que dá origem a MNB
z	Variáveis independentes dos modelos estatísticos para os nitrofenóis (AF)

Índices inferiores e superiores

<i>a</i>	Agitador
<i>A</i>	Fase aquosa
<i>AM</i>	Ácido misto
<i>e</i>	Entrada
<i>E</i>	Equipamento
<i>k</i>	Número de reactores industriais na bateria
<i>L</i>	Limite inferior
<i>NF</i>	Nitrofenóis
<i>O</i>	Fase orgânica
<i>R</i>	Reactor
<i>s</i>	Saída
<i>T</i>	Total
<i>U</i>	Limite superior

Letras Gregas e Símbolos

$\alpha_{i,n}$	Fracção do caudal de alimentação do composto <i>i</i> alimentado ao reactor <i>n</i>
ε_i	Parâmetro de controlo do caudal total adicionado do composto <i>i</i>
$\%i_n$	Percentagem mássica do composto <i>i</i> à saída do reactor <i>n</i>
*	Valor obtido depois da optimização

Capítulo 7

Conclusão

Várias foram as tecnologias desenvolvidas nos últimos anos ao nível de reactores e processos de nitração, que visaram uma melhoria da qualidade do produto (e selectividade da reacção), reduzindo custos na sua purificação. No entanto, apesar da importância do desenvolvimento destas novas tecnologias e do seu forte potencial, o investimento em novos equipamentos nem sempre é a prioridade das empresas. Muitas vezes, estas procuram soluções que permitam a optimização do processo de que dispõem, como é o caso da CUF-QI. É neste sentido que surge este tema de doutoramento, em contexto puramente industrial, cujo objectivo primordial consistiu no estudo do processo tendo como principal propósito a minimização dos subprodutos fenólicos formados durante a nitração adiabática do benzeno.

No âmbito industrial, a formação dos nitrofenóis reflecte-se não só no desperdício de matéria-prima mas também em custos associados a processos para a sua eliminação. Esta é uma imposição para respeitar os níveis de concentração permitidos pela legislação em vigor e reduzir o impacte ambiental do processo. O controlo ou eliminação da formação dos subprodutos é um objectivo que tem congregado esforços dos investigadores nesta área, mas existe ainda uma lacuna no que diz respeito ao conhecimento dos fenómenos por trás da origem dos nitrofenóis, impedindo o estabelecimento de modelos mecanísticos que descrevam estas reacções.

Tirando partido da realização deste trabalho em empresa foi possível compilar informação disponível, fulcral para a compreensão da relação entre as variáveis processuais, e trabalhá-la de modo a desenvolver modelos estatísticos para os nitrofenóis que, em conjunto com o modelo mecanístico existente para a produção de mononitrobenzeno, apontem vias para a melhoria da selectividade e pegada ambiental do processo.

A hidrodinâmica do escoamento da mistura no interior dos reactores industriais nunca fora avaliada e a realização de ensaios industriais de distribuição de tempos de residência foi uma das primeiras etapas. Inicialmente programada para caracterização do escoamento das duas fases da mistura reaccional, este estudo da hidrodinâmica do escoamento veio a ser limitado à fase orgânica. Os problemas detectados num agitador após alguns ensaios e a reduzida disponibilidade da fábrica de MNB para a realização de sucessivos testes industriais, uma vez que o planeamento da produção deve ser respeitado, explicam esta limitação.

Os resultados dos testes com injeção de traçador na fase orgânica conduziram ao modelo do reactor real traduzido por uma associação de vários reactores ideais. Quando a fábrica opera a baixos regimes (até 72 %), a hidrodinâmica do escoamento da fase orgânica no interior do primeiro reactor industrial assemelha-se ao escoamento através de dois reactores perfeitamente agitados em série com comunicação entre eles. Acima deste regime o comportamento da referida associação de reactores aproxima-se ao comportamento de um único reactor perfeitamente agitado. A extensão dos ensaios de DTR a toda a bateria de reactores mostraram que é aceitável considerar comportamento idêntico em todos os reactores da bateria. Testes de validação permitiram confirmar que o modelo mecanístico real, obtido pelo acoplamento do modelo de escoamento ao modelo mecanístico ideal já existente, prevê eficazmente as condições à saída dos reactores, nomeadamente a temperatura nos vários nitradores e a percentagem mássica de MNB na fase orgânica, com desvios inferiores a 5 % e 10 %, respectivamente.

A par da construção e validação do novo modelo hidrodinâmico dos reactores houve também a necessidade de melhorar os modelos estatísticos de previsão da formação dos subprodutos nitrofenólicos do processo de nitração do benzeno. Os modelos disponíveis, construídos por Santos (2005) com base em resultados experimentais obtidos numa instalação piloto de nitração do benzeno, não podem ser aplicados a toda a bateria, o que motivou a construção de novos modelos estatísticos baseados nos dados industriais. Durante o ano de 2011 procedeu-se à recolha dos dados industriais de concentração mássica de DNF e TNF na corrente de saída da bateria e das condições de operação do processo, valores que serviram de base à construção dos modelos estatísticos recorrendo ao método dos mínimos quadrados parciais. A validação dos modelos obtidos através de uma estratégia de validação externa recorreu a dados industriais relativos ao ano de 2012. O exercício comprovou uma boa capacidade preditiva para o modelo do TNF enquanto para o modelo do DNF os resultados não são tão favoráveis. Apesar disso, os resultados alcançados na validação legitimaram a incorporação destas expressões matemáticas no modelo mecanístico dos reactores de nitração. Um estudo de sensibilidade aos modelos estatís-

ticos para os nitrofenóis revelou que a temperatura do primeiro e último nitradores, bem como a percentagem mássica de ácido sulfúrico no ácido misto à entrada da bateria são as variáveis com mais impacto na formação do DNF e do TNF.

A aplicação destes modelos fora da gama de condições de operação em que são válidos pode dar origem a previsões irreais. Esta dificuldade associada ao interesse em procurar novas soluções numa zona de condições operatórias pouco exploradas aguçou a necessidade de construir modelos estatísticos mais abrangentes. Os dados recolhidos nos ensaios de alimentação faseada de reagentes sustentaram a construção de novos modelos. Estes confirmaram o impacto significativo da temperatura à saída do primeiro nitrador na formação dos dois subprodutos e do tempo de passagem e, consequentemente do caudal de alimentação do ácido misto, que ganharam um novo significado. Para o DNF, o novo modelo prevê que a quantidade formada diminui com o tempo de passagem na bateria, o que não está de acordo com o esperado nem com o previsto pelo modelo de previsão baseado nos dados de 2011. Contudo, nunca é demais frisar que a construção destes modelos assentou numa amostra limitada afectada por uma forte correlação entre as variáveis, o que já se registara nos dados de 2011.

O modelo mecanístico real para a produção de MNB na CUF-QI, que inclui o modelo estatístico para os nitrofenóis, permitiu dar início à optimização do processo industrial com vista à redução dos compostos secundários. Os estudos de optimização centraram-se na manipulação dos caudais de alimentação de fase orgânica e de ácido misto para minimizar a formação de nitrofenóis, garantindo contudo a mesma produção de MNB. Os resultados apontaram para o aumento do caudal de alimentação da fase orgânica face ao que é normalmente adicionado e do caudal de ácido misto de modo a que a temperatura no final da bateria seja igual ou inferior a 1,08. Os ensaios industriais efectuados nestas condições operatórias consideradas óptimas viabilizaram uma efectiva redução da quantidade total de nitrofenóis em cerca de 13 %. Destaca-se a maior redução na quantidade de TNF formada, 33 %, tendo-se alcançado uma diminuição de apenas 6 % no DNF. A adopção destas condições operatórias na fábrica de produção de MNB permitiria reduzir os custos de operação em cerca 46 k€/ano.

A CUF-QI investiu em equipamento que possibilitasse a alimentação faseada do ácido nítrico ao nitrador $k - 2$. Esta nova configuração foi testada, tendo sido confirmada a contribuição da distribuição da corrente de alimentação de ácido nítrico ao longo da bateria para a diminuição da quantidade de nitrofenóis. Nos ensaios foi testado o faseamento de 45 % do caudal de ácido nítrico em simultâneo com o aumento do caudal de alimentação de fase orgânica, e atingiram-se reduções da quantidade total de NF que chegaram a 17 %. Novamente, a redução na quantidade de TNF foi superior à conseguida para

o DNF. Todavia, os valores registados não igualam as previsões do modelo matemático real, sobretudo durante o faseamento do ácido nítrico. A utilização de determinadas variáveis fora da gama de validade do modelo pode ser a justificação para tais resultados. O impacto da alimentação faseada na formação do dinitrobenzeno também foi investigado na instalação, cujos resultados apontaram para uma redução de cerca de 22 % na sua formação.

Os parágrafos anteriores evidenciam o inegável contributo dos modelos matemáticos na definição de estratégias que visam a melhoria contínua do processo industrial, sem custos adicionais associados. Contudo, as restrições impostas pelos equipamentos da etapa reaccional, nomeadamente número e volume dos reactores, bem como os limites máximos dos caudais de alimentação condicionam a busca de soluções óptimas. Assim, identificou-se a oportunidade de ampliar o problema de optimização da nitrção do benzeno à síntese de uma rede de reactores. Nesta análise foi contabilizada não só a possível diminuição efectiva na quantidade de nitrofenóis formada, mas também o custo associado à aquisição de novos equipamentos. O arranjo de reactores e a distribuição de caudais da alimentação de reagentes que apresenta a melhor relação custo/benefício corresponde a uma bateria de três reactores de volumes iguais, em série, com alimentação faseada da fase orgânica ao segundo nitrador. Esta configuração permitiria uma redução de cerca de 28 % nos custos operatórios anuais face aos custos actuais, representando uma redução da quantidade de NF formada de 32 % em relação à quantidade registada actualmente.

As vantagens inerentes à disponibilidade de um modelo matemático que reproduza de forma rigorosa as condições de saída de um processo químico são evidentes. No caso concreto do processo de produção de MNB da CUF-QI, o modelo construído forneceu indicações sobre as condições operatórias a utilizar com vista à redução da formação dos subprodutos. Estas previsões vieram a ser confirmadas em ensaios industriais, reforçando a importância de uma correcta modelação dos processos químicos. No entanto, considera-se que é ainda possível trabalhar no sentido de melhorar as previsões do modelo, tanto no processo como no laboratório:

- Efectuar ensaios industriais para alargar o estudo da influência da alteração de algumas variáveis operatórias na formação dos nitrofenóis (p. ex: temperatura do primeiro nitrador, percentagem mássica dos ácido sulfúrico e nítrico no ácido misto e razão molar de caudal de fase orgânica e ácido nítrico). Adicionando estes novos dados aos já obtidos durante os ensaios de alimentação faseada será possível a construção de modelos estatísticos com uma gama de validade mais abrangente.
- Introdução de sonda de temperatura no nitrador $k - 2$, onde é efectuado o fase-

amento do ácido nítrico. O conhecimento desta temperatura pode revelar-se útil quando incluído no modelo estatístico de previsão de nitrofenóis.

- Adquirir novas bombas de alimentação de ácido misto. Durante os ensaios de optimização confirmou-se que existia uma limitação no caudal máximo que as actuais bombas de ácido misto debitam. Tendo em consideração a importância da temperatura na formação dos nitrofenóis, justifica-se a compra de novas bombas de alimentação de ácido misto para proporcionar uma maior diminuição da temperatura ao longo da bateria, especialmente quando a fábrica opera a regimes elevados.
- Melhorar a adição de vapor à coluna de *stripping* de benzeno de forma a controlar a quantidade de MNB na corrente de alimentação de fase orgânica à bateria. Um controlo efectivo da adição do vapor à coluna associado à recolha de amostras da corrente de alimentação do benzeno à bateria, podem proporcionar uma melhoria significativa na previsão da percentagem mássica de benzeno à saída dos reactores.
- Estudar a solubilidade dos principais compostos da nitração do benzeno na fase orgânica e na fase aquosa ao longo da bateria a diferentes regimes de produção e introduzir estes dados de solubilidade no modelo matemático.
- Efectuar ensaios laboratoriais que permitam recolher dados cinéticos de formação dos nitrofenóis em condições semelhantes às utilizadas actualmente na fábrica.

A qualidade dos resultados apresentados nesta tese permite ainda sugerir algumas modificações no processo industrial:

- Adoptar a alimentação faseada do ácido nítrico como procedimento de rotina, diminuindo a temperatura na bateria e aumentando ainda mais o caudal de alimentação de fase orgânica face ao normalmente adicionado, até ao máximo permitido pelas limitações processuais.
- Considerar o faseamento da fase orgânica aos últimos nitradores da bateria com o intuito de diminuir a temperatura e aumentar a percentagem mássica de benzeno na fase orgânica de modo a reduzir a quantidade de nitrofenóis formada ao longo da bateria.
- Incorporar o modelo estatístico de previsão dos nitrofenóis construído no sistema centralizado de dados, sendo assim possível ter uma estimativa em tempo real da quantidade de subprodutos formados. Esta situação facilitaria uma tomada de decisão por parte dos operadores de painel de forma a controlar a formação dos nitrofenóis, possibilitando uma actuação rápida.

- Desenvolver um modelo estatístico de previsão de DNB. Apesar da pequena quantidade formada durante a nitração do benzeno há condições operatórias que favorecem a sua formação. Um modelo estatístico de previsão para este composto permitirá conhecer quais as variáveis mais influentes e assim evitar ultrapassar o limite de especificação desta impureza no MNB final, que é baixo.

A implementação de algumas destas sugestões irá melhorar o desempenho do processo actual de produção de MNB, que se quer cada vez mais competitivo. O trabalho desenvolvido neste doutoramento abriu caminho na procura de soluções vantajosas para a empresa, tornando-o uma mais-valia.

Bibliografia

- Adams, E. G. e Barker, R. B. (1990). "Process for extracting and disposing of nitrophenolic by-products", US Patent 4,925,565.
- Adams, E. G., Bayer, A. C., Farmer, A. D. e Hook, B. J. (1991). "Selective recovery of a nitrophenolic by-product from nitration waste water by extraction", US Patent 4,986,917.
- Agarwal, V., Thotla, S. e Mahajani, S. M. (2006). "Selectivity engineering with reactive distillation: Determination of attainable region", em Sørensen, E. (Ed). "Distillation & Absorption", Institution of Chemical Engineers, Warwickshire, Reino Unido.
- AIAG (2010). "Análise dos sistemas de medição (MSA)", 4ª Edição, Chrysler, Ford e General Motors, Brasil.
- Alexanderson, V., Trecek, J. B. e Vanderwaart, C. M. (1977). "Adiabatic process for nitration of nitratable aromatic compounds", US Patent 4,021,498.
- Alexanderson, V., Trecek, J. B. e Vanderwaart, C. M. (1978). "Continuous adiabatic process for the mononitration of benzene", US Patent 4,091,042.
- Asano, K. (2006). "Mass transfer: from fundamentals to modern industrial applications", Wiley-VCH Verlag, Weinheim, Alemanha.
- Azbel, D. S. e Cheremisinoff, N. P. (1983). "Fluid mechanics and unit operations", *Ann Arbor Science*, Michigan, E.U.A.
- Bakke, J. e Liaskar, J. (1983). "Method for Gaseous Phase Nitration of Aromatics", US Patent 4,418,230.
- Bansal, R. K. (1998). "Synthetic approaches in organic chemistry", 2ª Edição, Jones and Bartlett Publishers, Sudbury, E.U.A.
- Baur, K. G., Dockner, T., Kanne, U. e Papkalla, T. (1993). "Breakdown of waste waters containing aromatic nitro compounds", US Patent 5,232,605.

- Bennett, G. e Grove, J. F. (1945). "92. By-products in aromatic nitration. Part II. Nitration of diphenyl, quinoline, and benzophenone", *Journal Chemical Society*, 378-380.
- Bennett, G. M., Brand, J. C. D. e Williams, G. (1946). "188. Nitration in sulphuric acid. Part I. The nature of the nitrating agent in nitric-sulphuric acid mixtures", *Journal Chemical Society*, 869-875.
- Berretta, S. (2010). "Adiabatic process for making mononitrobenzene", WO 2010/051616 A1.
- Berretta, S. e Boyd, D. A. (2013). "Method for reducing the formation of by-product dinitrobenzene in the production of mononitrobenzene", US Patent 8,604,256 B2.
- Boyd, D. A., Gairns, S. A. e Guenkel, A. A. (2001). "Integrated effluent treatment process for nitroaromatic manufacture", US Patent 6,288,289.
- Bump, T. R. e Sibbitt, W. L. (1955). "Heat transfer design data - Aqueous Solutions of Nitric Acid and of Sulfuric Acid", *Industrial and Engineering Chemistry*, 47, (8), 1665-1670.
- Burns, J. R. e Ramshaw, C. (2002). "A microreactor for the nitration of benzene and toluene", *Chemical Engineering Communications*, 189, (18), 1611-1628.
- Burns, J. R. e Ramshaw, C. (1999). "Development of a Microreactor for Chemical Production", *Chemical Engineering Research and Design*, 77, (3), 206-211.
- Brereton, R. G. (2003). "Chemometrics: Data Analysis for the Laboratory and Chemical Plant", John Wiley & Sons, Chichester, Reino Unido.
- Calderbank, P. H. e Moo-Young, M. B. (1961). "The continuous phase heat and mass-transfer properties of dispersions.", *Chemical Engineering Science*, 16, (1-2), 39-54.
- Carey, F. A. (2001). "Organic Chemistry", 4ª Edição, McGraw Hill, Boston, E.U.A.
- Carneiro, O. S., Covas, J. A., Ferreira, J. A. e Cerqueira, M. F. (2004). "On-line monitoring of the residence time distribution along a kneading block of a twin-screw extruder", *Polymer Testing*, 23, (8), 925-937.
- Carr, R. V. e Toseland, B. A. (1990). "Conitration of mixed aromatic hydrocarbons", US Patent 4,935,557.
- Castner, J. B. (1941). "Nitration of organic compounds", US Patent 2,256,999.
- Cerfontain, H. (1965). "Solubility of aromatic hydrocarbons in aqueous sulfuric acid", *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, 84, (4) 491-502.

- Chapman, J. W. e Strachan, A. N. (1976). "Two phase nitration of chlorobenzene in 79,8 % sulphuric acid", em Albright, L. F. e Hanson, C. (Eds). "Industrial and laboratory nitrations", American Chemical Society, 219-224, Washington, E.U.A.
- Chatterjee, S. e Hadi, A. S. (2006). "Regression Analysis by Example", 4ª Edição, John Wiley & Sons, Nova Jérquia, EUA.
- Chauvel, A. e Lefebvre, G. (1989). "Petrochemical Processes - two major oxygenated, chlorinated and nitrated derivatives", Editions Technip, Institut Français du Pétrole Publications, Paris, França.
- Chrisochou, A., Demuth, R., Linn, T., Wagner, P. e Werner, K. (2003). "Tubular reactor for adiabatic nitration", US Patent 20030055300 A1.
- Costa, T. J. C., Nogueira, A. G., Silva, D. C. M., Ribeiro, A. F. G. e Baptista, C. M. S. G. (2013). "Nitrophenolic by-products quantification in the continuous benzene nitration process", em Guggenheim, T. L. (Ed). "Chemistry, Process Design and Safety for the Nitration Industry", American Chemical Society, 1155, 49-60.
- Coulson, J. M. e Richardson, J. F. (1977). "Tecnologia Química - Fluxo de fluidos, transferência de calor e transferência de massa", 3ª Edição, Fundação Calouste Gulbenkian, Vol. I, Lisboa, Portugal.
- Cox, P. R. e Strachan, A. N. (1972). "Two-phase nitration of toluene. Part II", *Chemical Engineering Journal*, 4, (3), 253-261.
- CUF (2010). "Plano de Inspeção e Ensaio", em *Especificação Geral*, Estarreja, Portugal.
- Danckwerts, P. V. (1951). "Significance of liquid-film coefficients in gas adsorption", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43, (6), 1460-1467.
- Danckwerts, P. V. (1953). "Continuous flow systems. Distribution of residence times", *Chemical Engineering Science*, 2, (1), 1-13.
- Dassel, M. W. e Alloway, N. J. (1975). "Azeotropic nitration of benzene", US Patent 3,928,475.
- Denissen, L., Stroefer, E., Arndt, J-D., Mattke, T., Heinen, K. e Leschinski, J. (2013). "Process for preparing mononitrated organic compounds", US Patent 8,592,637 B2.
- Deno, N. C. e Stein, R. (1956). "Carbonium Ions. III. Aromatic nitration and the C_0 acidity function", *Journal of the American Chemical Society*, 78, (3), 578-581.
- Diaz, F. e Yianatos, J. (2010). "Residence time distribution in large industrial flotation cells", *Atoms for Peace: an International Journal*, 3, (1), 2-10.

- Dongare, M. K., Patil, P. T. e Malshe, K. M. (2004). "Process for vapor phase nitration of benzene using nitric acid over molybdenum silica catalyst", US Patent 6,791,000.
- Dubois, L. O., Gartside, R. N., Johnson, W. B. e Schneider, E. W. (1956). "Continuous manufacture of nitrobenzene", US Patent 2,773,911.
- Dudukovic, M. P. e Felder, R. M. (Access 2012). "Mixing Effects in Chemical Reactors - IV - Residence Time Distributions", <<http://classes.engineering.wustl.edu/che471/Module4.pdf>>.
- Dummann, G., Quittmann, U., Gröschel, L., Agar, D. W., Wörz, O. e Morgenschweis, K. (2003). "The capillary-microreactor: a new reactor concept for the intensification of heat and mass transfer in liquid-liquid reactions", *Catalysis Today*, 79-80, 433-439.
- Dumman, G. (2009). "Intensivierung des Wärme- und Stofftransports bei der Nitrierung von Benzol im Kapillarmikroreaktor", Tese de Doutorado, University of Dortmund, Dortmund, Alemanha.
- Earle, M. J. e Katdare, S. P. (2005). "Aromatic nitration reactions", US Patent 6,906,231.
- Edwards, H. G. M. e Fawcett, V. (1994). "Quantitative Raman spectroscopic studies of nitronium ion concentrations in mixtures of sulphuric and nitric acids", *Journal of Molecular Structure*, 326, 131-143.
- Eiermann, M. e Ebel, K. (2002). "Nitration of aromatic hydrocarbons", US Patent 6,362,381.
- Esbensen, K. H., Guyot, D., Westad, F. e Houmøller, L. P. (2002). "Multivariate Data Analysis - in Practice: An Introduction to Multivariate Data Analysis and Experimental Design", Camo, Dinamarca.
- Evans, C. M. (1990). "Manufacture of organic nitro compounds", US Patent 4,973,770.
- Fogler, H. S. (2006). "Elements of Chemical Reaction Engineering", 4ª Edição, Prentice Hall, Inc, Nova Jérícia, E.U.A.
- Gaudêncio, C., Oliveira, N., Ribeiro, A. e Silva, D. (2014). "Processo para obtenção de mononitrobenzeno e conjunto de reatores.", Pedido provisório de patente.
- Geladi, P. e Kowalski, B. R. (1986). "Partial Least-Squares Regression: A Tutorial", *Analytica Chimica Acta*, 185, 1-17.
- Gillis, P. A., Braun, H., Schmidt, J., Verwijs, J. W., Velten, H. e Platkowski, K. (2003). "Process for ring nitrating aromatic compounds in a tubular reactor having static mixing elements separated by coalescing zones", US Patent 6,506,949.

- Glasser, D., Crowe, C. e Hildebrandt, D. A. (1987). "A Geometric Approach to Steady Flow Reactors: The Attainable Region and Optimization in Concentration Space", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 26, (9), 1803-1810.
- Good, R. J. e Elbing, E. (1970). "Generalization of theory for estimation of interfacial energies", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 62, (3), 54-78.
- Guenkel, A. A., Rae, J. M. e Hauptmann, E. G. (1994). "Nitration process", US Patent 5,313,009.
- Guenkel, A. A., Burnaby, B. C., Rae, J. M. e Hauptmann, E. G. (1996). "Nitration Process", EP 0 436 443 B1.
- Hanson, C., Kaghazchi, T. e Pratt, M. W. T. (1976). "Side reactions during aromatic nitration", em Albright, L. F. e Hanson, C. (Eds). "Industrial and laboratory nitrations", American Chemical Society, 132-155, Washington, E.U.A.
- Harston, P., Burns, J. e Ramshaw, C. (2003). "Reactions of aromatic compounds", US Patent 6,515,189.
- Hassan, A., Bagherzadeh, E., Anthony, R. G., Borsinger, G. G. e Hassan, A. (2012). "System and process for production of nitrobenzene", US Patent 8,153,077 B2.
- Helland, I. S. (1988). "On the structure of partial least squares regression", *Communications in Statistics - Simulation and Computation*, 17, (2), 581-607.
- Hermann, H. e Gebauer, J. (1998). "Process for the nitration of aromatic compounds", US Patent 5,763,697.
- Higbie, R. (1935). "The rate of absorption of a pure gas into a still liquid during short periods of exposure", *American Institute of Chemical Engineers*, 31, (1), 365-390.
- Himmelblau, D. M. e Bischoff, K. B. (1968). "Process Analysis and Simulation: Deterministic Systems.", Wiley, Nova Iorque, E.U.A.
- Hoggett, J. G., Moodie, R. B., Penton, J. R. e Schofield, K. (1971). "Nitration and aromatic reactivity", Cambridge University Press, Cambridge, Reino Unido.
- Horn, F. J. M. (1964). "Attainable regions in chemical reaction technique", em *The Third European Symposium on Chemical Reaction Engineering*, Pergamon, Londres, Reino Unido.
- IAEA (2008). "Radiotracer Residence Time Distribution Method for Industrial and Environmental Applications", em *Training Course Series n° 31*, International Atomic Energy Agency, Austria.

- IDAD - Instituto do Ambiente e Desenvolvimento (2007). "Projecto de Ampliação da CUF-QI - Estudo do Impacte Ambiental", Vol I, Aveiro, Portugal.
- Inmetro (2003). "Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos", Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial, Brasil.
- Jarvie, H. P., Withers, J. A. e Neal, C. (2002). "Review of robust measurement of phosphorus in river water: sampling, storage, fractionation and sensitivity", *Hydrology and Earth System Sciences*, 6, (1), 113-132.
- Jolliffe, I. T. (2002). "Principal Component Analysis", 2ª Edição, Springer, Nova Iorque, E.U.A.
- Jones, R. A. Y. (1979). "Physical and mechanistic organic chemistry", Cambridge University Press, Cambridge, Reino Unido.
- Kennedy, D. L. (2008). "Redesign of industrial column flotation circuits based on a simple residence time distribution model", Tese de Mestrado, Virginia Polytechnic Institute, Virginia, E.U.A.
- Kirk-Othmer (1998). "Encyclopedia of Chemical Technology", John Wiley & Sons, Vol 27, Nova Iorque, E.U.A.
- Kleffmann, J., Becker, K. H., Eroske, R., Rothe, D. e Wiesen, P. (2000). "Solubility of HBr in H_2SO_4/H_2O and $HNO_3/H_2SO_4/H_2O$ Solutions", *Journal of Physical Chemistry A*, 104, (37), 8489-8495.
- Knauf, T., Racoos, A., Raush, A. K. e Wulf, D. (2013). "Method for producing nitrobenzene by adiabatic nitriding", US Patent 20130197268 A1.
- Kokossis, A. e Floudas, C. (1990). "Optimization of complex reactor network. 1: isothermal operation", *Chemical Engineering Science*, 45, (3), 595-614.
- Kola, L. e Amataj, S. (2006). "The influence of some chemical and physical parameters of water samples on spectral determinations of fluorescent dyes", *Bolletín of the Chemists and Technologists of Macedonia*, 25, (2), 107-112.
- König, B. M., Duhr, J., Raatz, H. J. e Kaczorowski, M. (2001). "Method for producing aromatic nitro compounds", US Patent 6,242,657.
- Kouwenhoven, H. W., Berteau, L. e Prins, R. (1994a). "Process for the preparation of nitrobenzene", US Patent 5,334,781.
- Kouwenhoven, H. W., Prins, R. e Berteau, L. (1994b). "Process for the preparation of nitrobenzene", US Patent 5,324,872.

- Lakshimi, K. M., Mutyala, S., Manoranjan, C. B., Vijaya, R. K. e Koteswara, R. K. (2002). "Process for the production of nitroaromatic compounds from aromatic hydrocarbons using modified clay catalysts", US Patent 6,376,726.
- Lakshmanan, A., Rooney, W. C. e Biegler, L. T. (1999). "A case study for reactor network synthesis: the vinyl chloride process", *Computers & Chemical Engineering*, 23, (4-5), 479-495.
- Larbig, W. (1980). "Process for working up effluents containing nitro-hydroxy-aromatic compounds", US Patent 4,230,567.
- Lauer, W. M., Matson, G. W. e Stedman, G. (1958). "Electrophilic Hydrogen Isotope Substitutions. I. Benzene and Toluene", *Journal of the American Chemical Society*, 80, (23), 6433-6437.
- Lee, B.-S., Kim, Y.-G., Chung, K.-H. e Lee, Y.-S. (2001). "Process for nitration of aromatic compounds using a non-acid type nitration process", US Patent 6,291,726.
- Lemos, F., Lopes, J. M. e Ribeiro, F. R. (2002). "Reactores Químicos", IST Press, Lisboa, Portugal.
- Levenspiel, O. (1999). "Chemical Reaction Engineering", 3ª Edição, John Wiley & Sons, Nova Iorque, E.U.A.
- Lima, O. A., Filho, L. S. L., Silva, A. L. e Moura, A. J. (2005). "Distribuição de tempos de residência em células mecânicas de flotação", *Revista da Escola de Minas*, 58, (3), 213-218.
- Mallinckrodt Baker, I. (Access 2010a). "Material safety data sheet - bromocresol purple", <<http://www.jtbaker.com/msds/englishhtml/b4420.htm>>.
- Mallinckrodt Baker, I. (Access 2010b). "Material safety data sheet - bromophenol blue", <<http://www.jtbaker.com/msds/englishhtml/b5056.htm>>.
- Mallinckrodt Baker, I. (Access 2010c). "Material safety data sheet - indigo carmine", <<http://www.jtbaker.com/msds/englishhtml/i1440.htm>>.
- Mallinckrodt Baker, I. (Access 2010d). "Material safety data sheet - methyl orange", <<http://www.jtbaker.com/msds/englishhtml/m5918.htm>>.
- Mannan, S. e Lees, F. P. (2005). "Lee's loss prevention in the process industries", 3ª Edição, Elsevier Butterworth-Heinemann, Vol 1 - Hazard identification, assessment and control, Burlington, E.U.A.
- Mares, J. R. (1945). "Nitration of aromatic compounds", US Patent 2,370,558.

- Marziano, N. C., Tomasin, A., Tortato, C. e Zaldivar, J. M. (1998). "Thermodynamic nitration rates of aromatic compounds. Part 4. Temperature dependence in sulfuric acid of $HNO_3 \rightarrow NO_2^+$ equilibrium, nitration rates and acidic properties of the solvent.", *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions, 2*, (9), 1973-1982.
- Mason, C. M., Dolah, R. W. V. e Ribovich, J. (1965). "Detonability of the System Nitrobenzene, Nitric Acid and Water", *Journal of Chemical Engineering Data*, 10, (2), 173-175.
- McCurdy, J. L. e McKinley, C. (1942). "The System Nitric Acid-Sulfuric Acid-Water", *Industrial and Engineering Chemistry*, 34, (8), 1002-1004.
- Mélo, T. J. A. e Canevarolo, S. V. (2002). "Determinação da distribuição de tempos de residência em tempo real no processamento reativo de blendas poliméricas ", *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 12, (4).
- Mevik, B.-H. e Wehrens, R. (2007). "The PLS Package: Principal Component and Partial Least Squares Regression in R", *Journal of Statistical software*, 18, (9), 1-24.
- Miyagi, A., Kraushaar, W., Wilcoxon, J. B. e Gerhold, T. (1993). "Process for destruction of nitro-hydroxy-aromatic compounds in aqueous media", US Patent 5,221,440.
- Montgomery, D. C., Peck, E. A. e Vining, G. G. (2007). "Introduction to Linear Regression Analysis", 4ª Edição, John Wiley & Sons, Nova Jérсия, E.U.A.
- Morisaki, J., Iijima, M., Oogaki, K., Matsuno, H., Yamaguchi, T. e Miyata, K. (1998). "Preparation process for aromatic mononitro compounds", US Patent 5,763,687.
- Muhr, H., Leclerc, J. P. e David, R. (1999). "Fluorescent UV dye: A particularly well-suited tracer to determine residence time distributions of liquid phase in large industrial reactors", *Analisis*, 27, (6), 541-543.
- Munnig, J., Pennemann, B. e Rausch, A.K. (2013). "Process for the continuous preparation of nitrobenzene", US Patent 8,357,827 B2.
- Nardi, I. R. d., Zaiat, M. e Foresti, E. (1997). "Respostas do reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF) nos ensaios hidrodinâmicos com diferentes traçadores", em *Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, Foz do Iguaçu, Brasil.
- Neves, F. J. M. (2007). "Modelling and optimization of large-scale processes - application to the liquid-phase aniline production", Tese de Doutorado, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, Coimbra, Portugal.

- Nexant (2003). "PERP Report - Nitrobenzene/Aniline", em *Nexant Chem Systems*, Nova Iorque, E.U.A.
- Nexant (2011). "PERP Report - Nitrobenzene/Aniline/MDI", em *Nexant Chem Systems*, Nova Iorque, E.U.A.
- NORAM (Access 2011). "NORAM Engineering and Constructors", <<http://www.noram-eng.com/groups/nitration-group-technologies.html>>.
- Parker (2008). "Partek PFA/PTFE Valves - Catalog 4182/USA", Parker Hannifin Corporation, Tucson, E.U.A.
- Pérez, A. e Torres, P. (2008). "Evaluación del comportamiento hidrodinámico como herramienta para optimización de reactores anaerobios de crecimiento en medio fijo", *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, (45), 27-40.
- Perry, R. H. e Green, D. W. (1997). "Perry's Chemical Engineers' Handbook", 7ª Edição, McGraw-Hill, Nova Iorque, E.U.A.
- Portugal, P. A. G., Reis, M. S., Baptista, C. M. S. G. (2009). "Extending model prediction ability for the formation of nitrophenols in benzene nitration", *Chemical Engineering Transactions*, 17, 117-122.
- Quadros, P. A., Castro, J. A. A. M. e Baptista, C. M. S. G. (2004). "Nitrophenols reduction in the benzene adiabatic nitration process", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43, (15), 4438-4445.
- Quadros P. A., Reis M. S. e Baptista C. M. S. G. (2005). "Different modelling approaches for a heterogeneous liquid-liquid reaction process", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44, (25), 9414-9221.
- Rae, J. M. e Hauptmann, E. G. (1991). "Jet impingement reactor", US Patent 4,994,242.
- Reid, R. C., Prausnitz, J. M. e Poling, B. E. (1988). "The properties of gases and liquids", 4ª Edição, McGraw-Hill, Nova Iorque, E.U.A.
- Salgado, M. T. (2008). "Modelo matemático para avaliação hidrodinâmica em reatores tubulares operando em regime não-permanente", Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil.
- Santos, P. A. Q. O. (2005). "Nitração de compostos aromáticos: Transferência de massa e reacção química", Tese de Doutorado, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, Coimbra, Portugal.

- Santos, V. A. e Dantas, C. C. (2003). "Comparação entre métodos de cálculo do tempo de trânsito no riser de um modelo a frio de uma unidade de FCC", *Revista Química e Tecnologia*, 2, (1), 19-24.
- Sartorius (Access 2010). "Manual of Electrochemical analysis Part 3 - Electric conductivity", <http://www.sartorius.com/fileadmin/sartorius_pdf/Prospekt/englisch/ElectrochemicalAnalysis_Manual_Part_3.pdf>.
- Sato, H. e Nakamura, S. (1985). "Process for Nitration of Benzene", US Patent 4,551,568.
- Sato, H., Hirose, K., Nagai, K., Yoshioka, H. e Nagaoka, Y. (1991a). "Process for producing nitrobenzenes", US Patent 5,004,846.
- Sato, H., Nagai, K., Yoshioka, H. e Nagaoka, Y. (1991b). "Process for producing nitrobenzenes", US Patent 5,030,776.
- Sawicki, J. E., Casas, B., Huang, C.-y., Killilea, W. R. e Hong, G. T. (1993). "Wet oxidation of aqueous streams", US Patent 5,250,193.
- Schiefferle, D. F., Hanson, C. e Albright, L. F. (1976a) "Reactions occurring in the organic phase during aromatic nitrations", *Journal of Applied Chemistry and Biotechnology*, 26, (1), 522-525.
- Schiefferle, D. F., Hanson, C. e Albright, L. F. (1976b) "Heterogeneous nitration of benzene", *Industrial and Laboratory Nitrations - ACS symposium series 22*, American Chemical Society, Washington, D.C., E.U.A.
- Schumacher, I., Wang, K. B. e Coeur, C. (1984). "Vapor Phase Nitration of Aromatic Hydrocarbons", US Patent 4,426,543.
- Schweiger, C. A. e Floudas, C. A. (1999). "Optimization Framework for the Synthesis of Chemical Reactor Networks", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38, (3), 744-766.
- Sciencelab (Access 2010a). "Material Safety Data Sheet - 1,2 - dichloroethane", <<http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9927153>>.
- Sciencelab (Access 2010b). "Material Safety Data Sheet - Allyl chloride", <<http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9922833>>.
- Sciencelab (Access 2010c). "Material Safety Data Sheet - Chloroform", <<http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9927133>>.

- Sciencelab (Access 2010d). "Material Safety Data Sheet - Methyl Red", <<http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9926095>>.
- Sciencelab (Access 2010e). "Material Safety Data Sheet - Methylcyclohexane", <<http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9924678>>.
- Sciencelab (Access 2010f). "Material Safety Data Sheet - N-heptane ", <<http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9924237>>.
- Sciencelab (Access 2010g). "Material Safety Data Sheet - Benzene", <<http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9927339>>.
- Seider, W. D., Seader, J. D. e Lewin, D. R. (2004). "Product & Process design principles: synthesis, analysis and evaluation", 2ª Edição, John Wiley & Sons, Nova Iorque, E.U.A.
- Shinichiro, T. e Tadashi, H. (1964). "Emulsion process of producing aromatic nitro compounds", US Patent 3,160,669.
- Silla, H. (2003). "Chemical Process Engineering: Design and Economics", CRC Press, Nova Iorque, E.U.A.
- Silva, D. C. M. (2005). "Propriedades Físicas dos Compostos de Nitração", em *Relatório Interno - Projecto em Consórcio AROMA*, Coimbra, Portugal.
- Silva, D. C. M. (2006). "Modelo dos Reactores de Nitração do Benzeno - Estudo de Sensibilidade", em *Relatório Interno - Projecto em Consórcio AROMA*, Coimbra, Portugal.
- Silva, J. G. B. (2008). "Aplicação da análise de componentes principais (PCA) no diagnóstico de defeitos em rolamentos através da assinatura elétrica de motores de indução", Tese de Mestrado, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, Brasil.
- Silva, L., Donnici, C. L., Ayala, J. D., Freitas, C. H., Moreira, R. M. e Pinto, A. M. F. (2009). "Traçadores: o uso de agentes químicos para estudos hidrológicos, ambientais, petroquímicos e biológicos", *Química Nova*, 32, (6), 1576-1585.
- Simões, P. N. (2006). "Introdução à Teoria da Distribuição de Tempos de Residência", Imprensa da Universidade de Coimbra, Coimbra, Portugal.
- SIRI (Access 2010a). "International Chemical Safety Cards - 1,3-Cyclopentadiene", <<http://hazard.com/msds/mf/cards/file/0857.html>>.
- SIRI (Access 2010b). "International Chemical Safety Cards - 2-Ethyl-1-hexanol", <<http://hazard.com/msds/mf/cards/file/0890.html>>.

- SIRI (Access 2010c). "International Chemical Safety Cards - Chloroacetone", <<http://hazard.com/msds/mf/cards/file/0760.html>>.
- Smith, R. (2005). "Chemical Process: Design and Integration", John Wiley & Sons, Chichester, Reino Unido.
- Sokolichin, A., Marcandelli, C., Borchers, O., Lamine, A. S., Eigenberger, G., Bernard, J. R. e Wild, G. (2000). "Distribution du liquide en réacteur à lit ruisselant", *Oil and Gas Science and Technology - Rev. IFP*, 55, (4), 407-415.
- Stegowski, Z., Dagadu, C. P. K., Furman, L., Akaho, E. H. K., Danso, K. A., Mumuni, I. I., Adu, P. S. e Amoah, C. (2010). "Determination of flow patterns in industrial gold leaching tank by radiotracer residence time distribution measurement", *Nukleonika*, 55, (3), 339-344.
- Stegowski, Z. e Leclerc, J.-P. (2002). "Determination of the solid separation and residence time distributions in an industrial hydrocyclone using radioisotope tracer experiments", *International Journal of Mineral Processing*, 66, (1-4), 67.
- Teefy, S. (1996). "Tracer studies in water treatment facilities: A protocol and case studies", American Water Works Association, E.U.A.
- Thiem, K. W., Hamers, A. e Heinen, J. (1978). "Process for the Preparation of Mononitro-Aromatic Compounds", US Patent 4,112,005.
- Titov, A. I. (1958). "Nitration of aromatic and unsaturated compounds", *Uspekhi Khimii*, 27, (7), 845-890.
- Toor, H. L. e Marchello, J. M. (1958). "Film-penetration model for mass and heat transfer", *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 4, (1), 97-101.
- Urbanski, T. (1964). "Chemistry and Technology of explosives", Pwn-Polish Scientific Publishers, Vol. I, Warszawa, Polónia.
- Verlag Dashöfer (2009). "Metrologia", Edições Profissionais Sociedade Unipessoal Lda, Portugal.
- Westerterp, K. R., Van Swaaij, W. P. M. e Beenackers, A. A. C. M. (1984). "Chemical reactor design and operation", 2ª Edição, John Wiley & Sons, Reino Unido.
- Whitman, W. G. (1923). "Preliminary experimental confirmation of the two-film theory of gas absorption", *Chemical & Metallurgical Engineering*, 29, (1), 146-148.
- Wilhelm, R. H. (1938). "Process of nitrating hydrocarbons in the vapor phase", US Patent 2,109,873.

- Wilson, J. F., Cobb, E. D., Kilpatrick, F. A. (1986). "Fluorometric procedures for dye tracing", em *Applications of hydraulics - Book 3*, United States Government Printing Office, Washington, EUA.
- Wise, M. E., Brooks, S. D., Garland, R. M., Cziczo, D. J., Martin, S. T. e Tolbert, M. A. (2003). "Solubility and freezing effects of Fe^{2+} and Mg^{2+} in H_2SO_4 solutions representative of upper tropospheric and lower stratospheric sulfate particles", *Journal of geophysical research*, 28, (D14), 4434.
- Wold, S., Albano, C., Dunn III, W. J., Edlund, U., Esbensen, K. H., Geladi, P., Hellberg, S., Johansson, E., Lindberg, W. e Sjostrom, M. (1984). "Multivariate Data Analysis in Chemistry", em Kowalski, B. R. (Ed). "Chemometrics: Mathematics and Statistics in Chemistry", 138, 17-95, Springer Netherlands, Washington, E.U.A.
- Yeniay, O. e Goktas, A. (2002). "A comparison of partial least squares regression with other prediction methods", *Hacettepe Journal of Mathematics and Statistics*, 31, 99-111.
- Yu, Z. Q., Chow, P. S. e Tan, R. B. H. (2009). "Residence Time Distribution of Liquid and Solid Phases in a Novel Staged Crystallizer", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48, (22), 10047-10054.
- Zaldivar, J. M. (1995). "Mathematical Modelling and Numerical Simulation of Aromatic Nitrations by Mixed Acid in Discontinuous Reactors", Tese de Doutorado, University of Twente, Enschede, Países Baixos.
- Zwietering, T. N. (1959). "The degree of mixing in continuous flow systems", *Chemical Engineering Science*, 11, (1), 1-15.

Apêndice A

Métodos analíticos utilizados para caracterização da mistura reaccional

A.1 Métodos analíticos utilizados na caracterização da fase orgânica

A.1.1 Cromatografia gasosa - CG

Esta técnica analítica é utilizada para determinar a composição de benzeno (B), metilciclohexano (MCH) e 1,3-dinitrobenzeno (DNB) presentes na fase orgânica das amostras recolhidas nos vários nitradores. Nas amostras onde o MNB se encontra em grande quantidade, a sua composição é determinada por diferença relativamente aos outros compostos presentes na mistura.

Equipamento

O cromatógrafo utilizado é da marca *Agilent* modelo *Série 6890* com uma coluna *HP-1 Methyl Siloxane* de dimensões $30\text{ m} \times 0,32\text{ mm}$, $\text{DN}=4\text{ }\mu\text{m}$. Os reagentes foram rigorosamente pesados numa balança analítica *KERN & Sohn* modelo *ABJ*.

Reagentes

A solução-mãe foi preparada com 1,3-dinitrobenzeno (99 %) da *Riedel-de Hën* e metilciclohexano ($\geq 99\text{ }\%$) da *Merck*. O benzeno e o mononitrobenzeno utilizados foram

recolhidos na fábrica e destilados em laboratório para remoção de impurezas. Para neutralizar a acidez da fase orgânica em algumas amostras foi adicionado carbonato de sódio (99,9 %) da *Merck*.


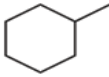
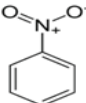
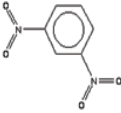
Método

O programa de temperaturas utilizado no cromatógrafo foi o seguinte:

- Temperatura do sistema de injeção - 250 °C;
- Temperatura do detector - 250 °C;
- Temperatura do forno - 120 °C durante 1 min; Taxa de aquecimento - 15 °C/min; Temperatura final - 240 °C durante 6 min;

Em cada análise o volume de amostra injectado foi 0,4 μL . Uma primeira fase de teste desta técnica analítica, neste equipamento e com este método, consistiu na determinação do tempo de retenção (TR) associado a cada composto. Esta informação foi recolhida através da injeção individual de cada composto no cromatógrafo. Este estudo permitiu também verificar que o sistema de análise utilizado separa bem todos os compostos de interesse presentes na fase orgânica. Na Tabela A.1 estão compilados os tempos de retenção dos compostos analisados.

Tabela A.1: Compostos orgânicos da mistura reaccional analisados por CG.

Composto	Fórmula estrutural	TR (mm:ss)
B		3:42
MCH		4:18
MNB		8:42
DNB		14:00

Construção da recta de calibração

A recta de calibração foi construída com base em soluções-padrão previamente preparadas com composições conhecidas. A gama de composições da recta de calibração deverá abranger as composições esperadas nas amostras a recolher. As soluções-padrão, P1 a P5, na Tabela A.2 foram preparadas a partir de uma solução inicial, solução-mãe, contendo quantidades de B, MNB, DNB e MCH rigorosamente pesadas na balança analítica. Devido à sua elevada volatilidade, o benzeno foi o último composto a ser adicionado, de forma a minimizar a perda por evaporação. As restantes soluções-padrão, P1 a P5, foram preparadas por adição de MNB à solução-mãe preparada anteriormente e as percentagens mássicas de cada solução encontram-se normalizadas na Tabela A.2.

Tabela A.2: Percentagens mássicas normalizadas das soluções-padrão.

	B	MNB	DNB ($\times 10^4$)	MCH ($\times 10^3$)
Solução-mãe	0,65	0,67	5,33	5,33
P1	0,31	1,02	2,67	2,67
P2	0,15	1,18	1,20	1,20
P3	0,07	1,26	0,53	0,67
P4	0,03	1,30	0,27	0,27
P5	0,02	1,32	0,13	0,13

A injeção de cada solução-padrão fornece informação sobre a área do pico correspondente à composição de cada composto nessa solução, permitindo construir a recta de calibração (composição vs área do pico) para cada composto. Uma vantagem da utilização do CG na caracterização da fase orgânica está associada ao facto de não ser necessário efectuar qualquer preparação da amostra de fase orgânica recolhida. No entanto, é necessário ter em conta que, no caso dos primeiros nitradores, onde a solubilidade do ácido nítrico na fase orgânica não pode ser desprezada, é essencial neutralizar este ácido de modo a não danificar a coluna de CG. Esta neutralização faz-se com a adição de uma pequena quantidade de $NaCO_3$ no frasco destinado à amostra orgânica proveniente dos nitradores.

Avaliação da repetibilidade e reprodutibilidade (R&R) do método

Para validar um método de análise é necessário determinar um conjunto de parâmetros que avaliam o desempenho desse método, tais como: especificidade e selectividade; gama de trabalho; linearidade; sensibilidade; limite de detecção e quantificação; exactidão e tendência; precisão; robustez e incerteza de medição (Inmetro, 2003).

Tendo em consideração que o objectivo neste trabalho é assegurar a confiança nas medições garantindo que o erro associado ao sistema de análise permite detectar a variação nas composições decorrentes de modificações processuais, apenas foi estudada a etapa da precisão (Verlag Dashöfer, 2009). Esta etapa avalia a dispersão dos pontos e é medida em termos de repetibilidade e reprodutibilidade (*R&R*), expressa normalmente pelo desvio-padrão, variância ou coeficiente de variação das medições.

Segundo Inmetro (2003), a repetibilidade é o grau de concordância entre os resultados de medição efectuados pelo mesmo operador, no mesmo equipamento com o mesmo método, e para as mesmas amostras. Nas análises de cromatografia líquida, realizadas em dois laboratórios diferentes e num deles por vários analistas, será também determinada a variação associada ao equipamento, a reprodutibilidade. Este parâmetro é definido como o grau de concordância entre as medições efectuadas no mesmo aparelho, à mesma amostra mas por diferentes analistas e é comumente definida como a variação do analista.

O estudo *R&R* pode ser realizado através de três métodos diferentes: método da amplitude, método da amplitude e média e o método ANOVA (AIAG, 2010). O método da amplitude é um método muito grosseiro, que não decompõe a variabilidade em repetibilidade e reprodutibilidade. O segundo é um método mais simples que o método ANOVA, sendo que a estrutura dos dados necessários para o estudo é semelhante em ambos. Enquanto o método da amplitude e média divide a variação do sistema de medição em repetibilidade, reprodutibilidade e interacção amostra-amostra, o método ANOVA mede também a interacção analista-amostra, que indica se dois ou mais analistas estão a analisar diferentes amostras de forma distinta. O método ANOVA tem ainda a mais-valia de estimar as variâncias com mais precisão (AIAG, 2010), pelo que este foi seleccionado para realizar o estudo *R&R* aos diversos métodos analíticos.

Para realizar este estudo ao sistema de medição de nitrofenóis dos dois laboratórios foram utilizadas 10 amostras recolhidas em diferentes dias. Cada análise efectuada no laboratório de desenvolvimento foi repetida duas vezes apenas por uma analista. Pelo contrário, no laboratório de análises são vários os analistas envolvidos, tendo sido escolhidos apenas três amostras para repetir a quantificação de cada uma duas vezes. A distribuição das amostras foi estabelecida recorrendo *software Minitab 16*, para garantir aleatoriedade.

O procedimento para avaliar o sistema de medição é apresentado em AIAG (2010) e, neste trabalho, os cálculos foram efectuados com o auxílio do *software Minitab 16*. Como regra heurística, o sistema de medição é aceite ou rejeitado mediante o valor da percentagem da variação total do componente *R&R* total, para o qual contribuem as variações relativas à repetibilidade e à reprodutibilidade. No caso em que as análises das amostras são efec-

tuadas por apenas um analista, ou quando são utilizados equipamentos com amostragem automática, a percentagem da variação total correspondente ao componente *R&R* total é igual à percentagem da variação total relativa à repetibilidade. Em AIAG (2010), os limites são:

- < 10 %: O sistema é aceite;
- Entre 10 e 30 %: Dependendo da aplicação o sistema pode ser aceite;
- > 30 %: O sistema é inaceitável.

Há ainda um parâmetro que é calculado para medir a variabilidade do sistema de medição, que é definido como a variação de um valor que o sistema de medição pode detectar e indicar de maneira confiável (AIAG, 2010). No caso de sistemas de medição onde não é possível diferenciar todas as medições efectuadas para um mesmo composto, torna-se necessário agrupar medições semelhantes em categorias de dados. O parâmetro denominado número de categorias distintas (*n_{cd}*) indica o número de categorias no qual o processo de medição pode ser dividido e o seu valor deve ser elevado para assegurar que o sistema é apropriado para identificar variações do processo. Os limites para este parâmetro são:

- =1: Inaceitável. O sistema de medição não consegue fazer a distinção entre amostras.
- 2-4: Geralmente inaceitável.
- >=5: Recomendado.

É importante referir que os resultados do estudo *R&R* não devem ser utilizados na avaliação e aceitação de um sistema de medição por si só. É necessário determinar outros parâmetros de forma a assegurar a adequação do sistema para a análise em causa e evitar a tomada de decisão baseada num único critério (AIAG, 2010).

O objectivo da realização do estudo *R&R* aos sistemas de medição de ambos os laboratórios da CUF-QI foi delimitar a margem de erro esperada das análises químicas.

O equipamento de cromatografia gasosa existente no laboratório de desenvolvimento para determinar as concentrações de benzeno, MCH e DNB é considerado um sistema de medição aceitável, apresentando variações para a componente da repetibilidade inferiores a 30 % no caso do MCH e do DNB e bastante inferior a 10 % para o benzeno (Tabela A.3). Um motivo que poderá justificar a discrepância entre os resultados para o benzeno e os obtidos para o MCH e DNB é a percentagem mássica dos compostos nas amostras. O benzeno encontra-se em maior quantidade e, por isso, pequenas variações na integração do respectivo pico dão origem a pequenos erros. Porém, para o MCH e para o DNB, cuja

percentagem mássica na fase orgânica é baixa, pequenas variações no espectro ou na integração dos picos terão um maior impacto na determinação das suas composições. O valor de *ncd* superior a 5 corrobora os resultados obtidos para a variação total, confirmando a adequação do sistema de medição do laboratório de desenvolvimento para a quantificação destes três compostos.

Tabela A.3: Relatório de repetibilidade e reprodutibilidade para as análises por CG - laboratório de desenvolvimento.

	Benzeno		MCH		DNB	
	Desvio-padrão	% Variação total	Desvio-padrão	% Variação total	Desvio-padrão	% Variação total
Repetibilidade (R&R total)	0,75	5,30	38,72	22,26	1,40	22,00
Amostra- Amostra	14,21	99,86	169,53	97,49	6,19	97,55
Variação Total	14,23	100,00	173,89	100,00	6,35	100,00
<i>ncd</i>		26		6		6

A.1.2 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência - HPLC

Esta técnica analítica foi utilizada para determinar a concentração dos nitrofenóis na fase orgânica da mistura reaccional recolhida nos nitradores em dois laboratórios: de análises e de desenvolvimento.

Equipamento

O equipamento de HPLC do laboratório de análises é da marca *Jasco* constituído por um detector UV/VIS modelo *UV-975* e uma bomba HPLC modelo *PU-980*, com uma coluna *LiChroCART® 125-4* da *Purospher STAR® RP-18 endcapped (5 µm)*. O laboratório de desenvolvimento está equipado com um cromatógrafo *Elite LaChrom*, composto por um detector *diode-array* modelo *L-2455*, um forno modelo *L-2300*, bomba de HPLC modelo *L-2130* e um mostrador automático modelo *L-2200*. A coluna utilizada no laboratório de desenvolvimento é igual à do laboratório de análises. Os reagentes foram rigorosamente pesados numa balança analítica *KERN & Sohn* modelo *ABJ*. A centrífuga utilizada é da marca *Hettich*, modelo *Rotanta 460*.

Reagentes

Os reagentes utilizados para preparar o eluente foram o acetonitrilo (99,9 %) da *BDH* e o dihidrogenofosfato de potássio ($\geq 99,5$ %) da *Merck*. Para as soluções-mãe foram usados: 2-mononitrofenol (98 %) da *Fluka*, 4-mononitrofenol (98 %) da *Aldrich*, 2,6-dinitrofenol (99 %) da *Trade Mark*, 2,4-dinitrofenol (97 %) da *Aldrich* e o trinitrofenol (99 %) da *BDH*. O hidróxido de sódio 1N utilizado foi comprado à *Titripur*.

Preparação da solução de dihidrogenofosfato de potássio 25 mM

Cerca de 3,49 g de dihidrogenofosfato de potássio foram pesadas numa balança analítica *KERN & Sohn* modelo *ABJ*. O sal foi transferido para um balão volumétrico ao qual se adicionou água desmineralizada até perfazer um volume de 1 L. O balão foi agitado de modo a obter uma total dissolução do sal na água.

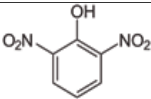
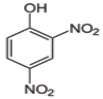
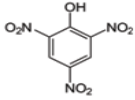
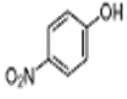
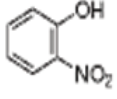
Método analítico

O método analítico descrito nesta secção foi o utilizado no laboratório de desenvolvimento onde foram analisadas todas as amostras que não as de controlo do processo industrial. Estudos mais detalhados sobre este método podem ser consultados em Costa et al. (2013).

- Eluente: 30 % (v/v) de acetonitrilo e 70 % (v/v) de solução tampão de dihidrogenofosfato de potássio 25 mM.
- Caudal de eluente: 1 mL/min
- Temperatura da coluna: 30 °C
- Volume injectado: 10 μ L

Para se proceder à calibração do HPLC é imprescindível conhecer o comprimento de onda (λ) a que ocorre o máximo de absorção de cada composto. Este comprimento de onda é característico de cada composto e não é influenciado pelas condições operatórias. À semelhança do procedimento seguido na cromatografia gasosa, foi necessário encontrar o comprimento de onda máximo, $\lambda_{\text{máx}}$, e o tempo de retenção de cada composto nitrofenólico. Para tal, preparou-se uma solução onde foram adicionados, individualmente, todos os compostos de interesse. Na Tabela A.4 encontram-se os resultados obtidos.

Tabela A.4: Compostos nitrofenólicos da mistura reaccional analisados por HPLC.

Composto	Fórmula estrutural	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	TR (mm:ss)
2,6-DNF		225	2:00
2,4-DNF		360	2:18
TNF		360	4:54
4-MNF		316	5:00
2-MNF		212	8:54

Construção da recta de calibração

A construção da recta de calibração para as análises de cromatografia líquida exige um procedimento trabalhoso e rigoroso, uma vez que os compostos estão presentes na mistura reaccional em composições bastante distintas. Como foi referido anteriormente, os principais subprodutos da nitração do benzeno são o 2,4-dinitrofenol (DNF) e o trinitrofenol (TNF). Os outros subprodutos são formados em menor quantidade, numa proporção de cerca de 1:20 em relação ao DNF e TNF. A dificuldade em pesar quantidades tão reduzidas de 2- e 4-mononitrofenol e 2,6-DNF conduziu à preparação de duas soluções-mãe: a solução A composta por DNF e TNF, e a solução B constituída por 2- e 4-mononitrofenol e 2,6-dinitrofenol. A fraca solubilidade destes compostos em água obrigou à adição de cerca de 1 g de NaOH 1N, para auxiliar na sua dissolução. Para além disto, estas soluções foram introduzidas num aparelho de ultra-sons, entre 30 a 45 minutos, com o mesmo objectivo. As restantes soluções-padrão são obtidas por diluição com água desmineralizada das soluções-mãe anteriores. A quantidade pesada e as composições das soluções-padrão finais encontram-se na Tabela A.5.

À semelhança do procedimento adoptado nas análises de cromatografia gasosa, a recta de calibração é determinada através da relação entre a área dos picos registadas no aparelho de HPLC e as concentrações dos compostos nas soluções-padrão.

Tabela A.5: Percentagens mássicas dos padrões de calibração de cromatografia líquida.

		2,6-DNF ($\times 10^5$)	2,4-DNF ($\times 10^5$)	TNF ($\times 10^5$)	2-MNF ($\times 10^5$)	4-MNF ($\times 10^5$)
Soluções-mãe	A	-	147,38	138,52	-	-
	B	62,54	-	-	61,47	63,87
	P1	1,86	20,78	20,14	1,82	1,89
	P2	1,08	12,05	11,68	1,06	1,10
	P3	0,65	7,31	7,09	0,64	0,67
	P4	0,39	4,35	4,22	0,38	0,40
	P5	0,23	2,55	2,47	0,22	0,23
	P6	0,13	1,50	1,45	0,13	0,14

Preparação das amostras

Contrariamente à técnica de cromatografia gasosa, em cromatografia líquida a amostra orgânica não pode ser injectada directamente no cromatógrafo para determinação dos nitrofenóis. A preparação das amostras, descrita de seguida, passa por uma extracção alcalina líquido-líquido dos nitrofenóis da fase orgânica para a fase aquosa.

- Pesar cerca de 2 g de amostra orgânica para um tubo de ensaio de centrífuga.
- Adicionar cerca de 4 g de NaOH 1N.
- Agitar e centrifugar a solução preparada anteriormente a 1500 rpm durante 1 min.
- Pesar cerca de 1 g da fase aquosa para um frasco.
- Perfazer com água desmineralizada até obter 10 g de solução.

A extracção dos nitrofenóis presentes na fase orgânica com uma solução de NaOH 1N foi estudada no laboratório de análises durante a implementação do método. A eficiência obtida nesta etapa foi de 94 %.

Avaliação da repetibilidade e reprodutibilidade (*R&R*) da cromatografia líquida

Este trabalho utiliza informação sobre a concentração de nitrofenóis ao longo do processo de reacção recolhida por duas vias. A construção dos modelos estatísticos para a produção de nitrofenóis baseiam-se em dados do histórico de operação da fábrica, em que as concentrações dos subprodutos foram analisados no laboratório de análises. Nos outros capítulos toda a informação sobre estes compostos foi obtida no laboratório de desenvolvimento. A validação deste método analítico foi realizada nos dois laboratórios. O

relatório apresentado na Tabela A.6, relativo ao laboratório de desenvolvimento, revela que o sistema de medição do DNF e do TNF possui uma percentagem de variação total muito abaixo dos 10 %, revelando uma boa adequação do método utilizado para determinar estes compostos nitrofenólicos. O elevado valor do número de categorias distintas indica que o método utilizado é recomendado, sendo a maior parte da variação devida à interação amostra-amostra, como é desejável.

Tabela A.6: Relatório de repetibilidade e reprodutibilidade para as análises por HPLC - laboratório de desenvolvimento.

	DNF		TNF	
	Desvio-padrão	% Variação total	Desvio-padrão	% Variação total
Repetibilidade (R&R total)	15,01	4,34	6,69	3,11
Amostra-Amostra	345,71	99,91	215,03	99,95
Variação Total	346,04	100,00	215,13	100,00
<i>ncd</i>		32		45

Os resultados obtidos relativos ao laboratório de análises, tanto para o DNF como para o TNF, estão compilados na Tabela A.7. A coluna da percentagem de variação total apresentada, Tabela A.7, revela uma maior variação referente à repetibilidade face à reprodutibilidade, ou seja, existe maior variabilidade relativa ao aparelho do que aos analistas. Segundo AIAG (2010), o aparelho poderá necessitar de manutenção ou poderá existir variação na amostra. Para os dois compostos é visível que a variação da interação amostra-amostra é superior à variação do sistema de medição, como era esperado. Assim, grande parte da variação calculada corresponde à diferença entre amostras analisadas e só uma pequena parte é devida ao sistema de medição. Para além disso, é visível que a interação analista-amostra é nula, em ambos os casos, indicando que não há uma variação significativa na análise de diferentes amostras por diferentes analistas.

O número de categorias distintas determinado para o DNF informa que o método pode não ser aceitável, enquanto o mesmo parâmetro para o TNF revela que o sistema de medição para este composto do laboratório de análises é considerado aceitável, dado o seu valor ser superior a 5. Os resultados para o DNF levantam dúvidas em relação ao sistema de medição utilizado. Se por um lado, a percentagem da variação total relativa ao R&R é ligeiramente inferior a 30 %, por outro, o número de categorias distintas encontra-se abaixo do desejável, antevendo possíveis dificuldades na distinção entre amostras. Como se verá no Capítulo 5, esta pode ser uma das causas que contribui para uma fraca variabilidade dos dados relativos ao DNF. Uma vez que não é do âmbito deste estudo tomar

Tabela A.7: Relatório de repetibilidade e reprodutibilidade para as análises por HPLC - laboratório de análises.

	DNF		TNF	
	Desvio-padrão	% Variação total	Desvio-padrão	% Variação total
<i>R&R</i> total	82,07	28,61	88,29	22,74
Repetibilidade	77,91	27,16	76,12	19,61
Reprodutibilidade	25,82	9,00	44,73	11,52
Analista-amostra	0	0	0	0
Amostra-Amostra	274,89	95,82	378,07	97,38
Variação Total	286,88	100,00	388,24	100,00
<i>ncd</i>		4		6

uma decisão acerca dos sistemas de medição do laboratório de análises, os valores obtidos para a percentagem de variação total correspondente à variação *R&R* serão considerados como os limites dos erros de previsão dos modelos estatísticos para estes compostos. No entanto, estes resultados alertam para a necessidade de ser feito um esforço no sentido de melhorar o sistema de medição destes compostos no MNB bruto do laboratório de análises da CUF-QI.

A.2 Métodos analíticos utilizados na caracterização da fase aquosa

A.2.1 Titulação de oxidação-redução

A determinação da percentagem mássica de ácido nítrico numa solução de ácido misto é efectuada por titulação de oxidação-redução.

Reagentes

O reagente utilizado para preparar a solução titulante é o sulfato de ferro heptahidratado (99 %) da *Riedel-de Häen*. Para a aferição da solução titulante é utilizado ácido sulfúrico (95-97 %) da *Merck* e nitrato de prata (99 %) da *Merck*. O ácido sulfúrico que é adicionado à fase aquosa da amostra é fornecido pela Quimitécnica e tem uma percentagem mássica de 99 %.

Preparação da solução de sulfato ferroso

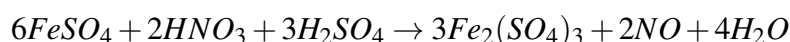
Pesar cerca de 278 g de sulfato de ferro heptahidratado num balão volumétrico e adicionar cerca de 600 mL de água desmineralizada. Adicionar 10 mL de ácido sulfúrico a 97 % e perfazer com água até 1 L.

Aferição da solução de sulfato ferroso

Pesar rigorosamente 150 mg de nitrato de potássio e dissolver o sal em 2 mL de água desmineralizada. Adicionar 100 mL de ácido sulfúrico a 97 % e titular manualmente esta amostra com a solução de sulfato ferroso preparada previamente, até atingir o ponto de equivalência identificado por uma cor castanho-púrpura.

Método

A reacção que ocorre durante a titulação do ácido nítrico com uma solução de sulfato de ferroso é:



Para ajudar a reacção a evoluir no sentido directo, adiciona-se ácido sulfúrico 99 % à fase aquosa da amostra, consoante a quantidade prevista de NO_3^- presente na solução. A quantidade de H_2SO_4 a adicionar foi determinada em estudos anterior (Santos, 2005) e é apresentada na Tabela A.8. Tendo por base a experiência, os valores tabelados por Santos (2005) foram "otimizadas" para as amostras da fábrica.

Tabela A.8: Titulação do ácido nítrico - valores indicativos das quantidades a usar.

Gama	Composição mássica de HNO_3 prevista	Massa de amostra (g)	Volume de H_2SO_4 a adicionar (mL)
1	<0,5 %	30	30
2	0,5 a 2,5 %	5	25
3	>2,5 %	1,5	10

A mudança de cor, de verde para púrpura, que determina o ponto de equivalência, é obtida devido à combinação do óxido de azoto produzido com o excesso do ião ferro. Porém, as soluções com menor quantidade de ácido nítrico, recolhidas à saída do último nitrador, são também aquelas que apresentam maior solubilidade de MNB na fase aquosa. Assim, quando se adiciona o ácido sulfúrico à fase aquosa das amostras recolhidas nos nitradores,

dependendo da concentração em MNB, a mistura pode apresentar uma cor amarelada, que torna difícil a detecção visual do ponto de equivalência.

Avaliação da repetibilidade e reprodutibilidade (R&R) da titulação

O ensaio de repetibilidade efectuado à fase ácida das amostras revela que o método de determinação do ácido nítrico é um método aceitável apesar das dificuldades referidas anteriormente, com uma variação inferior a 10 % (Tabela A.9). O *ncd* corrobora esta afirmação evidenciando que este método pode ser utilizado para o controlo de processo.

Tabela A.9: Relatório de repetibilidade e reprodutibilidade para as análises de titulação - laboratório de desenvolvimento.

	Desvio-padrão	% Variação total
Repetibilidade (R&R total)	118,48	6,79
Amostra-Amostra	1741,76	99,77
Variação Total	1745,78	100,00
<i>ncd</i>		20

Apêndice B

Estudo hidrodinâmico dos nitradores

B.1 Função de distribuição cumulativa de tempos de residência, $F(t)$

A função $F(t)$ representa a fracção de elementos de fluido à saída do reactor cujos tempos de residência são menores que t , ou seja:

$$F(t) = \frac{\text{massa do fluido que sai com } \bar{t}_r < t}{\text{massa do fluido total à saída}} \quad (\text{B.1})$$

No caso em que o caudal volumétrico de saída do reactor é igual ao caudal à entrada, a função $F(t)$ pode ser determinada pela Equação (4.1). Todavia, quando os caudais de entrada e de saída não são iguais, esta equação não é válida. Em Dudukovic e Felder (2012) encontra-se a dedução da função $F(t)$ para esta situação.

Sabendo que as correntes de entrada no nitrador são a fase orgânica e o ácido misto e que a mistura heterogénea à saída é composta pelas fases orgânica e aquosa e que o traçador acompanha apenas a fase orgânica, temos que a massa de fluido que sai com tempo de residência inferior a t é dado por:

$$\text{massa de fluido que sai com } \bar{t}_r < t = (\rho_{AM,e}Q_{AM,e} + \rho_{O,e}Q_{O,e})dt \frac{Q_{O,s} C_{m,s}}{Q_{O,e} C_{m,e}} \quad (\text{B.2})$$

Tendo em consideração que para o sistema em estudo a massa total de fluido à saída do reactor é dada por $\rho_{A,s}Q_{A,s} + \rho_{O,s}Q_{O,s}$, a substituição da Equação (B.2) na (B.1) dá origem

a:

$$F(t) = \frac{(\rho_{AM,e} Q_{AM,e} + \rho_{O,e} Q_{O,e})}{(\rho_{A,s} Q_{A,s} + \rho_{O,s} Q_{O,s})} \frac{Q_{O,s} C_{m,s}}{Q_{O,e} C_{m,e}}$$

B.2 Preparação dos ensaios industriais

B.2.1 Duração do teste

A duração óptima de um ensaio no estudo da distribuição de tempos de residência, DTR, é quatro vezes o tempo de residência teórico no equipamento (Teefy, 1996). Em reactores onde se suspeite da inexistência de curto-circuito, o teste pode decorrer em apenas duas vezes o tempo de residência. No entanto, se houver zonas estagnadas, o estado estacionário poderá ser atingido apenas após quatro tempos de residência (Teefy, 1996). Os primeiros testes de hidrodinâmica confirmaram que, para atingir o estado estacionário, quatro vezes o tempo de residência teórico seria o suficiente.

B.2.2 Determinação do caudal de traçador injectado

A inexistência de caudalímetro após a bomba de injeção de traçador (P2) na Figura 4.4, obrigou a que em cada ensaio se procedesse à determinação do caudal médio de traçador pelo seguinte procedimento:

- Pesagem inicial do recipiente com o metilciclohexano, MCH, numa balança com precisão de 0,1 kg.
- No final do ensaio, após paragem da bomba P2, nova pesagem do recipiente.

A partir destes valores é possível determinar a massa de traçador injectada no período de ensaio, obtendo-se o caudal mássico médio injectado.

B.2.3 Frequência da recolha de amostras

De forma a ter uma curva de concentração de traçador à saída do sistema bem definida é necessário ter no mínimo 30 pontos experimentais. No caso particular da injeção em degrau, a parte da curva mais crítica e que exige um maior número de pontos para registar toda a informação é o início do ensaio (Teefy, 1996). Assim, durante o teste de introdução

de traçador na fase orgânica utilizaram-se intervalos de amostragem óptimos definidos após o teste industrial preliminar, recolhendo-se no total 51 amostras por ensaio.

B.3 Balanços mássicos à injeção de traçador na fase orgânica do nitrador

A Figura B.1 ilustra as correntes de alimentação e de saída do primeiro reactor industrial e a nomenclatura utilizada nos balanços mássicos.

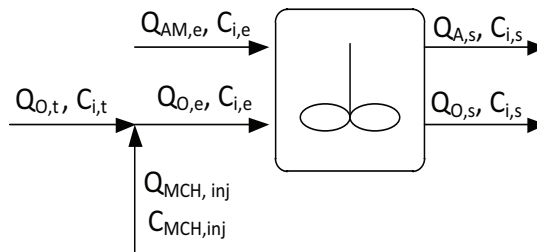


Figura B.1: Representação das correntes do reactor nos ensaios de injeção de traçador.

Balanço mássico ao ponto de injeção de traçador na fase orgânica

- Balanço mássico global à fase orgânica

$$Q_{O,t}\rho_{O,t} + Q_{MCH, inj}\rho_{MCH, inj} = Q_{O,e}\rho_{O,e}$$

- Balanço molar ao traçador

$$Q_{O,t}C_{MCH,t} + Q_{MCH, inj}C_{MCH, inj} = Q_{O,e}C_{MCH,e} \quad (B.3)$$

Balanço mássico à fase orgânica no reactor

- Balanço molar global (desprezando a concentração de MCH):

$$Q_{O,e}(C_{B,e} + C_{MNB,e}) = Q_{O,s}(C_{B,s} + C_{MNB,s})$$

- Balanço molar ao traçador no reactor:

$$\varepsilon_O V \frac{dC_{MCH,s}}{dt} = Q_{O,e}C_{MCH,e} - Q_{O,s}C_{MCH,s}(t)$$

Da resolução da equação anterior vem que a concentração de traçador à saída do reactor é dada por:

$$C_{MCH,s}(t) = \left(C_{MCH,s}^{t=0} - \frac{Q_{O,e}}{Q_{O,s}} C_{MCH,e} \right) e^{\left(-\frac{Q_{O,s}t}{\varepsilon_0 V} \right)} + \frac{Q_{O,e}}{Q_{O,s}} C_{MCH,e} \quad (\text{B.4})$$

Balanço mássico global ao reactor

$$Q_{O,e}\rho_{O,e} + Q_{AM,e}\rho_{AM,e} = Q_{O,s}\rho_{O,s} + Q_{A,s}\rho_{A,s}$$

Balanço molar à fase aquosa no reactor

- Balanço molar ao ácido nítrico:

$$Q_{AM,e}C_{AN,e} = Q_{A,s}C_{AN,s} + R$$

Dada a estequiometria da reacção, R é dado por:

$$R = Q_{O,s}C_{MNB,s} - Q_{O,e}C_{MNB,e}$$

- Balanço molar à água:

$$Q_{AM,e}C_{Ag,e} + R = Q_{A,s}C_{AN,s}$$

Os valores da média das percentagens mássicas experimentais de benzeno e mononitrobenzeno na fase orgânica à entrada e à saída do primeiro nitrador (ensaio 1 a 8), e último nitrador (ensaio 9 e 10), bem como da temperatura são apresentadas na Tabela B.1.

Tabela B.1: Percentagem mássica de benzeno e de MNB à entrada e à saída do primeiro reactor (ensaio 1 a 8) e à saída da bateria (ensaio 9 e 10) e temperatura de operação.

Ensaio	Dia	Regime (%)	%B	%MNB	%B _n	%MNB _n	T
1	27 Dezembro 2011	50	1,32	0,01	0,17	1,16	1,05
2	31 Agosto 2011	67	1,33	0,01	0,24	1,09	1,01
3	18 Abril 2012	67	1,32	0,01	0,23	1,10	1,02
4	10 Maio 2011	72	1,29	0,04	0,31	1,02	0,98
5	25 Agosto 2011	78	1,32	0,01	0,22	1,11	1,03
6	12 Janeiro 2012	78	1,31	0,02	0,17	1,16	1,04
7	19 Março 2012	94	1,32	0,01	0,26	1,07	1,02
8	21 Julho 2011	100	1,33	0,00	0,32	1,02	0,98
9	31 Outubro 2011	61	1,32	0,00	0,15	1,18	1,08
10	21 Setembro 2011	83	1,31	0,00	0,14	1,20	1,11

B.4 Evaporação de traçador durante recolha da amostra

Dadas as condições de elevada temperatura e pressão a que os reactores funcionam é esperada a evaporação de uma fracção de amostra durante a sua recolha. A impossibilidade de determinar experimentalmente esta quantidade conduziu à utilização do *AspenPlus* para relacionar a concentração de traçador na corrente de saída do reactor, $C_{i,n}$ com a concentração nas amostras recolhidas, $C_{i,s}$ (Figura B.2). A correlação dada pela Equação (B.5) depende da temperatura da mistura no reactor, bem como da composição de benzeno na fase orgânica da amostra. A correlação para correcção da concentração de traçador foi determinada para cada um dos ensaios em que estavam reunidas condições para a evaporação do traçador e os valores das constantes (a e b) estão compilados na Tabela B.2.

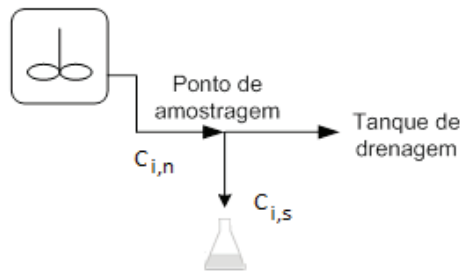


Figura B.2: Representação do ponto de amostragem.

$$C_{MCH,n} = C_{MCH,s} \frac{\rho_{O,n}}{\rho_{O,s}} \left[a f_1 (C_{B,s})^2 + b f_1 (C_{B,s}) + c \right] \quad (\text{B.5})$$

Tabela B.2: Valores dos coeficientes da Equação (B.5) para diferentes gamas de concentração de benzeno e temperaturas normalizadas.

Ensaio	a	b	c	$f_1(C_{B,s})$	$C_{B,s}$	T
2	-15,832	9,656	-0,236	$1,547 \frac{C_{B,s} M M_B}{\rho_{O,s}} - 0,100$	[1,98 - 2,66]	1,01
4 e 8	-9,325	6,654	0,019	$1,347 \frac{C_{B,s} M M_B}{\rho_{O,s}} - 0,070$	[2,47 - 3,43]	0,98
5	-18,618	10,681	-0,296	$1,578 \frac{C_{B,s} M M_B}{\rho_{O,s}} - 0,096$	[1,58 - 2,53]	1,03
7	13,116	8,481	-0,091	$1,811 \frac{C_{B,s} M M_B}{\rho_{O,s}} - 14,831$	[2,29 - 2,84]	1,02

B.5 Balanço molar ao traçador para os vários sistemas de reactores propostos

B.5.1 Modelo 1- Associação de um reactor pistão seguido por dois reactores contínuos perfeitamente agitados

No sistema de reactores proposto, representado na Figura 4.8, o volume total do reactor industrial é repartido pelos dois reactores contínuos perfeitamente agitados do sistema. Como foi referido anteriormente (Secção 4.4.2), o volume do reactor pistão não é considerado parte do volume total do reactor industrial pois foi assumido, como aproximação, que correspondia à tubagem de alimentação da fase orgânica com traçador ao reactor. O balanço ao traçador num elemento de volume $dV = Adz$ do reactor pistão é dado por:

$$u \frac{\partial C(t,z)}{\partial z} + \frac{\partial C(t,z)}{\partial t} = 0$$

com as seguintes condições limite:

c.i.: $t = 0, C(0,z) = 0$

c.f.: $z = 0, C(t,0) = C_{MCH,e}$

onde u é a velocidade linear média do fluido e z a distância axial.

No domínio de Laplace, a equação acima toma a forma:

$$u \frac{\partial \bar{C}(s,z)}{\partial z} + s\bar{C}(s,z) = 0$$

sujeito à restrição c.f.: $z = 0, \bar{C}(s,0) = \bar{C}_{MCH,e}(s)$. Após resolução desta equação diferencial, obtém-se a concentração do MCH à saída do reactor pistão, no domínio de Laplace:

$$\bar{C}_{MCH,e}^* = \bar{C}_{MCH,e} e^{(-\theta s)} \quad (\text{B.6})$$

O balanço molar ao traçador no primeiro reactor contínuo perfeitamente agitado vem:

$$\alpha V \varepsilon_0 \frac{dC_{MCH,1}(t)}{dt} = Q_{O,e} C_{MCH,e}^* - Q C_{MCH,1}(t)$$

Aplicando transformadas de Laplace, esta equação toma a forma:

$$\alpha V \varepsilon_0 s \bar{C}_{MCH,1}(s) = Q_{O,e} \bar{C}_{MCH,e}^*(s) - Q \bar{C}_{MCH,1}(s)$$

$$\bar{C}_{MCH,1}(s) = \frac{Q_{O,e} \bar{C}_{MCH,e}^*(s)}{\alpha V \varepsilon_0 s + Q} \quad (\text{B.7})$$

Para o segundo RCPA deste sistema, o balanço molar ao traçador é dado por:

$$(1 - \alpha)V\epsilon_O \frac{dC_{MCH,s}(t)}{dt} = Q_{O,1}C_{MCH,s}(t) - Q_{O,1}C_{MCH,s}(t)$$

No domínio de Laplace, esta equação é expressa por:

$$(1 - \alpha)V\epsilon_O s \bar{C}_{MCH,s}(s) = Q_{O,1} \bar{C}_{MCH,s}(s) - Q_{O,1} \bar{C}_{MCH,s}(s) \quad (B.8)$$

Substituindo a Equação (B.7) em (B.8) e resolvendo esta última em ordem a $\bar{C}_{MCH,s}(s)$ obtém-se:

$$\bar{C}_{MCH,s}(s) = \frac{Q_{O,e} \bar{C}_{MCH,e}^*(s)}{[(\alpha V \epsilon_O s + Q) ((1 - \alpha) V \epsilon_O s + Q_{O,1})]}$$

No domínio de Laplace a concentração do traçador à saída deste sistema é:

$$\bar{C}_{MCH,s}(s) = \frac{Q_{O,e} \bar{C}_{MCH,e}^* e^{-\theta s}}{[(\alpha V \epsilon_O s + Q) ((1 - \alpha) V \epsilon_O s + Q_{O,1})]}$$

B.5.2 Modelo 2- Associação de um reactor pistão seguido por dois reactores contínuos perfeitamente agitados com comunicação entre eles

No sistema de reactores proposto no Modelo 2, representado na Figura 4.10, a concentração de MCH à saída do reactor pistão é dada pela Equação (B.6).

O balanço molar ao traçador no primeiro RCPA:

$$\alpha V \epsilon_O \frac{dC_{MCH,1}(t)}{dt} = Q_{O,e} C_{MCH,e}^* + Q_R C_{MCH,s}(t) - Q_{O,1} C_{MCH,1}(t)$$

Aplicando transformadas de Laplace à equação anterior obtém-se:

$$\alpha V \epsilon_O s \bar{C}_{MCH,1}(s) = Q_{O,e} \bar{C}_{MCH,e}^*(s) + Q_R \bar{C}_{MCH,s}(s) - Q_{O,1} \bar{C}_{MCH,1}(s)$$

$$\bar{C}_{MCH,1}(s) = \frac{Q_{O,e} \bar{C}_{MCH,e}^*(s) + Q_R \bar{C}_{MCH,s}(s)}{\alpha V \epsilon_O s + Q} \quad (B.9)$$

Para o segundo reactor contínuo perfeitamente agitado deste sistema o balanço molar ao MCH pode ser escrito como:

$$(1 - \alpha)V\epsilon_O \frac{dC_{MCH,s}(t)}{dt} = Q_{O,1}C_{MCH,s}(t) - Q_{O,1}C_{MCH,s}(t) - Q_R C_{MCH,s}(t)$$

Aplicando transformadas de Laplace, a equação anterior toma a forma:

$$(1 - \alpha)V\varepsilon_0 s \bar{C}_{MCH,s}(s) = Q\bar{C}_{MCH,1}(s) - Q_{O,1}\bar{C}_{MCH,s}(s) - Q_R\bar{C}_{MCH,s}(s)$$

$$\bar{C}_{MCH,s}(s) = \frac{Q\bar{C}_{MCH,1}(s)}{(1 - \alpha)V\varepsilon_0 s + Q_{O,1} + Q_R} \quad (\text{B.10})$$

Substituindo a Equação (B.9) na Equação (B.10) obtém-se a expressão da concentração de traçador à saída do reactor, no domínio de Laplace, em função da concentração de traçador à entrada do sistema de dois reactores contínuos perfeitamente agitados:

$$\bar{C}_{MCH,s}(s) = \frac{QQ_{O,e}\bar{C}_{MCH,e}^*(s)}{[(\alpha V\varepsilon_0 s + Q)((1 - \alpha)V\varepsilon_0 s + Q_{O,1} + Q_R) - QQ_R]}$$

Adicionando o termo correspondente ao reactor pistão, a concentração de MCH à saída do sistema de reactores proposto na Figura 4.10 é expressa por:

$$\bar{C}_{MCH,s}(s) = \frac{QQ_{O,e}\bar{C}_{MCH,e}(s)e^{(-\theta s)}}{[(\alpha V\varepsilon_0 s + Q)((1 - \alpha)V\varepsilon_0 s + Q_{O,1} + Q_R) - QQ_R]}$$

B.5.3 Modelo 3 - Associação de um reactor pistão seguido por dois reactores contínuos perfeitamente agitados com zona estagnante no primeiro.

No sistema de reactores, representado na Figura 4.12, o volume total do reactor industrial é repartido pelos três reactores contínuos perfeitamente agitados que constituem o modelo. A concentração de MCH à saída do reactor pistão é definida pela Equação (B.6). O modelo do primeiro reactor com zona estagnante é estabelecido considerando dois RCPA com comunicação entre eles. Para a zona 1 do primeiro RCPA, o balanço molar ao traçador é dado por:

$$\alpha_{z1}V\varepsilon_0 \frac{dC_{MCH,z1}(t)}{dt} = Q_{O,e}C_{MCH,e}^* + Q_{z2}C_{MCH,z2}(t) - Q_{z1}C_{MCH,z1}(t) - QC_{MCH,z1}(t)$$

No domínio de Laplace, esta equação toma a forma:

$$\alpha_{z1}V\varepsilon_0 \bar{C}_{MCH,z1}(s) = Q_{O,e}\bar{C}_{MCH,e}^*(s) + Q_{z2}\bar{C}_{MCH,z2}(s) - Q_{z1}\bar{C}_{MCH,z1}(s) - Q\bar{C}_{MCH,z1}(s)$$

$$\bar{C}_{MCH,z1}(s) = \frac{Q_{O,e}\bar{C}_{MCH,e}^*(s) + Q_{z2}\bar{C}_{MCH,z2}(s)}{(\alpha_{z1}V\varepsilon_0 s + Q_{z1} + Q)} \quad (\text{B.11})$$

O balanço molar ao RCPA que representa a zona estagnante (zona 2) vem:

$$\alpha_{z2} V \varepsilon_O \frac{dC_{MCH,z2}(t)}{dt} = Q_{z1} C_{MCH,z1}(t) + Q_{z2} C_{MCH,z2}(t)$$

No domínio de Laplace a equação anterior é:

$$\alpha_{z2} V \varepsilon_O s \bar{C}_{MCH,z2}(s) = Q_{z1} \bar{C}_{MCH,z1}(s) - Q_{z2} \bar{C}_{MCH,z2}(s)$$

$$\bar{C}_{MCH,z2}(s) = \frac{Q_{z1} \bar{C}_{MCH,z1}(s)}{(\alpha_{z2} V \varepsilon_O s + Q_{z2})} \quad (\text{B.12})$$

considerando a Equação (B.11), tem-se que:

$$\bar{C}_{MCH,z1}(s) = \frac{(\alpha_{z2} V \varepsilon_O s + Q_{z2}) Q_{O,e} \bar{C}_{MCH,e}^*(s)}{(\alpha_{z2} V \varepsilon_O s + Q_{z2}) (\alpha_{z1} V \varepsilon_O s + Q_{z1} + Q) - Q_{z1} Q_{z2}} \quad (\text{B.13})$$

Para o segundo reactor, o balanço molar ao traçador é expresso por:

$$(1 - \alpha_{z1} - \alpha_{z2}) V \varepsilon_O \frac{dC_{MCH,s}(t)}{dt} = Q C_{MCH,z1}(t) - Q_{O,1} C_{MCH,s}(t)$$

No domínio de Laplace tem-se que:

$$(1 - \alpha_{z1} - \alpha_{z2}) V \varepsilon_O s \bar{C}_{MCH,s}(s) = Q \bar{C}_{MCH,z1}(s) - Q_{O,1} \bar{C}_{MCH,s}(s)$$

Assim, a função da concentração do traçador à saída do nitrador, no domínio de Laplace, é:

$$\bar{C}_{MCH,s}(s) = \frac{(\alpha_{z2} V \varepsilon_O s + Q_{z2}) Q Q_{O,e} \bar{C}_{MCH,e}^*(s) e^{(-\theta s)}}{[(1 - \alpha_{z1} - \alpha_{z2}) V \varepsilon_O s + Q_{O,1}] [(\alpha_{z2} V \varepsilon_O s + Q_{z2}) (\alpha_{z1} V \varepsilon_O s + Q_{z1} + Q) - Q_{z1} Q_{z2}]}$$

B.5.4 Modelo 3 Simplificado: um reactor pistão seguido por um reactor perfeitamente agitado com zona estagnante.

Os resultados obtidos pelo Modelo 3 indicam que a fracção de volume correspondente ao segundo RCPA é, na maioria dos ensaios, inferior a 0,1 % do volume total do reactor industrial. Desta forma, foi considerada uma simplificação do Modelo 3 removendo este segundo RCPA, o que conduz a um sistema de dois reactores ideais, um RCPA com zona estagnante precedido de um reactor pistão. O balanço molar ao traçador da fase orgânica, em estado transiente, para este caso é em todo idêntico à Equação (B.13), à qual se adiciona o termo correspondente ao reactor pistão. A concentração de MCH à saída do reactor, no domínio de Laplace, em função da concentração de traçador à entrada do

reactor é dada por:

$$\bar{C}_{MCH,s}(s) = \frac{((1 - \alpha)V\varepsilon_{O,s} + Q_{z2})Q_{O,e}\bar{C}_{MCH,e}(s)e^{(-\theta s)}}{((1 - \alpha)V\varepsilon_{O,s} + Q_{z2})(\alpha V\varepsilon_{O,s} + Q_{z1} + Q_{O,1}) - Q_{z1}Q_{z2}}$$

Os parâmetros ajustados por este modelo são apresentados na Tabela B.3. Verifica-se que este modelo simplificado não prevê tão bem a evolução temporal da concentração de MCH experimental como o Modelo 3. Esta constatação é evidenciada pelos valores mais baixos do coeficiente de determinação quando se considera o Modelo 3 simplificado (Modelo 3S) comprovada pela comparação das Tabelas 4.10 e B.3. Analisando a Tabela B.3 observa-se que os valores de caudal volumétrico de fase orgânica à entrada e à saída da zona estagnada, Q_{z1} e Q_{z2} , respectivamente, são iguais sugerindo a ausência de reacção neste compartimento. Nos ensaios 1, 3, 4, 6 e 7 estes caudais são idênticos ao caudal volumétrico de saída do nitrador, o que sugere que toda a reacção ocorre na zona 1 do RCPA. À excepção dos ensaios 2 e 8, todos os outros ensaios indicam que o volume da zona 1 representa mais de 97 % do volume total do nitrador.

O ajuste do Modelo 3S aos resultados experimentais pode ser visualizado na Figura B.3. A evolução do perfil de concentração deste modelo não é melhor que a do Modelo 3, nem traduz eficazmente a curva de concentrações experimentais, exibindo um perfil idêntico ao Modelo 0, RCPA precedido por um reactor pistão (Secção 4.4.2).

Tabela B.3: Ajuste do Modelo 3S aos pontos experimentais para todos os ensaios.

	Ensaio	1	2	3	4	5	6	7	8
Parâmetros do modelo	θ	0,78	0,64	0,69	0,29	0,40	0,40	0,40	0,40
	α	0,99	0,90	0,99	$\approx 1,00$	0,98	0,97	$\approx 1,00$	0,81
	Q_{z1}	0,125	0,149	0,161	0,173	0,189	0,193	0,233	0,213
	Q_{z2}	0,125	0,149	0,161	0,173	0,189	0,193	0,233	0,213
	$Q_{O,e}$	0,091	0,123	0,120	0,130	0,144	0,144	0,174	0,180
	$Q_{O,1}$	0,125	0,164	0,161	0,173	0,193	0,193	0,233	0,240
	$C_{MCH,e}$	20,0	15,6	15,5	12,7	13,0	13,4	11,3	10,5
	R^2	0,888	0,892	0,910	0,736	0,800	0,913	0,820	0,800

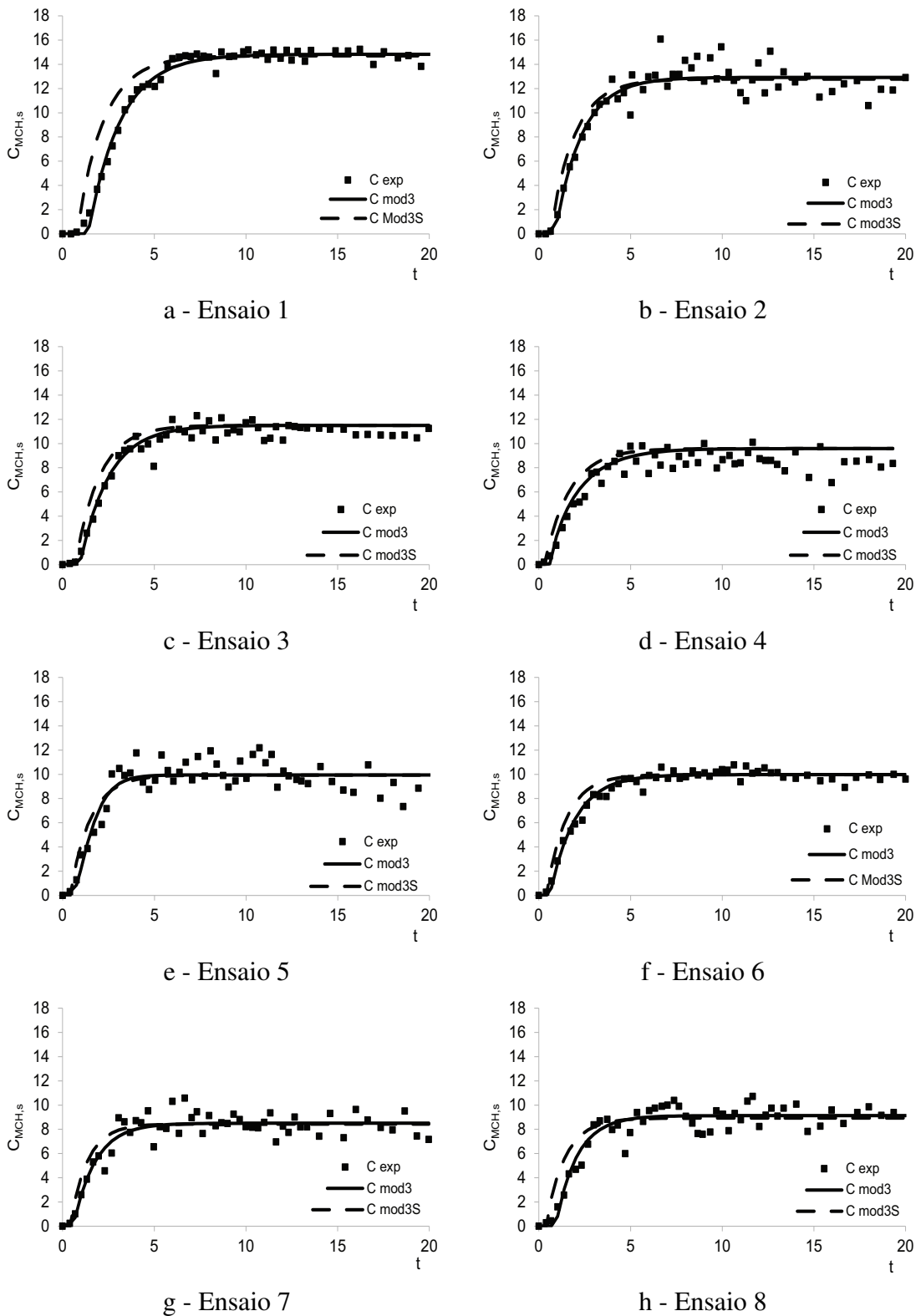


Figura B.3: Comparação dos dados experimentais (C_{exp}) com os perfis obtidos através do Modelo 3 (C_{mod3}) e Modelo 3 Simplificado (C_{mod3S}) para os ensaios 1 a 8.

B.6 Condições experimentais à saída de cada reactor da bateria

No tratamento dos dados experimentais provenientes dos testes hidrodinâmicos à bateria de reactores industriais aplicou-se o Modelo de Escoamento do primeiro nitrador a todos os nitradores da bateria. Isto implicou o conhecimento das condições operatórias em cada nitrador, nomeadamente caudais da fase orgânica e aquosa, respectivas concentrações e temperaturas. Como durante os ensaios hidrodinâmicos na bateria só foram recolhidas amostras à saída do último nitrador, os caudais volumétricos e respectivas percentagens mássicas foram calculados por balanços mássicos, impondo uma determinada conversão de ácido nítrico em cada nitrador (Tabela B.4).

Tabela B.4: Condições operatórias calculadas à saída do primeiro e último reactor da bateria.

Ensaio	Nitrador	X_{AN} (%)	T	$Q_{O,s}$	$Q_{A,s}$	% $B_{s,n}$	% $MNB_{s,n}$
9	1	87	1,01	1,44	0,98	0,24	1,09
	$k-1$	97,3	1,07	1,50	0,98	0,15	1,18
10	1	87	1,01	1,95	1,19	0,23	1,10
	k	98,8	1,10	2,04	1,20	0,14	1,20

B.7 Condições operatórias à entrada da bateria

Na Tabela B.5 registam-se, para cada ensaio, o caudal mássico de alimentação da fase orgânica, $M_{O,e}$, e o caudal volumétrico de alimentação do ácido misto, $Q_{AM,e}$. Apresentam-se também as condições de pressão e temperatura no reconcentrador do ácido sulfúrico (P_{SAC} e T_{SAC} , respectivamente) e a correspondente concentração de ácido sulfúrico obtida pela Equação (4.12).

Tabela B.5: Condições operatórias à entrada da bateria para as diferentes amostras.

Ensaio	Regime (%)	$M_{O,e}$	$Q_{AM,e}$	T_{SAC}	P_{SAC}	$\%AS$
A	44	0,074	0,792	1,00	1,00	0,896
B	50	0,084	0,866	1,00	1,01	0,903
C	61	0,103	0,974	1,00	1,01	0,900
D	67	0,112	1,098	0,99	1,00	0,895
E	67	0,110	0,960	0,99	1,00	0,894
F	72	0,121	1,076	1,00	1,01	0,900
G	78	0,126	1,096	1,00	1,03	0,906
H	78	0,131	1,173	1,00	1,00	0,894
I	78	0,131	1,139	1,00	1,00	0,895
J	78	0,131	1,158	1,00	1,02	0,903
K	83	0,140	1,190	1,01	1,01	0,897
L	94	0,159	1,326	1,01	1,01	0,897
M	100	0,165	1,436	1,05	1,00	0,890
N	111	0,176	1,344	1,00	1,01	0,901

Apêndice C

Modelos estatísticos para os nitrofenóis

C.1 Gama de validade dos modelos estatísticos

Neste apêndice é apresentada a gama de validade para a qual os modelos de previsão de formação do dinitrofenol e do trinitrofenol foram construídos na Secção 5.4.1. A análise exploratória de dados, seguida da detecção de observações *outliers*, levaram à exclusão de seis observações do conjunto de treino para o modelo do DNF, face ao modelo do TNF, justificando as diferentes gamas. A Tabela C.1 apresenta ainda a gama de validade dos modelos de previsão assentes nos dados de alimentação faseada (Secção 5.5). Os valores apresentados foram normalizados por motivos de confidencialidade.

Tabela C.1: Gama de validade dos modelos estatísticos para a previsão de DNF e TNF.

Variáveis	Dados 2011				Alimentação Faseada	
	DNF		TNF		Mínimo	Máximo
T_1	0,93	1,09	0,93	1,09	0,86	1,05
T_k	1,02	1,13	1,02	1,13	1,05	1,13
T_{AM}	0,69	0,75	0,69	0,75	0,71	0,75
$Q_{AM,e}$	0,81	1,46	0,75	1,46	0,79	1,52
t_r	4,53	8,47	4,53	9,07	4,13	8,40
$\frac{F_B}{F_N}$	1,09	1,21	1,09	1,21	-	-
$\%AN_e$	0,05	0,08	0,05	0,08	0,04	0,08
$\%AS_e$	0,80	0,85	0,80	0,85	0,82	0,86
T_{AN}	-	-	-	-	0,20	0,36
$Q_{AN,f}$	-	-	-	-	0,00	0,08

C.2 Análise de resíduos dos modelos estatísticos para os nitrofenóis

Nas Figuras C.1 e C.2 estão representados os resíduos normalizados em função de cada variável regressora para o modelo estatístico do DNF e do TNF, respectivamente.

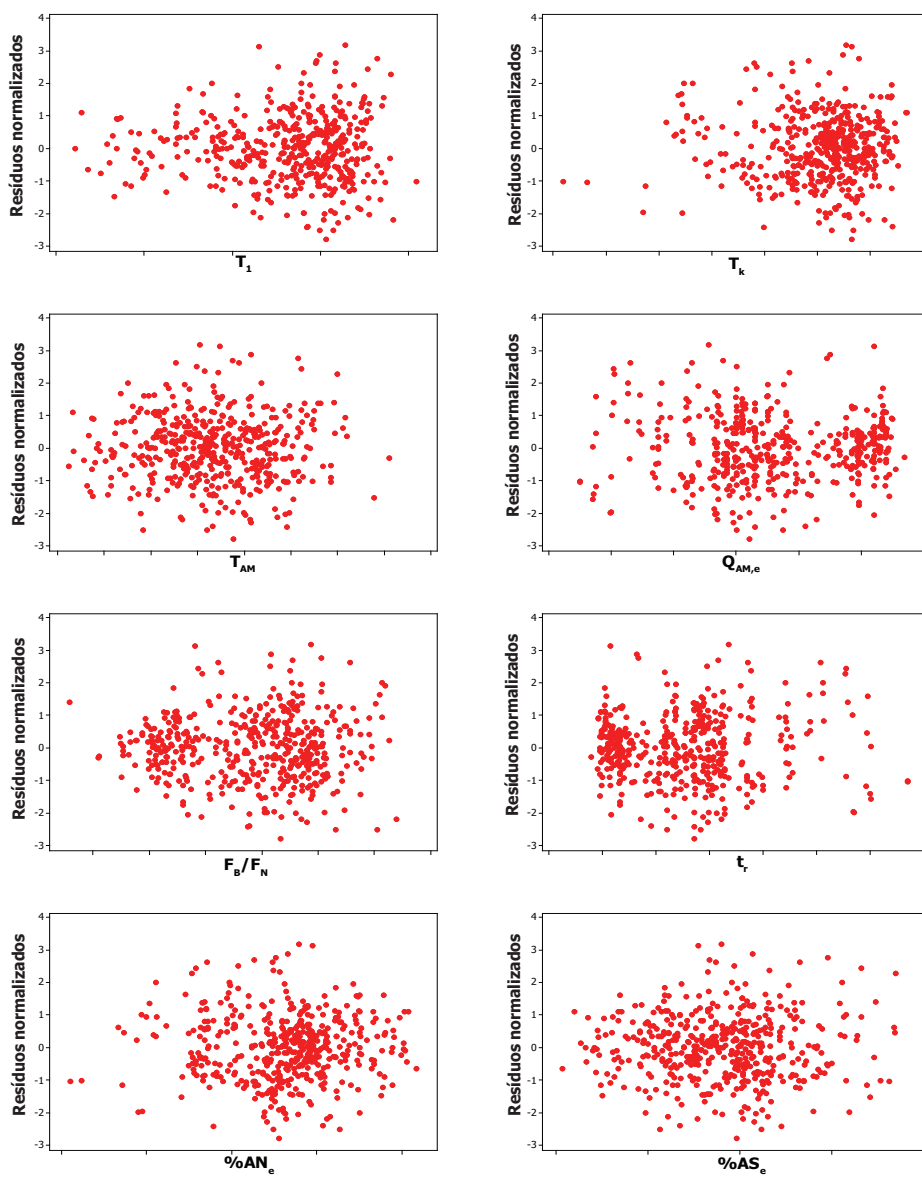


Figura C.1: Resíduos normalizados em função de cada regressor do modelo de previsão do DNF.

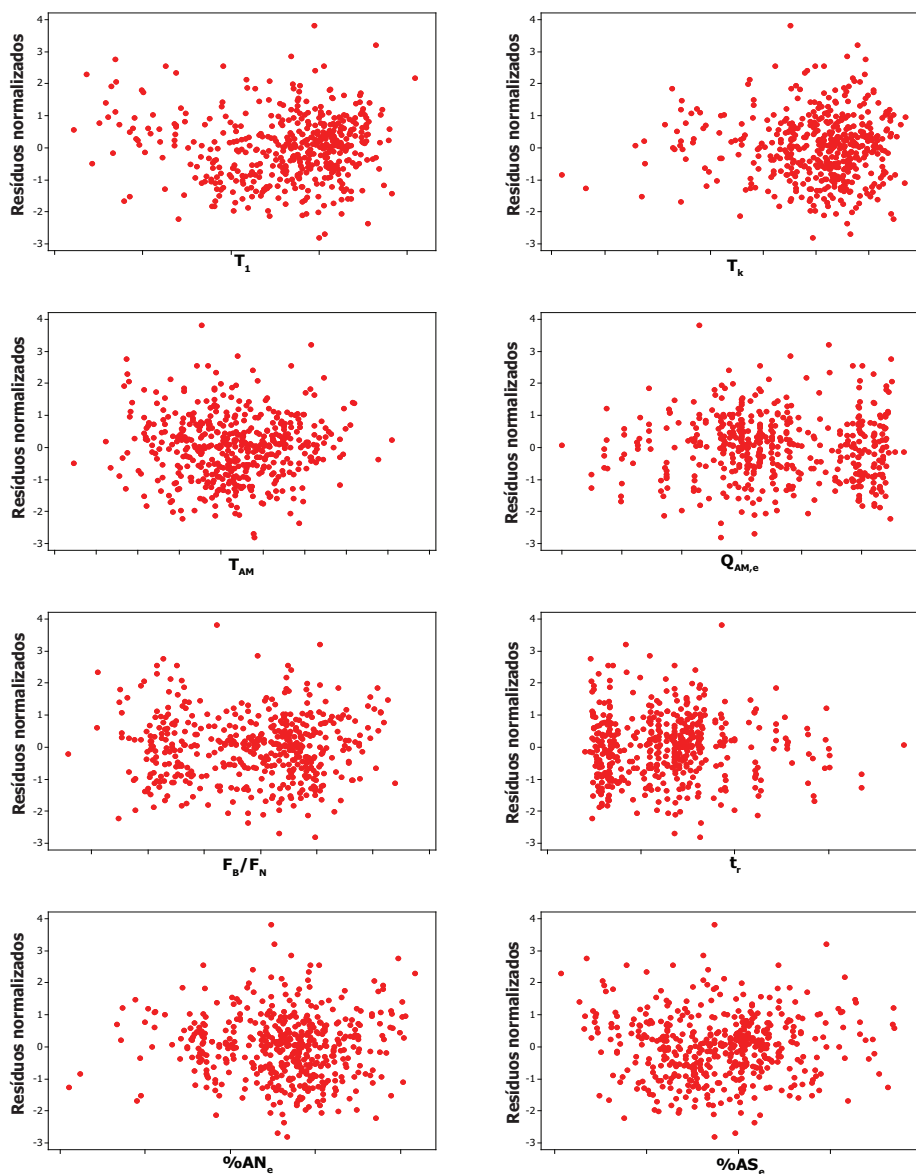


Figura C.2: Resíduos normalizados em função de cada regressor do modelo de previsão do TNF.

C.3 Confirmação da adequação dos modelos de regressão (AF)

A Figura C.3 mostra os coeficientes de determinação e os coeficientes de determinação de previsão em função do número de componentes principais para os modelos do DNF e do TNF baseados nos dados de alimentação faseada (AF).

A Figura C.4 ilustra a relação entre os *leverages* e os resíduos normalizados para os modelos

estatísticos construídos com base em dados industriais.

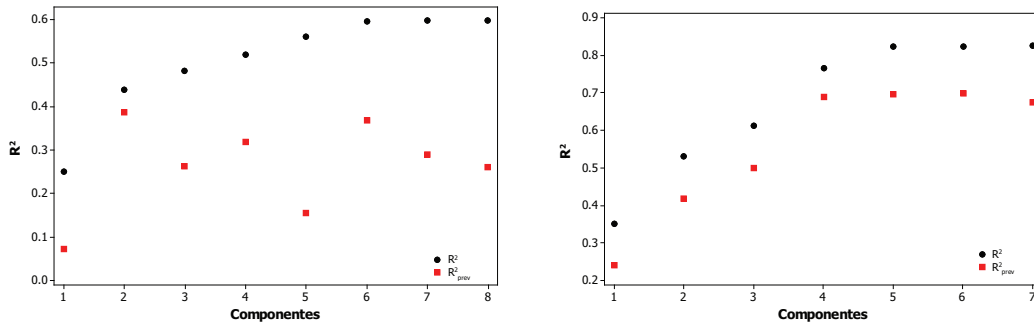


Figura C.3: Seleção do número óptimo de componentes principais do modelo de previsão do DNF (AF) e do TNF (AF).

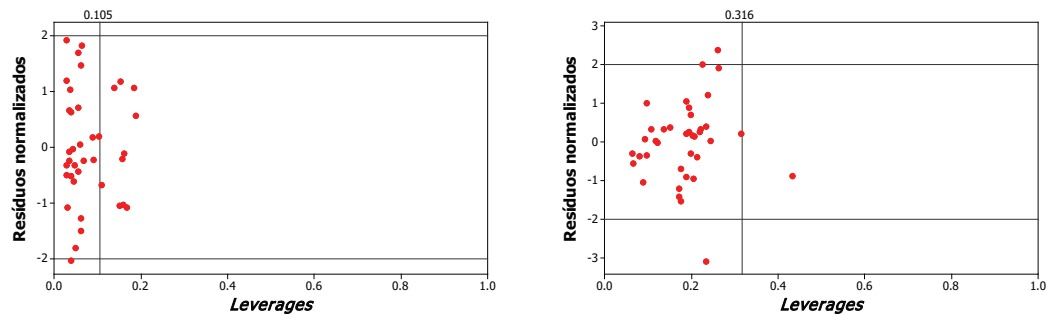


Figura C.4: Identificação de observações *outliers* e com elevado *leverage* para os modelos de previsão do DNF (AF) e do TNF (AF).

Nas Figuras C.5 e C.6 são apresentados os diversos gráficos que permitem a análise da estrutura dos resíduos para os modelos do DNF e do TNF no processo com alimentação faseada, respectivamente. Relembrando os pressupostos referidos na Secção 5.3 e as explicações dadas na Secção 5.3.1 confirma-se que os modelos construídos não violam as regras básicas da regressão e, por isso, são modelos estáveis. As Figuras C.5a e C.5c mostram que os resíduos normalizados do modelo do DNF (AF) apresentam uma distribuição semelhante à distribuição normal. A mesma conclusão pode ser tirada nas Figuras C.6a e C.6c, para o modelo do TNF (AF). A representação dos resíduos normalizados em função dos valores estimados é apresentada nas Figura C.5b e Figura C.6b. Em ambas é visível uma distribuição aleatória numa banda horizontal em torno da linha $y = 0$, o que indica que os resíduos possuem variância constante e média perto de zero. Quando os resíduos normalizados são colocados por ordem de observação, é possível averiguar se a variância depende do tempo. Nas Figuras C.5d e C.6d são representados os resíduos por ordem cronológica, onde se verifica que estes não são completamente

não-correlacionados entre eles. Para confirmar a aleatoriedade dos resíduos normalizados realizou-se um "run test". Trata-se de um teste não-paramétrico visto que não foram efectuadas quaisquer suposições acerca dos parâmetros da população. A hipótese nula associada a este teste é a aleatoriedade das observações e o valor-p determinará a aceitação ou rejeição da hipótese nula. O valor-p resultante deste teste, efectuado para os resíduos normalizados de ambos os modelos, é superior ao grau de confiança admitido (0,394 para ambos os modelos contra 0,05) e, por isso, a hipótese nula é aceite, confirmando que os resíduos não são correlacionados. Por fim, o pressuposto da linearidade é confirmado através da representação dos resíduos normalizados em função de cada uma das variáveis regressoras, que não deve exibir qualquer padrão óbvio. Esta representação encontra-se nas Figuras C.7 e C.8, para ambos os modelos, onde é observada uma distribuição aleatória dos pontos que garante a verificação do pressuposto relativo à linearidade. A análise dos resíduos aqui apresentada permite confirmar o cumprimento dos pressupostos que estão na base da construção de modelos de regressão e que conduzem a modelos de previsão estáveis.

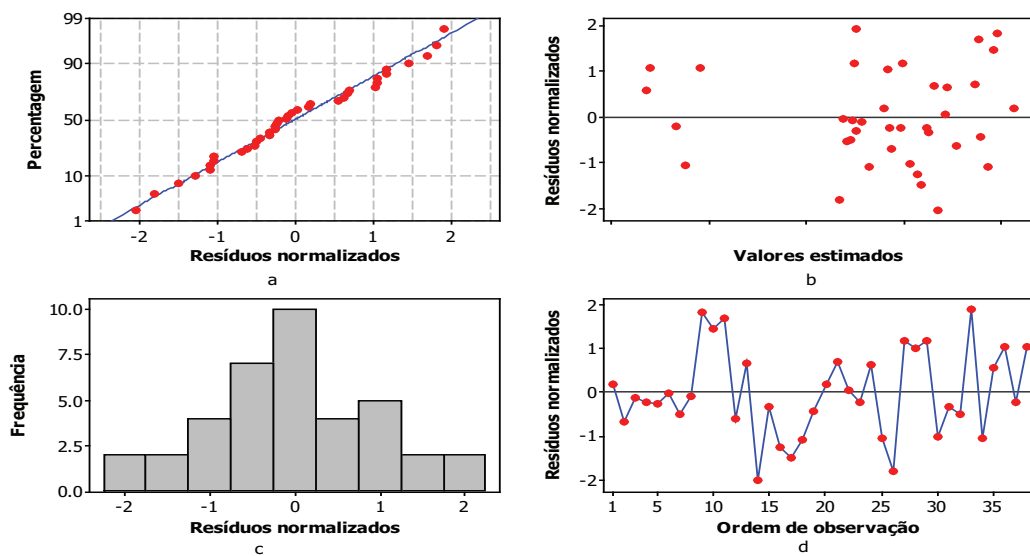


Figura C.5: Análise dos resíduos normalizados obtidos na construção do modelo de previsão de formação do DNF (AF).

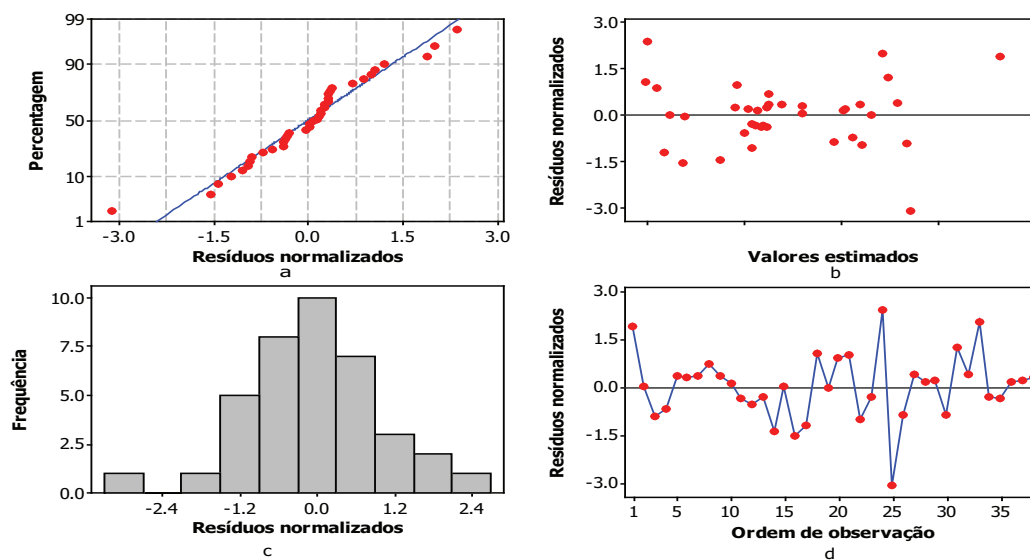


Figura C.6: Análise dos resíduos normalizados obtidos na construção do modelo de previsão de formação do TNF (AF).

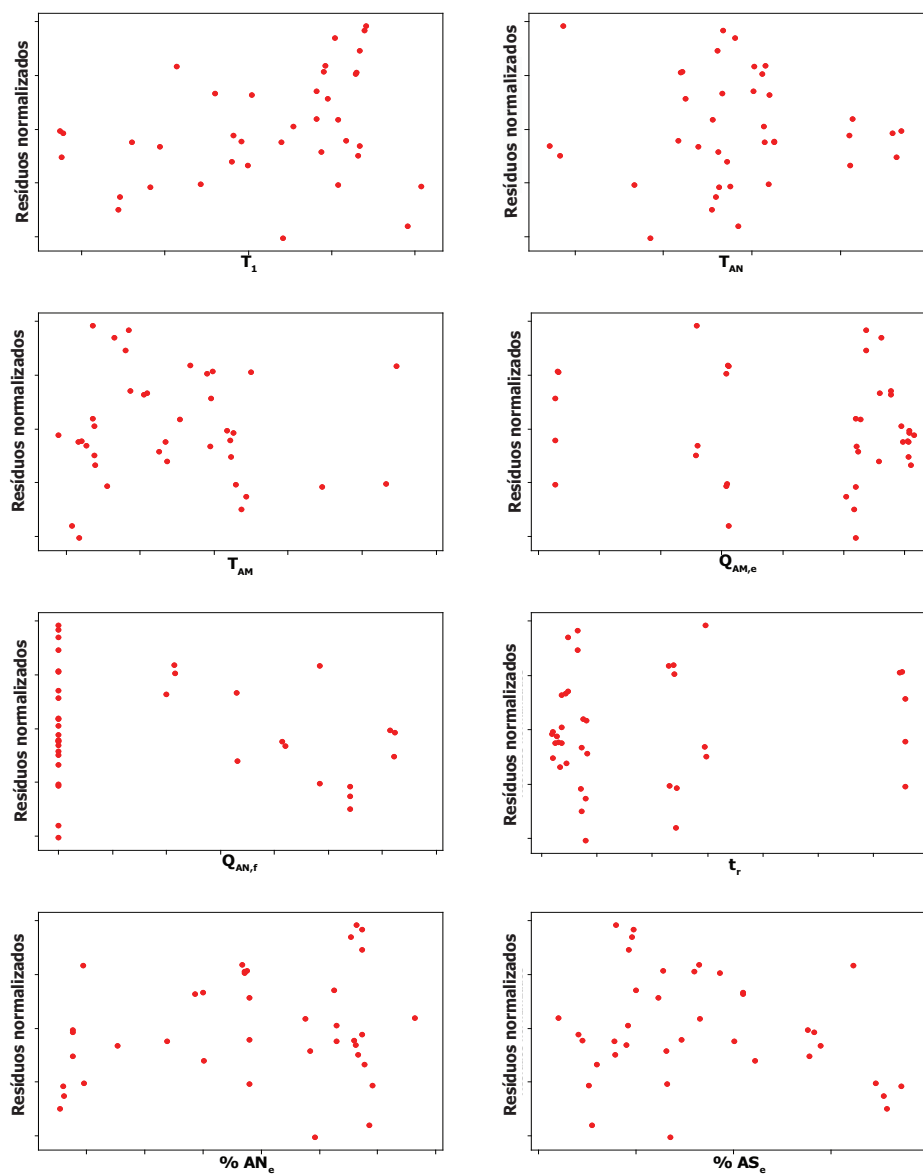


Figura C.7: Representação dos resíduos normalizados em função de cada um dos regressores do modelo de previsão do DNF (AF).

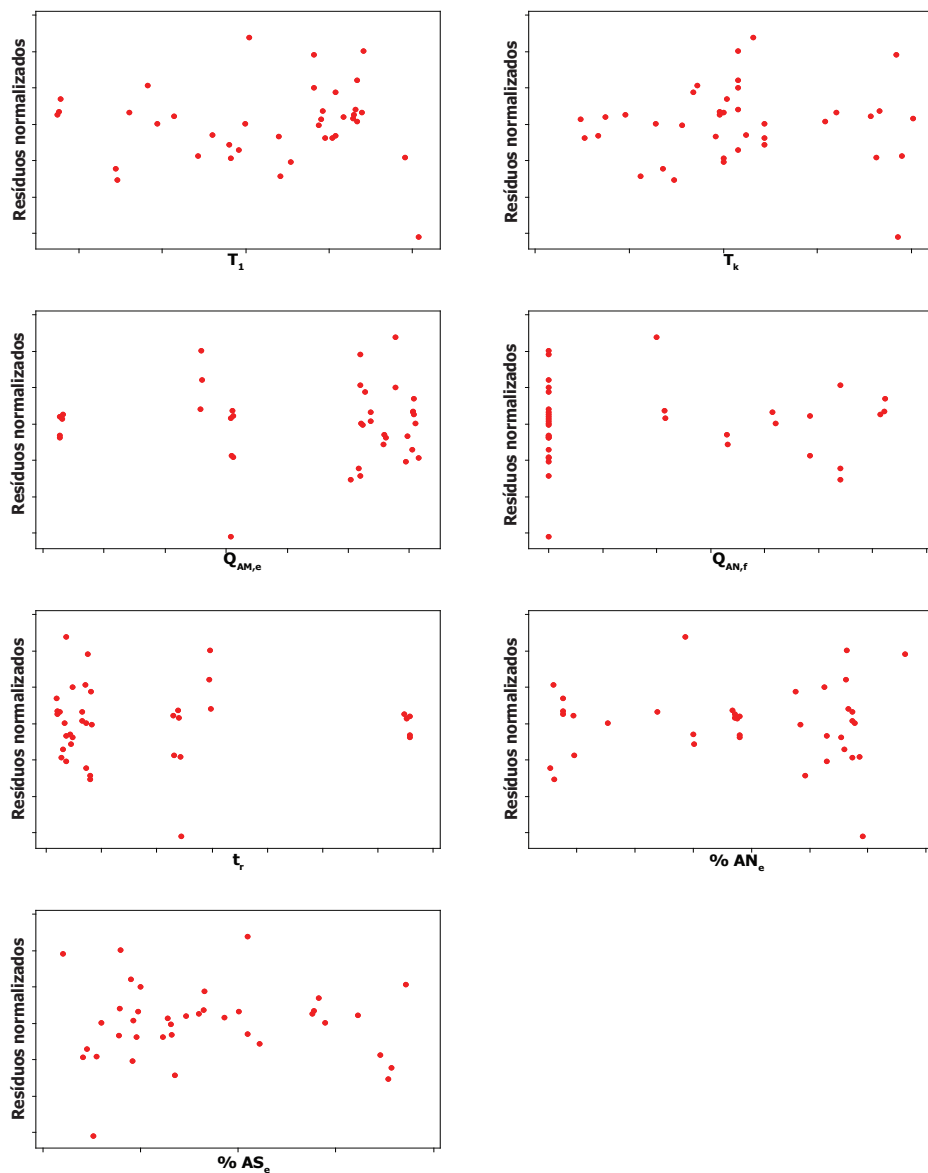


Figura C.8: Representação dos resíduos normalizados em função de cada um dos regressores do modelo de previsão do TNF (AF).

Apêndice D

Condições operatórias na optimização da etapa reaccional de nitração do benzeno

D.1 Resultados da optimização das condições operatórias e gama de validade do modelo

Na Tabela D.1 apresentam-se os resultados obtidos para as várias variáveis por aplicação do modelo matemático real (MMR) à bateria de reactores industriais considerando vários regimes de produção.

Tabela D.1: Gama de aplicação das variáveis do modelo estatístico e valores das variáveis obtidos pelo MMR para vários regimes.

Variáveis	Gama de aplicação	Regime (%)				
		61	78	89	100	106
T_1	0,93 - 1,09	1,01	1,00	1,02	0,97	0,95
T_k	1,02 - 1,13	1,04	1,10	1,09	1,09	1,10
T_{AM}	0,69 - 0,75	0,71	0,71	0,72	0,71	0,70
$Q_{AM,e}$	0,75 - 1,46	0,97	1,14	1,28	1,33	1,41
$\frac{F_B}{F_N}$	1,09 - 1,21	1,22	1,14	1,20	1,26	1,20
t_r	4,53 - 9,07	6,80	5,60	5,07	4,80	4,53
$\%AN_e$	0,05 - 0,08	0,06	0,07	0,07	0,07	0,07
$\%AS_e$	0,80 - 0,85	0,84	0,82	0,83	0,83	0,82

D.2 Resultados experimentais dos testes de alimentação faseada

Nas Tabelas D.2, D.3 e D.4 apresentam-se os valores normalizados das médias das quantidades de DNF, TNF, total de NF e DNB por quantidade de MNB produzido nas várias amostras recolhidas nos nitradores com ponto de amostragem, para cada cenário, ao longo dos testes industriais.

Tabela D.2: Quantidade de DNF, TNF e total de NF formada, por quantidade de MNB produzido, em cada nitrador ao longo do ensaio - primeiro teste.

Nitrador	Subprodutos	I.I	I.II	I.III	I.IV	I.V
1	DNF	0,22	0,24	0,21	0,21	0,19
	TNF	0,05	0,04	0,04	0,04	0,03
	NF	0,30	0,33	0,30	0,29	0,27
$k-2$	DNF	0,31	0,28	0,26	0,26	0,25
	TNF	0,10	0,08	0,07	0,07	0,06
	NF	0,45	0,39	0,36	0,36	0,34
$k-1$	DNF	0,36	0,37	0,32	0,33	0,29
	TNF	0,14	0,13	0,12	0,11	0,10
	NF	0,52	0,57	0,46	0,47	0,40
k	DNF	0,37	0,34	0,38	0,38	0,38
	TNF	0,14	0,12	0,13	0,12	0,13
	NF	0,53	0,50	0,53	0,53	0,54

Tabela D.3: Quantidade de DNF, TNF e total de NF formada, por quantidade de MNB produzido, em cada nitrador ao longo do ensaio - segundo teste.

Nitrador	Subprodutos	II.I	II.II	II.III	II.IV	II.V	II.VI	II.VII	II.VIII	II.IX
1	DNF	0,30	0,30	0,29	0,29	0,29	0,29	0,30	0,23	0,22
	TNF	0,06	0,06	0,06	0,06	0,07	0,07	0,09	0,05	0,04
	NF	0,42	0,43	0,42	0,41	0,43	0,44	0,43	0,34	0,32
$k-2$	DNF	0,33	0,32	0,32	0,34	0,33	0,33	0,31	0,31	0,29
	TNF	0,10	0,09	0,08	0,10	0,10	0,09	0,08	0,06	0,05
	NF	0,47	0,45	0,44	0,47	0,46	0,46	0,40	0,42	0,39
$k-1$	DNF	0,35	0,35	0,36	0,38	0,37	0,36	0,38	0,33	0,32
	TNF	0,14	0,15	0,11	0,14	0,16	0,14	0,14	0,10	0,09
	NF	0,51	0,54	0,48	0,54	0,55	0,52	0,53	0,45	0,44
k	DNF	0,40	0,38	0,34	0,42	0,40	0,40	0,38	0,37	0,36
	TNF	0,14	0,15	0,11	0,14	0,15	0,14	0,14	0,12	0,11
	NF	0,56	0,55	0,48	0,59	0,57	0,56	0,52	0,51	0,49

Na Tabela D.5 apresentam-se os valores da percentagem mássica de benzeno na fase orgânica à saída da bateria ($\%B_k$) e as percentagens mássicas de ácido nítrico residual na fase aquosa à saída da bateria ($\%AN_k$) para cada cenário estudado nos vários testes.

Tabela D.4: Quantidade de DNF, TNF, total de NF e DNB formada, por quantidade de MNB produzido, em cada nitrador ao longo do ensaio - terceiro teste.

Nitra- dor	Sub- produtos										
		III.I.1	III.I.2	III.II	III.III	III.IV	III.V	III.VI	III.VII	III.VIII	III.IX
1	DNF	0,32	0,31	0,29	0,29	0,11	0,27	0,29	0,29	0,29	0,29
	TNF	0,09	0,08	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,08
	NF	0,45	0,43	0,41	0,41	0,25	0,37	0,40	0,40	0,41	0,42
	DNB	8,38	8,41	8,20	7,07	6,82	6,82	7,46	9,77	7,79	7,18
$k-2$	DNF	0,32	0,32	0,33	0,32	0,33	0,30	0,31	0,31	0,31	0,32
	TNF	0,16	0,11	0,10	0,09	0,10	0,07	0,07	0,07	0,07	0,08
	NF	0,50	0,46	0,46	0,45	0,45	0,41	0,43	0,43	0,42	0,43
	DNB	9,84	9,71	8,21	7,68	7,54	7,07	7,20	7,59	8,14	7,39
$k-1$	DNF	0,33	0,33	0,34	0,34	0,35	0,34	0,33	0,34	0,33	0,33
	TNF	0,23	0,16	0,15	0,15	0,16	0,13	0,12	0,12	0,13	0,13
	NF	0,57	0,51	0,51	0,51	0,52	0,48	0,47	0,49	0,48	0,48
	DNB	8,89	8,32	7,43	6,95	7,16	6,45	6,86	7,29	7,25	7,36
k	DNF	0,38	0,36	0,39	0,36	0,37	0,37	0,36	0,36	0,36	0,36
	TNF	0,26	0,19	0,18	0,17	0,17	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16
	NF	0,64	0,56	0,58	0,55	0,55	0,54	0,53	0,54	0,53	0,54
	DNB	8,84	8,39	8,00	7,09	7,66	6,68	6,59	7,16	6,86	7,11

Tabela D.5: Percentagens mássicas de benzeno na fase orgânica e de ácido nítrico na fase aquosa à saída do último nitrador.

Teste	I									
	I.1	I.2	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
1º	$\%B_k$	0,13	0,13	0,13	0,15	0,16	-	-	-	-
	$\%AN_k(\times 10^4)$	2,05	1,44	1,75	1,84	1,88	-	-	-	-
2º	$\%B_k$	0,17	0,20	0,20	0,18	0,20	0,19	0,20	0,19	0,19
	$\%AN_k(\times 10^4)$	1,76	2,23	2,11	1,05	1,95	1,67	1,77	2,11	1,99
3º	$\%B_k$	0,13	0,14	0,18	0,18	0,20	0,20	0,16	0,19	0,19
	$\%AN_k(\times 10^4)$	1,51	1,87	1,95	1,60	1,83	1,48	1,68	1,56	2,37

Apêndice E

Propriedades físicas dos compostos de nitração

Para a optimização e modelação da etapa de nitração do processo actual é fundamental conhecer com o maior rigor possível as propriedades físicas dos compostos constituintes do sistema reaccional, bem como das respectivas misturas. Para tal, Silva (2005) efectuou um levantamento das correlações existentes na literatura e comparou com dados experimentais também disponíveis na literatura. A pesquisa incidiu maioritariamente nas seguintes propriedades físicas: massa volúmica, viscosidade, tensão superficial e capacidade calorífica, para o conjunto de compostos intervenientes na reacção principal de produção de MNB.

E.1 Massa volúmica

A Equação (E.1) é utilizada para calcular a massa volúmica do composto i no estado líquido, ρ_i , à temperatura T (Zaldivar, 1995). Os valores dos coeficientes A, B e C para cada composto, bem como a gama de temperatura para a qual é válida a correlação (E.1), encontram-se na Tabela E.1.

$$\rho_i = \frac{MM_i}{A_i B_i \left(1 - \frac{T}{C_i}\right)^{0,2857}} \quad (\text{E.1})$$

A massa volúmica de uma mistura é determinada através da Equação (E.2). Os valores previstos para a massa volúmica de soluções de ácido sulfúrico a 60 %, 68 % e 90 % e de ácido nítrico a 60 % foram comparados com os valores tabelados em Perry e Green

Tabela E.1: Coeficientes da correlação (E.1) para a massa volúmica dos compostos puros no estado líquido.

	T (K)	A	B	C
Água	273,16 - 333,16	0,0458	0,3099	647,4
Ácido nítrico	231,55 - 373,15	0,1187	0,2508	580,1
Ácido sulfúrico	283,46 - 363,49	0,1910	0,2212	995,4
Benzeno	278,68 - 562,16	0,2560	0,2710	562,2
Mononitrobenzeno	278,91 - 719,00	0,3354	0,2511	712,0

(1997). Os resultados mostram pequenos desvios entre as massas volúmicas tabeladas e as previstas pela correlação (E.2) (Silva, 2005).

$$\rho_{mix} = \frac{1}{\sum_{i=1}^c \frac{x_{w,i}}{\rho_i}} \quad (\text{E.2})$$

E.2 Viscosidade

A expressão seguinte permite determinar a viscosidade dos compostos puros no estado líquido i , à temperatura T :

$$\mu_i = 10^A \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (\text{E.3})$$

Esta equação foi utilizada por Zaldivar (1995) no seu trabalho de investigação e os parâmetros foram obtidos com base nos dados experimentais de Perry e Green (1997) (Tabela E.2)

Tabela E.2: Coeficientes da correlação (E.3) para a viscosidade dos compostos puros no estado líquido.

	A	T_0 (K)
Água	766,04	139,78
Ácido nítrico	843,16	147,16
Ácido sulfúrico	1235,2	211,74
Benzeno	555,61	136,20
Mononitrobenzeno	735,54	174,88

A viscosidade das misturas orgânicas e aquosas são determinadas através da seguinte expressão (Zaldivar, 1995):

$$\log \mu_{mix} = \sum_{i=1}^c x_{w,i} \log \mu_i \quad (\text{E.4})$$

As viscosidades tabeladas em Perry e Green (1997) e Bump e Sibbitt (1955) para soluções aquosas de ácido sulfúrico a 60 %, 65 % e 70 % são coincidentes com as viscosidades obtidas pelas correlações (E.3) e (E.4).

E.3 Tensão superficial

A tensão superficial entre a fase aquosa e a fase orgânica, σ , é determinada através da seguinte equação (Good e Elbing, 1970).

$$\sigma = \sigma_A + \sigma_O - 2\phi\sqrt{\sigma_A\sigma_O}$$

A tensão superficial da fase orgânica, σ_O , é calculada através da Equação (E.5), enquanto a tensão superficial da fase aquosa, σ_A , é dada pela Equação (E.6).

$$\sigma_O = \sum_{i=1}^c x_{w,i}\sigma_i \quad (\text{E.5})$$

$$\sigma_A = \sum_{i=1}^c x_{w,i}\sigma_i + \frac{Ax_{w,AN}x_{w,Ag}}{2RT}(\sigma_{Ag} - \sigma_{AN})^2 + \frac{Bx_{w,AS}x_{w,Ag}}{2RT}(\sigma_{Ag} - \sigma_{AS})^2 \quad (\text{E.6})$$

em que $A = 1,64 \times 10^5$, $B = 7,14 \times 10^5$, σ_i é a tensão superficial de cada composto i , à temperatura T , obtida através da expressão (E.7) e o parâmetro de interação, ϕ , é dado pela Equação (E.8).

$$\sigma_i = C_1 + C_2T + C_3T^2 \quad (\text{E.7})$$

$$\phi = 0,739x_{w,B} + 0,805x_{w,MNB} \quad (\text{E.8})$$

Os parâmetros C_1 , C_2 e C_3 são apresentados na Tabela E.3.

E.4 Capacidade calorífica e entalpia

Para determinar a entalpia do composto i no estado líquido, à temperatura T , recorre-se à Equação (E.9), onde a capacidade calorífica, $C_{p,i}$, é dada pela Equação (E.10). Na

Tabela E.3: Coeficientes da correlação (E.7) para a tensão superficial dos compostos puros no estado líquido.

	C_1	C_2	C_3
Água	$9,77 \times 10^{-2}$	$-1,626 \times 10^{-5}$	$-2,35 \times 10^{-7}$
Ácido nítrico	$8,39 \times 10^{-2}$	$-1,446 \times 10^{-4}$	0
Ácido sulfúrico	$7,81 \times 10^{-2}$	$-7,846 \times 10^{-5}$	0
Benzeno	$6,65 \times 10^{-2}$	$-1,283 \times 10^{-4}$	0
Mononitrobenzeno	$7,91 \times 10^{-2}$	$-1,193 \times 10^{-5}$	0

Tabela E.4 encontram-se os valores dos coeficientes da Equação (E.10).

$$H_i = \int_{T_{ref}}^T C_{p,i} dT \quad (E.9)$$

$$C_{p,i} = \frac{A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4}{MM_i} \quad (E.10)$$

Tabela E.4: Coeficientes da correlação (E.10) para a capacidade calorífica dos compostos puros no estado líquido.

	T (K)	A	B	C	D	E
Água	273,16 - 533,15	276,370	-2,0901	$8,1250 \times 10^{-3}$	$-1,4116 \times 10^{-5}$	$9,370 \times 10^{-9}$
Ácido nítrico	238,57 - 302,89	131,250	-0,1219	$0,1704 \times 10^{-3}$	0	0
Ácido sulfúrico	298,00 - 610,07	59,830	0,3952	$-5,2067 \times 10^{-4}$	$3,1220 \times 10^{-7}$	$-7,057 \times 10^{-11}$
Benzeno	278,70 - 360,00	108,320	-0,0325	$4,2400 \times 10^{-4}$	0	0
Mononitrobenzeno	278,91 - 360,00	85,300	0,3372	0	0	0

A entalpia das misturas e soluções aquosas que constituem a mistura reaccional pode ser determinada segundo a Equação (E.11).

$$H_{mix} = \sum_{i=1}^c (x_{w,i} \int_{T_{ref}}^T C_{p,i} dT) + \Delta H_d = H_i + \Delta H_d \quad (E.11)$$

onde ΔH_d é o calor de diluição que, no caso das soluções ácidas, não pode ser desprezado.

Para determinar a entalpia da solução aquosa de ácido sulfúrico utiliza-se a correlação (E.12) obtida com base nos dados apresentados em McCurdy e McKinley (1942). Esta equação é válida para uma gama de temperatura entre 305 e 394 K e para uma per-

centagem de ácido sulfúrico entre os 60 % e 70 %.

$$H_{AS} = -135,668 + 4,8930(-273 + T) + 7,7757 \times 10^{-4}T^2 + 17,2201w - 0,0579Tw \quad (\text{E.12})$$

em que w corresponde à percentagem mássica do ácido total na mistura ternária:

$$w = \frac{m_{AN} + m_{AS}}{m_{AN} + m_{AS} + m_{Ag}} \times 100 \quad (\text{E.13})$$

Da mesma forma, a entalpia da solução de ácido nítrico é calculada segundo a correlação (E.14), com base na informação disponível em McCurdy e McKinley (1942). Esta correlação é válida para uma solução aquosa com uma percentagem mássica de ácido nítrico entre 55 % e 68 %, numa gama de temperatura compreendida entre 305 K e 394 K.

$$H_{AN} = 33,9886 + 2,7735(-273 + T) + 4,1941 \times 10^{-4}T^2 + 1,3918w - 0,0062Tw \quad (\text{E.14})$$

Para o caso de uma mistura ternária constituída por ácido sulfúrico, ácido nítrico e água, a entalpia é determinada através da Equação (E.15), que é válida para soluções aquosas com uma percentagem mássica de ácido total, w , entre 55 % e 70 %, percentagem mássica de ácido nítrico no ácido anídrico, z , entre 0 % e 8 % e temperaturas da mistura compreendidas entre 339 K e 410 K.

$$H_{AM} = -89,7360 + 5,6471(-273 + T) + 2,3909z + 0,0651(-273 + T)z + 1,4772w - 0,0606(-273 + T)w + 0,0951zw \quad (\text{E.15})$$

onde $z = \frac{m_{AN}}{m_{AN} + m_{AS}} \times 100$

O calor de diluição em misturas ternárias de ácido sulfúrico, ácido nítrico e água pode ser calculado através da seguinte equação (Zaldivar, 1995).

$$\Delta H_d = \sum_{i=1}^c ((n_i L_i)_s - (n_i L_i)_e)$$

Nesta equação, n_i corresponde ao número de moles do composto i e L_i é a entalpia molar parcial do composto i dada pela Equação (E.16), cujo estado de referência é relativo às substâncias no estado puro à temperatura de 0 °C.

$$L_i = \prod_{j=1}^3 \sum_{l=1}^3 a_{k,i,j,l} (100x_{n_i})^{j-1} \quad (\text{E.16})$$

Os parâmetros $a_{k,i,j,l}$ são apresentados na Tabela E.5.

Tabela E.5: Coeficientes da correlação (E.16) para o calor de diluição dos compostos puros a 0 °C.

	j/l	1	2	3
Água	1	-23,646	0,3861	$-1,491 \times 10^{-3}$
	2	430,578	-13,675	0,1396
	3	$1,360 \times 10^{-3}$	$9,780 \times 10^{-5}$	$-9,678 \times 10^{-7}$
Ácido nítrico	1	-26,721	-0,2666	$-1,951 \times 10^{-2}$
	2	-214,103	-3,163	$4,922 \times 10^{-2}$
	3	$-5,500 \times 10^{-4}$	$-8,859 \times 10^{-6}$	$-9,495 \times 10^{-8}$
Ácido sulfúrico	1	-24,125	-0,5786	$-1,530 \times 10^{-2}$
	2	-284,162	3,189	$-1,921 \times 10^{-2}$
	3	$-1,110 \times 10^{-3}$	$1,155 \times 10^{-5}$	$-7,325 \times 10^{-9}$

E.5 Solubilidades

O carácter heterogéneo da reacção de nitração e os mecanismos de reacção propostos dependem da solubilidade dos compostos nas duas fases que compõem a mistura reaccional. Na Figura E.1 são apresentados os dados obtidos experimentalmente por Schiefferle et al. (1976b). Os valores de solubilidade e distribuição dos compostos nas duas fases foram determinados em condições operatórias diferentes das normalmente utilizadas nos processos industriais de nitração, de modo a que não ocorresse reacção.

A Figura E.1a mostra a solubilidade dos aromáticos em ácidos mistos com diferentes composições. Os dados apresentados, obtidos a 5 °C, revelam que a solubilidade dos compostos aromáticos numa solução de ácido misto aumenta quase linearmente com o aumento da percentagem molar do ácido nítrico. Observa-se também um ligeiro aumento da solubilidade dos aromáticos quando a percentagem molar do ácido sulfúrico aumenta de 15 para 20 %. Adicionalmente, na Figura E.1b, regista-se apenas um ligeiro aumento da solubilidade dos aromáticos numa solução com 20 % molar de ácido sulfúrico quando a temperatura aumenta de 0 °C para 50 °C.

A solubilidade do benzeno em soluções aquosas de ácido sulfúrico atinge um valor mínimo para uma percentagem molar de H_2SO_4 aproximadamente igual a 20 % (Figura E.1c). A partir deste valor, regista-se um aumento significativo da concentração do reagente aromático na fase ácida, que é também dependente da sua percentagem molar na fase orgânica (Figura E.1d). Pelo contrário, a concentração de MNB na fase ácida é tanto menor, quanto maior for a percentagem molar de benzeno na fase orgânica (Figura E.1d). Os

dados da Figura E.1d foram obtidos experimentalmente a 33 °C e numa solução ácida com 20 % molar de H_2SO_4 . Na Figura E.1e observa-se que a distribuição do ácido nítrico

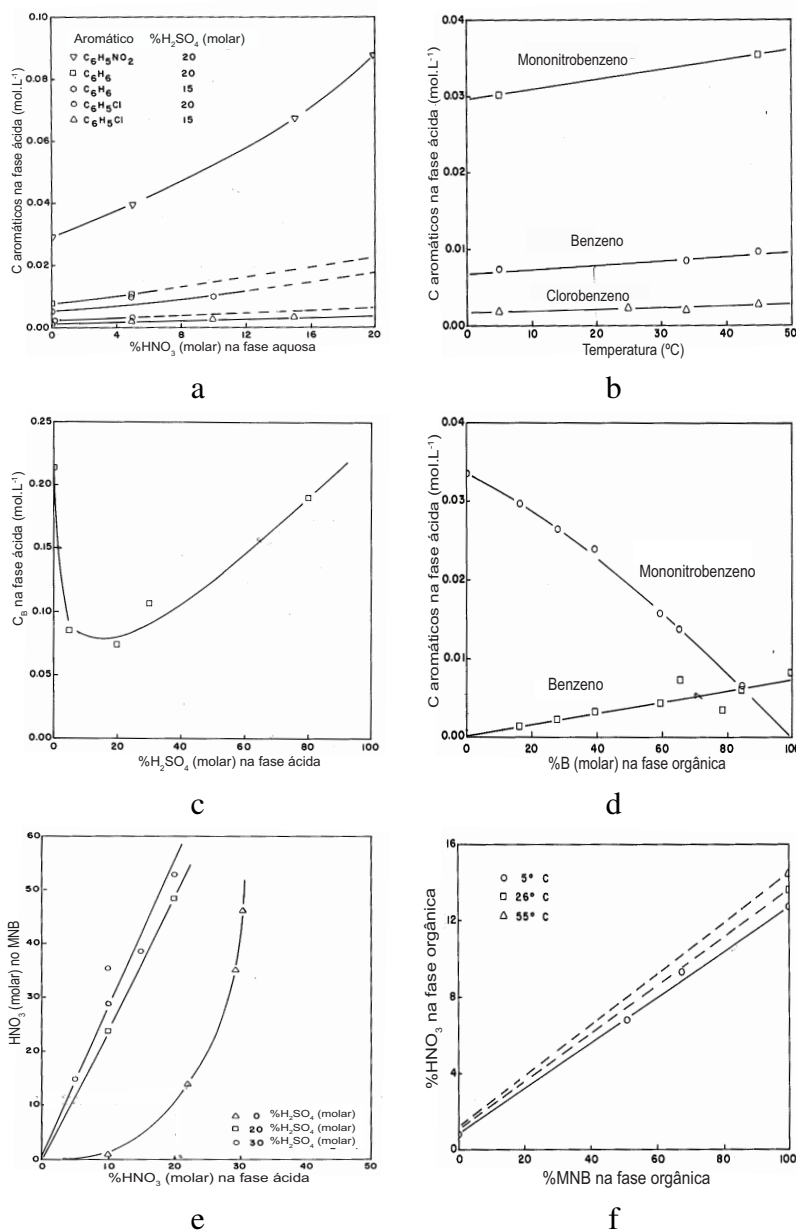


Figura E.1: Solubilidades e distribuições dos vários compostos intervenientes na reacção de nitração [Adaptado de Schiefferle et al. (1976b)].

no MNB a 26 °C varia directamente com a sua concentração no ácido misto. Nesta figura é ainda visível um aumento da percentagem molar de HNO_3 no MNB com o aumento da percentagem molar de H_2SO_4 , para uma mesma composição de ácido nítrico. Consequentemente, um aumento da percentagem mássica de MNB na fase orgânica conduz a um aumento da solubilidade do ácido nítrico na fase orgânica (Figura E.1f). Estes dados foram recolhidos em ensaios usando um ácido misto com uma composição molar de 10 %

de HNO_3 e 20 % de H_2SO_4 , a 5 °C. As curvas para temperaturas de 26 °C e 55 °C foram obtidas por extrapolação (Schiefferle et al., 1976b).

Nomenclatura

$C_{p,i}$	Capacidade calorífica do composto i , $kJ/(kg.K)$
H_i	Entalpia do composto i , kJ/kg
H_{mix}	Entalpia da mistura, kJ/kg
L_i	Entalpia molar parcial do composto i , J/mol
m_i	Massa do composto i , kg
MM_i	Massa molar do composto i , g/mol
n_i	Número de moles do composto i , mol
T	Temperatura, K
w	Percentagem mássica do ácido total na mistura, $\%(m/m)$
$x_{n,i}$	Fracção molar do composto i
$x_{w,i}$	Fracção mássica do composto i
z	Percentagem mássica de ácido nítrico no ácido anídrico, $\%(m/m)$

Letras Gregas e Símbolos

ΔH_d	Calor de dissolução, kJ/kg
μ_i	Viscosidade do composto i , Pa/s
μ_{mix}	Viscosidade da mistura, Pa/s
ρ_i	Massa volúmica do composto i , kg/m^3
ρ_{mix}	Massa volúmica da mistura, kg/m^3
σ	Tensão superficial entre a fase orgânica e a aquosa, N/m
σ_A	Tensão superficial da fase aquosa, N/m
σ_i	Tensão superficial do composto i , N/m
σ_O	Tensão superficial da fase orgânica, N/m
ϕ	Parâmetro de interacção

Apêndice F

Fluxo molar do benzeno

Na Secção 3.2.1 são apresentados os balanços de massa e de energia do modelo mecânico do reactor de nitrção considerando que o processo de transferêcia de massa do benzeno da fase orgânica para a fase aquosa ocorre segundo o modelo de filme. O balanço molar ao benzeno no filme da fase aquosa é descrito através de uma equação diferencial ordinária que, com as respectivas condições fronteira, conduz à seguinte expressão algébrica (Westerterp et al., 1990):

$$C_{f,B}(x) = \frac{C_{f,B}(0)}{\sinh(Ha)} \sinh \left[Ha - x\sqrt{\frac{k}{D}} \right] + \frac{C_{bulk,B}}{C_{f,B}(0)} \sinh \left[x\sqrt{\frac{k}{D}} \right] \quad (F.1)$$

para $0 \leq x \leq \delta$.

Segundo a Lei de Fick, a diferenciação da Equação (F.1) conduz à expressão que traduz o fluxo molar do benzeno, para uma coordenada espacial genérica x :

$$J_{(B|x)} = -D \frac{dC_{f,B}(x)}{dx} = k_L \left(\mathcal{H}C_B \cosh \left[Ha - x\sqrt{\frac{k}{D}} \right] - C_{bulk,B} \cosh \left[x\sqrt{\frac{k}{D}} \right] \right) \frac{Ha}{\sinh[Ha]} \quad (F.2)$$

Os fluxos molares para $x = 0$ e $x = \delta$, presentes nos balanços molares apresentados na Secção 3.2.1 são obtidos por substituição de x na Equação (F.2):

$$J_{(B|x=0)} = k_L \left(\mathcal{H}C_B - \frac{C_{bulk,B}}{\cosh(Ha)} \right) \frac{Ha}{\tanh(Ha)}$$

$$J_{(B)|x=\delta} = \sqrt{Dk} \left(\frac{\mathcal{H}C_B}{\sinh(Ha)} - \frac{C_{bulk,B}}{\tanh(Ha)} \right)$$

Os parâmetros utilizados para determinar o fluxo molar encontram-se na Tabela F.1.

Tabela F.1: Parâmetros utilizados no modelo mecanístico.

Parâmetro	Expressão	Unidades	Referência
D	$\frac{7,4 \times 10^{-18} (\phi M)^{0,5} T}{V_B^{0,6} \mu_A^{0,8}}$	m^2/s	Chapman e Strachan (1976)
V_B	$96,5 \times 10^{-6}$	m^3/mol	Reid et al. (1988)
ϕM	$2,6x_{Ag}MM_{Ag} + 2,0x_{AS}MM_{AS} + 1,05x_{AN}MM_{AN}$	g/mol	Cox e Strachan (1972)
k	$k_{2obs}C_{AN}$	$1/s$	
k_{2obs}	$k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}$	$m^3/(mols)$	Santos (2005)
k_0	$e^{166,65w_{AS}^2 - 254,36w_{AS} + 113,79}$	$m^3/(mols)$	Santos (2005)
E_a	$(-283,88w_{AS} + 263,37) \times 1000$	J/mol	Santos (2005)
k_L	$0,13 \left[\left(\frac{P}{V_A} \right) \left(\frac{\mu_A}{\rho_A^2} \right) \right]^{1/4} \left[\frac{\mu_A}{\rho_A D} \right]^{-2/3}$	m/s	Calderbank e Moo-Young (1961)
P	$P_0 \rho_{mix} n_{ag}^3 d_{ag}^5$	W	Calderbank e Moo-Young (1961)
P_0	0,63	-	Azbel e Cheremisinoff (1983)
Ha	$\frac{\sqrt{kD}}{k_L}$	-	Westerterp et al. (1990)
\mathcal{H}	$e^{-\frac{\Delta G_B}{RT}}$	-	Cerfontain (1965)
ΔG_B	$c_1 f(x_{n,AS}) f(x_{n,AN}) + c_2 - c_3 T$	J/mol	Cerfontain (1965)
$f(x_{AS})$	$\sum_i d_i x_{AS}^{i-1}$	-	Cerfontain (1965)
$f(x_{AN})$	$\sum_i b_i x_{AN}^{i-1}$	-	Cerfontain (1965)
c_1	57,087	-	Zaldivar (1995)
c_2	$-1,382 \times 10^3$	-	Zaldivar (1995)
c_3	-5,198	-	Zaldivar (1995)
d_i	Tabela F.2	-	Zaldivar (1995)
b_i	Tabela F.3	-	Zaldivar (1995)
a	$\frac{35054}{\left(1 + \left(\frac{0,22}{We_{norm} \epsilon_{O,norm}} \right)^2 \right) \left(-1,4 \epsilon_{O,norm}^2 + 2,41 \epsilon_{O,norm} \right)}$	m^2/m^3	Santos (2005)

Continua na página seguinte

Tabela F.1 - Parâmetros utilizados no modelo mecanístico - continuação.

Parâmetro	Expressão	Unidades	Referência
$\epsilon_{O,norm}$	$\frac{1-\epsilon_A}{0,166}$	-	Santos (2005)
We_{norm}	$\frac{n_{ag}^2 d_{ag}^3 \rho_A}{9494 \sigma}$	-	Santos (2005)
ϵ_A	$\epsilon_f Al$	-	Santos (2005)
ϵ_{bulk}	$\frac{\epsilon_A (Al-1)}{Al}$	-	Santos (2005)
Al	$\frac{\epsilon_A k_L}{aD}$	-	Westerterp et al. (1990)

Tabela F.2: Constantes da função $f(x_{AS})$ da Tabela F.1.

d_1	d_2	$d_3 (\times 10^2)$	$d_4 (\times 10^3)$	$d_5 (\times 10^5)$	$d_6 (\times 10^7)$	$d_7 (\times 10^9)$
167,001	6,0582	-44,556	13,4011	-13,821	-5,9687	12,8762

Tabela F.3: Constantes da função $f(x_{AN})$ da Tabela F.1.

b_1	b_2	b_3
1,6042	-4,990	$2,23 \times 10^{-3}$

Nomenclatura

a	Área interfacial efectiva, m^2/m^3
Al	Razão de Hinterland
$C_{bulk,B}$	Concentração molar do benzeno no <i>bulk</i> da fase aquosa, mol/m^3
$C_{f,B}(x)$	Concentração molar do benzeno no filme da fase aquosa na posição x , mol/m^3
C_i	Concentração molar do composto i , mol/m^3
D	Coefficiente de difusão, m^2/s
d_{ag}	Diâmetro do agitador, m
\mathcal{H}	Coefficiente de partição
E_a	Energia de activação, J/mol
Ha	Número de Hatta
$J_{(B x)}$	Fluxo molar de benzeno, $mol/(m^2.s)$
k	Constante cinética de primeira ou pseudo-primeira ordem, $1/s$
k_L	Coefficiente de transferência de massa, m/s
k_0	Factor pré-exponencial, $m^3/(mol.s)$
k_{2obs}	Constante cinética observada de segunda ordem, $m^3/(mol.s)$
MM_i	Massa molar do composto i , g/mol

n_{ag}	Velocidade de agitação, $1/s$
P	Potência dissipada pelo agitador, W
P_0	Número de potência
T	Temperatura, K
V_B	Volume molar do benzeno ao seu ponto de ebulição normal, m^3/mol
V_i	Volume da fase i no reactor
We	Número de Weber
w_i	Fracção mássica do composto i
x	Distância à interface, m
x_i	Fracção molar do composto i

Índices inferiores e superiores

A	Fase aquosa
Ag	Água
ag	Agitador
AN	Ácido nítrico
AS	Ácido sulfúrico
B	Benzeno
$bulk$	Bulk da fase aquosa
f	Filme da fase aquosa
mix	Mistura
$norm$	Valor normalizado pelo valor máximo
O	Fase orgânica

Letras Gregas

δ	Espessura do filme, m
ΔG	Energia livre de Gibbs, J/mol
ε_i	Fracção volumétrica da fase i relativamente ao volume do reactor
μ_i	Viscosidade do composto (ou fase) i , Pas
ρ_i	Massa volúmica do composto (ou fase) i , kg/m^3
σ	Tensão superficial entre a fase orgânica e a aquosa, N/m