



João Filipe Almeida Martins

Avaliação de catalisadores industriais

Dissertação do Mestrado Integrado em Engenharia Química, apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Setembro de 2013



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

João Filipe Almeida Martins

Avaliação de catalisadores industriais

Dissertação do Mestrado Integrado em Engenharia Química, apresentada ao
Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da
Universidade de Coimbra

Orientadores

Doutor Nuno Manuel Clemente de Oliveira

Doutor Paulo Alexandre Pereira Araújo

Instituições

Departamento de Engenharia Química da Universidade de Coimbra

CUF - Químicos Industriais, S.A

Coimbra, Setembro de 2013



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

AGRADECIMENTOS

A execução deste trabalho só foi possível graças à contribuição de várias pessoas, a quem gostaria de expressar o meu profundo agradecimento.

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer aos meus orientadores Doutor Nuno Oliveira e Doutor Paulo Araújo pela orientação, ajuda incansável e conhecimentos transmitidos.

Igualmente agradeço à CUF- Químicos Industriais pelas instalações disponibilizadas para a realização deste estudo.

Deixo um especial agradecimento à Engenheira Clara Sá Couto por toda a paciência e disponibilidade na realização das análises laboratoriais.

Ao longo destes anos expressei um especial agradecimento aos meus amigos, pela amizade inequívoca e por todos os momentos de descontração proporcionados.

Por último e inevitavelmente o mais profundo agradecimento vai para os meus pais e irmã. Pelos valores que me transmitiram, o seu carinho, apoio, paciência e preocupação que sempre demonstraram ao longo da minha vida.

RESUMO

Na empresa CUF-QI, o processo de hidrogenação de mononitrobenzeno a anilina ocorre em fase líquida. Apesar de o hidrogénio utilizado apresentar habitualmente um elevado grau de pureza, os contaminantes existentes neste reagente podem interferir com esta reação, sendo os seus efeitos atualmente desconhecidos. Desta forma, neste trabalho pretende-se avaliar o potencial impacto destes contaminantes, através de um conjunto de ensaios experimentais específicos, usando diferentes condições operatórias.

Este trabalho foi iniciado com a caracterização de dois tipos de catalisador, fresco e industrial (usado), de forma a conhecer melhor o seu modo de ação nos diferentes estados de ativação. A caracterização do catalisador industrial permitiu averiguar que, ao longo da sua utilização e das condições operatórias aplicadas, este sofre diversas alterações, quer a nível físico e quer químico. As alterações mais significativas estão relacionadas com a diminuição da área BET, a perda do suporte (SiO_2), a formação de novas espécies de óxidos de níquel e o aparecimento de uma morfologia de partículas pouco porosas e de estrutura bastante regular. Estas características indicam que será aconselhado proceder à adição periódica de catalisador novo no reator, substituindo assim o catalisador degradado.

A avaliação dos contaminantes de CO_2 e CO mostrou que o efeito destes, nas reações principal e secundárias da hidrogenação de mononitrobenzeno a anilina não é significativo, dado que os perfis obtidos nos ensaios realizados na presença destes contaminantes não apresentam diferenças significativas, face aos ensaios de referência. No entanto, concluiu-se que, caso não sejam efetuadas purgas da atmosfera gasosa no final de cada ensaio, a acumulação de CO_2 e CO poderá ser prejudicial ao provocar uma diminuição de pressão parcial do hidrogénio no interior do reator.

Outro potencial contaminante utilizado nos ensaios experimentais realizados, o cloro, revelou também um comportamento semelhante, ou seja, esta espécie não apresenta um impacto significativo na hidrogenação do mononitrobenzeno.

ABSTRACT

At CUF-QI, the hydrogenation of nitrobenzene to aniline occurs in the liquid phase. The hydrogen used presents usually a high degree of purity. Nevertheless, its impurities could potentially act as contaminants in the reaction, and their effects are currently unknown.

The aim of this study is therefore the evaluation of the potential impact of these contaminants, through a series of experimental tests in different operating conditions. This work is initiated with the characterization of two types of catalysts, the fresh catalyst and samples of catalyst recovered from the industrial reactors. This allows the correlation of different types of results with the distinct characteristics of the catalysts in each of these cases. Significant changes are observed in the used catalyst, namely a much reduced BET area, the loss of support (SiO_2) associated with the appearance of new nickel oxide species, and a modified particle morphology associated with a decrease in porosity and a much regular structure. These characteristics indicate that the periodic addition of fresh catalyst is highly recommended, to replace the degraded catalyst.

The evaluation of the CO and CO_2 contaminants demonstrated that their effect in both the main and secondary reactions does not appear to be significant. In fact, the composition profiles obtained in the tests made in the presence of these contaminants are quite similar to the corresponding reference profiles, obtained in similar operating conditions. Nevertheless, the accumulation of inert components in the gas phase could be prejudicial, since this corresponds to a decrease of the hydrogen partial pressure in the reactor.

The potential effect of the presence of chloride in the reactor mixture was also evaluated, and the conclusions are identical to the previous contaminants.

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
ÍNDICE DE FIGURAS	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
LISTA DE ACRÓNIMOS	xv
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Principais características da anilina	1
1.2. Mercado atual da anilina.....	3
1.3. Inserção da CUF-QI no complexo químico de Estarreja.....	5
1.4. Processos de Produção de Anilina	7
1.5. Mecanismos reacionais	12
1.6. Objetivos deste trabalho.....	18
2. CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR.....	19
2.1. Conclusões do estudo de caracterização	28
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	29
3.1. Reator laboratorial	29
3.2. Análise das amostras recolhidas por cromatografia gasosa.....	31
3.3. Recolha e tratamento do catalisador industrial	33
3.4. Aspetos complementares do procedimento experimental	33
4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS.....	35
4.1. Testes preliminares	35
4.2. Estudo da influência do carbonato de amónio em regime contínuo na presença de catalisador industrial	38
4.3. Estudo da influência do CO e CO ₂ em regime descontínuo na presença de catalisador industrial	41
4.4. Estudo da influência do CO e CO ₂ em regime descontínuo na presença de catalisador fresco	48
4.5. Estudo da influência do CO e CO ₂ em regime contínuo na presença de catalisador fresco	50
4.6. Estudo da influência do cloro em regime contínuo na presença de catalisador industrial	53
5. CONCLUSÃO.....	57
6. BIBLIOGRAFIA	59
ANEXOS.....	63

ANEXO A. Curvas de Calibração.....	65
ANEXO B. Cálculo da pressão parcial do dióxido de carbono	67
ANEXO C. Cálculo do consumo de hidrogénio	69
ANEXO D. Resultados do conjunto de ensaios E28 a E31	71
ANEXO E. Cálculo da concentração de cloro na alimentação do reator.....	73

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Aplicações da ANL em 2011 (CUF-QI, 2013).	3
Figura 2 – Principais regiões e países responsáveis pela ANL produzida em 2011 (CUF-QI, 2013).	4
Figura 3 – Empresas responsáveis pela ANL produzida em 2011 (CUF-QI, 2013).	4
Figura 4 – Principais produtores de ANL (CUF-QI, 2013).	6
Figura 5 – Esquema do polo químico de Estarreja (CUF-QI, 2013).	6
Figura 6 – Redução do MNB em fase líquida, através de metais suportados em meio ácido (Lowenbach et al., 1979).	7
Figura 7 – Aminoação de fenol, utilizando alumina como catalisador (Lowenbach et al., 1979).	8
Figura 8 – Esquema do processo típico de aminoação de fenol (Kahl et al., 2011).	8
Figura 9 – Redução catalítica do MNB em fase gasosa, num reator de leito fluidizado ou de leito fixo (Lowenbach et al., 1979).	9
Figura 10 – Redução catalítica do MNB em fase líquida, num reator slurry ou leito-fluidizado (Lowenbach et al., 1979).	11
Figura 11 – Esquema do processo de produção de anilina da DuPont (Kellogg, Brown e Root, 2012).	11
Figura 12 – Mecanismo de Haber (Machado, 2007).	13
Figura 13 – Mecanismo de Wisniak (Wisniak e Klein, 1984).	14
Figura 14 – Mecanismo de Gelder (Gelder et al., 2005).	15
Figura 15 – Mecanismo para a formação de produtos secundários de Nagata (Kobayashi et al., 1994).	16
Figura 16 – Mecanismo para a formação de produtos secundários de Narayanan (Narayanan e Unnikrishnan, 1997).	17
Figura 17 – Mecanismo para a formação de produtos secundários (Relvas, 2008).	17
Figura 18 – Análises granulométricas das distintas amostras de catalisador.	21
Figura 19 – a) Imagem MEV do catalisador industrial CI2; b) Imagem MEV do catalisador misto CI3.	22
Figura 20 – a) Imagem MEV ampliada da partícula de CI2; b) Imagem MEV ampliada da partícula de CI3.	24
Figura 21 – a) Espetro EDS da partícula CI2; b) Espetro EDS da partícula CI3.	25
Figura 22 – Espetro referente aos catalisadores frescos CF1 e CF2.	26
Figura 23 – Espetro referente aos catalisadores industriais CI2 e CI3.	27
Figura 24 – Esquema do reator piloto.	30
Figura 25 – Perfil de temperaturas ao longo da coluna cromatográfica.	32

Figura 26 – Evolução da concentração do MNB para o ensaio E1, na presença de catalisador CI2.....	36
Figura 27 – Evolução da concentração do MNB para o ensaio E2, na presença de catalisador CI1.....	36
Figura 28 – Evolução da concentração do composto MCH.....	37
Figura 29 – Evolução da concentração para cada composto do ensaio E12 até E16.....	40
Figura 30 – Evolução da concentração para cada composto do ensaio E19 a E22.....	42
Figura 31 – a) Consumo de hidrogénio (0 min - 150 min) do ensaio E19 a E22; b) Evolução da temperatura (0 min - 150 min) do ensaio E19 a E22.....	43
Figura 32 – Evolução da concentração para cada composto do ensaio E22 a E25.....	45
Figura 33 – a) Consumo de hidrogénio (0 min - 140 min) do ensaio E22 a E25; b) Evolução da temperatura (0 min - 140 min) do ensaio E22 a E25;.....	46
Figura 34 – Consumo de hidrogénio (0 min - 13 min) do ensaio E28 a E31.....	47
Figura 35 – Evolução da concentração do MNB.	48
Figura 36 – a) Consumo de hidrogénio (0 min - 30 min) nos ensaios E37 a E41; b) Evolução da temperatura (0 min - 30 min) nos ensaios E37 a E41.....	49
Figura 37 – Evolução da concentração total de produtos secundários do ensaio E37 a E41	50
Figura 38 – Evolução da concentração para cada composto dos ensaios E42, E43, E51 e E52.	51
Figura 39 – a) Consumo de hidrogénio (200 min - 300 min) do ensaio E42, E43, E51 e E52; b) Evolução da temperatura (200 min - 300 min) do ensaio E42, E43, E51 e E52.	52
Figura 40 – Evolução da concentração para cada composto do ensaio E4, E5, E9, E10 e E11.	55
Figura A.1 – Curvas de calibração para os diferentes compostos (a) – MNB; b) – ANL; c) – O-TOL; d) – DICHA; e) – CHA; f) – CHOL; g) – CHONA; h) – CHENO; i) – CHANIL; j) – Benzeno; k) – MCH).	65
Figura C.1 – Processo de hidrogenação do MNB em ANL.....	69
Figura D.1 – Evolução da temperatura (0 min - 35 min) dos ensaios E28 a E31.....	71
Figura D.2 – Evolução da concentração para cada composto dos ensaios E28, E29, E30 e E31..	72

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1 – Propriedades físico-químicas da ANL (Amini et al., 2004; Kahl et al., 2011)..	2
Tabela 1.2 – Resumo das condições operatórias na produção de ANL	12
Tabela 2.1 – Causas/Tipos/Consequências da desativação catalítica	19
Tabela 2.2 – Áreas BET das distintas amostras de catalisador.....	21
Tabela 2.3 – Análise elementar das partículas de CI2 e CI3.	26
Tabela 2.4 – Picos identificados nas distintas amostras de catalisador.	28
Tabela 3.1 – Tempo de retenção dos vários compostos.	32
Tabela 4.1 – Condições experimentais dos ensaios E12 a E16.	38
Tabela 4.2 – Condições experimentais dos ensaios E19 a E22.	41
Tabela 4.3 – Condições experimentais dos ensaios E22 a E25.	44
Tabela 4.4 – Condições experimentais dos ensaios E28, E29, E30 e E31.	47
Tabela 4.5 – Condições experimentais dos ensaios E37 a E41.	49
Tabela 4.6 – Condições experimentais dos ensaios E42, E43, E51 e E52.	50
Tabela 4.7 – Condições experimentais dos ensaios E4, E5, E9, E10 e E11.....	54
Tabela A.1 – Concentrações dos compostos das soluções padrão.	66
Tabela B.1 – Parâmetros utilizados para o cálculo da P_{parcial} do CO_2	67
Tabela C.1 – Propriedades dos compostos.	69
Tabela C.2 – Valores dos consumos de hidrogénio real e teórico.....	70
Tabela E.1 – Valores de concentração de cloro na alimentação do reator.	73

LISTA DE ACRÓNIMOS

ANL – Anilina

AZB – Azobenzeno

CF – Catalisador fresco

CHA – Ciclohexilamina

CHANIL – Ciclohexianilina

CHOL – Ciclohexanol

CHENO – Ciclohexilideno

CHONA – Ciclohexanona

CI – Catalisador industrial

DICHA – Diciclohexilamina

NSB – Nitrosobenzeno

M_C – Massa de catalisador

MNB – Nitrobenzeno

P_{ref} – Pressão de referência

T_{ref} – Temperatura de referência

1. INTRODUÇÃO

No atual contexto industrial para a produção de anilina é utilizada a hidrogenação catalítica de mononitrobenzeno, em fase líquida ou gasosa. Na empresa CUF-QI, o processo de hidrogenação ocorre em fase líquida. O hidrogénio utilizado apresenta habitualmente uma elevada pureza. No entanto, os contaminantes presentes neste reagente podem interferir na reação química anterior, sendo os seus efeitos desconhecidos. Este facto motivou a realização de um conjunto de ensaios experimentais onde se pretende elucidar o potencial impacto da presença de varias espécies contaminantes no meio reacional, em condições semelhantes às usadas na produção de anilina, por hidrogenação em fase líquida.

Para uma melhor compreensão dos vários aspetos deste problema este relatório é iniciado com uma revisão bibliográfica, onde são descritas as principais propriedades da anilina e o seu enquadramento no mercado atual. É também efetuada uma resenha histórica dos processos de fabrico da mesma e os mecanismos reacionais associados à sua formação. Na parte final deste capítulo são descritos os objetivos específicos deste trabalho sendo os resultados obtidos analisados nos capítulos seguintes.

1.1. Principais características da anilina

A anilina (ANL) é a amina aromática primária mais simples. Tem como fórmula química $C_6H_5NH_2$, sendo obtida pela redução catalítica de mononitrobenzeno (MNB) com hidrogénio (Relvas *et al.*, 2008). Esta amina é um líquido incolor, com um odor desagradável, solúvel em água e de fácil dissolução na maioria dos solventes orgânicos, incluindo acetona, benzeno e etanol. Este composto não se evapora facilmente à temperatura ambiente; contudo é facilmente inflamável e quando exposta à luz e ao ar, adquire um tom acastanhado (Amini *et al.*, 2004; Kahl *et al.*, 2011). A anilina é ainda levemente corrosiva quando em contacto com alguns tipos de metais como por exemplo, o alumínio, zinco, estanho, etc (CUF-QI, 2013).

Na Tabela 1.1 são apresentadas as principais propriedades físicas da ANL (Amini *et al.*, 2004; Kahl *et al.*, 2011).

Introdução

Tabela 1.1 – Propriedades físico-químicas da ANL (Amini *et al.*, 2004; Kahl *et al.*, 2011).

Propriedades	Valor
Formula Química	C ₆ H ₅ NH ₂
Peso Molecular	93,12 kg/kmol
Estado Físico	Líquido oleoso
Densidade	1,022 g/cm ³ (@20°C)
Viscosidade	4,47 cP (@20°C)
Pureza	99,9 %
Solubilidade na água	3,66 wt % (@25°C)
Solubilidade da água na anilina	5,22 wt % (@25°C)
Temperatura ebulição	184,4 °C (@1bar)
Temperatura de solidificação	-6,2 °C
Ponto de inflamação (vaso fechado)	70 °C

A nível químico pode considerar-se a ANL bastante versátil no campo da síntese orgânica, uma vez que este composto pode intervir em diversos tipos de reações químicas:

Acilação: Fazendo reagir as aminas aromáticas com ácido, cloretos de ácido, anidridos ou ésteres é possível a obtenção de amidas, sendo o cloreto de ácido o composto que fornece uma maior pureza ao produto. A acetanilida (analgésico) é um exemplo desta reação, sendo obtida através da reação entre a ANL e um derivado de ácido carboxílico (anidrido acético), na presença de ácido acético/ ácido sódico (Dunn, 2003).

Oxidação: Dependendo do agente de oxidação e das condições de reação é possível promover diversas reações de oxidação de aminas aromáticas. A oxidação de ANL por oxidantes orgânicos e inorgânicos origina a formação de MNB, azobeneno e nitrosobenzeno (Hasan e Ghanad, 2005).

Sulfonação: Na sulfonação, a reação mais comum com ANL é a reação com ácido sulfúrico a 180 °C produzindo ácido sulfanílico, que posteriormente pode ser convertido a sulfanilamida (Forezi, 2011).

Redução: A hidrogenação das aminas aromáticas, sob condições específicas de pressão, temperatura e tipo de catalisador utilizado, origina ciclo-alquilaminas e diciclo-alquiâminas (Biro *et al.*, 2012). A hidrogenação de ANL em fase líquida, a 250 barg e 140 °C na presença do catalisador cobalto-alumínia, forma ciclohexilamina (CHA), com um rendimento de 80% (Amini *et al.*, 2004).

1.2. Mercado atual da anilina

Desde a sua descoberta, em 1826, a ANL é utilizada em diversas aplicações, registando-se em 1996 um uso desta substância orgânica em mais de 300 produtos (Kahl *et al.*, 2011). Dependendo da região geográfica, aproximadamente 75-85% deste composto é utilizado na produção de metil difenil diisocianato (MDI). O MDI é um dos principais isocianatos usado quase exclusivamente para a produção de poliuretanos, onde a produção é feita através da reação de isocianatos com polióis (Downing *et al.*, 1997). Os poliuretanos resultantes são amplamente usados em espumas flexíveis e rígidas, elastómeros, fibras, revestimentos e adesivos (U.S. Environmental Protection Agency, 2011). A restante ANL é usada em processos de vulcanização de borrachas, químicos agrícolas, indústria farmacêutica, tintas e pigmentos, conforme ilustrado na Figura 1 (Kahl *et al.*, 2011).

Apesar de atualmente as tintas e pigmentos representarem uma pequena percentagem do destino final da ANL (CUF-QI, 2013), estes produtos foram as primeiras grandes aplicações deste composto, tendo sido fabricados pela primeira vez há cerca de 150 anos (Royal Society of Chemistry, 2013).

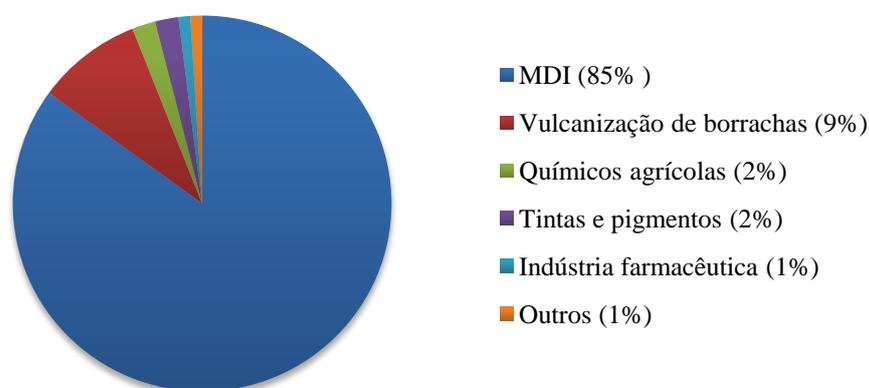


Figura 1 – Aplicações da ANL em 2011 (CUF-QI, 2013).

A nível mundial, a produção de ANL tem crescido substancialmente nos últimos anos. Desde 1996 até 2011, a sua produção mais que duplicou, passando de 2,6 milhões de toneladas em 1996 para 5,4 milhões de toneladas em 2011 (CUF-QI, 2013). Este aumento está diretamente relacionado com a elevada procura de MDI no mercado asiático, em especial nos sectores automóvel e da construção civil, visto que estes dois sectores são os maiores consumidores dos produtos fabricados através da reação do MDI.

Em 2011 existiam cerca de 39 empresas produtoras de anilina, das quais sete foram responsáveis por 63% da produção total. Na Figura 2 estão representadas as principais regiões

Introdução

e países responsáveis pela ANL produzida a nível mundial, em 2011, enquanto na Figura 3 estão representadas as principais empresas existentes.

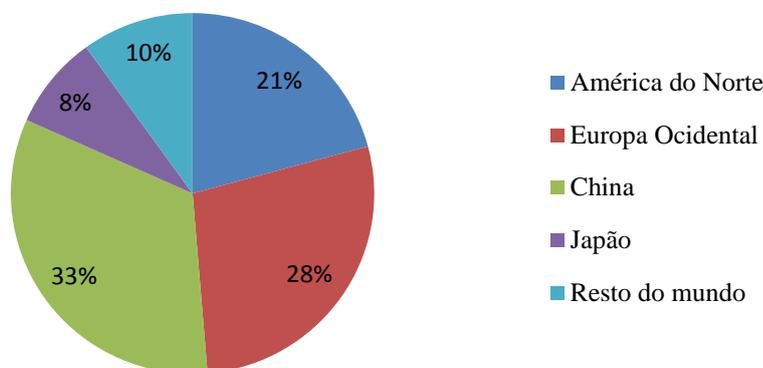


Figura 2 – Principais regiões e países responsáveis pela ANL produzida em 2011 (CUF-QI, 2013).

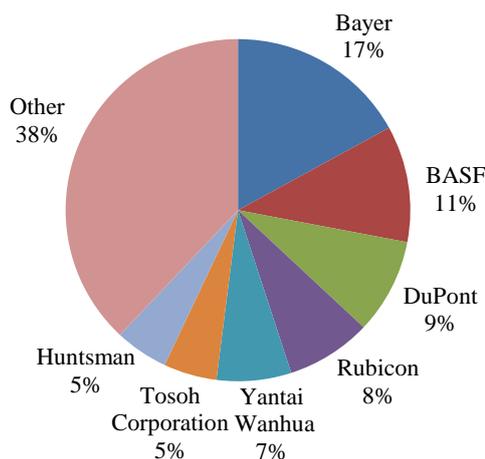


Figura 3 – Empresas responsáveis pela ANL produzida em 2011 (CUF-QI, 2013).

A China, juntamente com a Europa Ocidental, com 3,3 milhões de toneladas produzidas em 2011, detém grande parte da quota de produção mundial (51%). De seguida, encontra-se a América do Norte com 21% e por fim o resto do Mundo e o Japão com 10% e 8% respetivamente (Figura 2) (CUF-QI, 2013).

Relativamente à China, com 1,8 milhões de toneladas de ANL produzidas em 2011, a empresa que mais contribui para este volume de produção é a *Yantai Wanhua* com 20% da capacidade nacional, seguido da *Bayer* com 15%. Para 2013, está planeada uma expansão da *Yantai Wanhua* para uma produção de 540 mil toneladas, em contraste com as 360 mil toneladas produzidas em 2011. Prevê-se que neste país, entre 2012 e 2016, a produção de ANL aumente 10,7% anualmente (CUF-QI, 2013).

Na Europa Ocidental, a Bayer lidera com uma quota de produção de cerca de 38% da produção total, ou seja, 602 mil toneladas. Seguidamente posicionam-se a BASF e *Huntsman* com 22% e 19%, respetivamente. Em quarto lugar encontra-se a CUF com 13%. Este lugar foi conquistado recentemente (2007/2008), ao duplicar a sua capacidade anual de produção, passando de 100 mil toneladas para 200 mil toneladas (Grupo José de Mello, 2013). Entre 2012 e 2016 não se prevê nenhum crescimento em relação à capacidade de produção de ANL.

A empresa *DuPont* apresenta-se como a maior empresa no que diz respeito à produção de ANL na América do Norte com 41% (457 mil toneladas), seguida da *Rubicon* com 37% da produção. Tal como na Europa Ocidental, não se prevê crescimento na produção de anilina entre 2012 e 2016 (CUF-QI, 2013).

Em relação à capacidade global de produção de ANL, estima-se que nos próximos 3 anos o seu crescimento anual seja de 4,4%, onde a China será a principal responsável por esta expansão.

1.3. Inserção da CUF-QI no complexo químico de Estarreja

A CUF-Químicos Industriais S.A. situa-se no Complexo Químico de Estarreja. A CUF produz e comercializa produtos orgânicos e inorgânicos, como ácido clorídrico, ácido nítrico, ácido sulfanílico, ANL, CHA, cloro, hipoclorito de sódio, MNB e soda cáustica. Estes produtos são fabricados a partir de matérias-primas como o benzeno, amoníaco, cloreto de sódio e hidrogénio (H₂), sendo aplicados em diversos sectores como por exemplo, indústria química, farmacêutica, alimentar, têxtil, tratamento de água, etc. (CUF-QI, 2013).

Anualmente a empresa exporta, direta ou indiretamente, cerca de 90% da sua produção (Grupo José de Mello, 2013). A ANL, obtida a partir da hidrogenação em fase líquida do MNB é o produto com a maior quota de produção (200.000 Ton/ano). A nível mundial, a empresa é responsável por 3,7% da produção (Figura 4), sendo que parte significativa da ANL produzida (60%) é enviada para a *Dow Chemicals* (Grupo José de Mello, 2013).

Na Figura 5 estão representados os principais fluxos de matéria no complexo químico de Estarreja e as diversas interações existentes entre as empresas presentes no mesmo.

Introdução

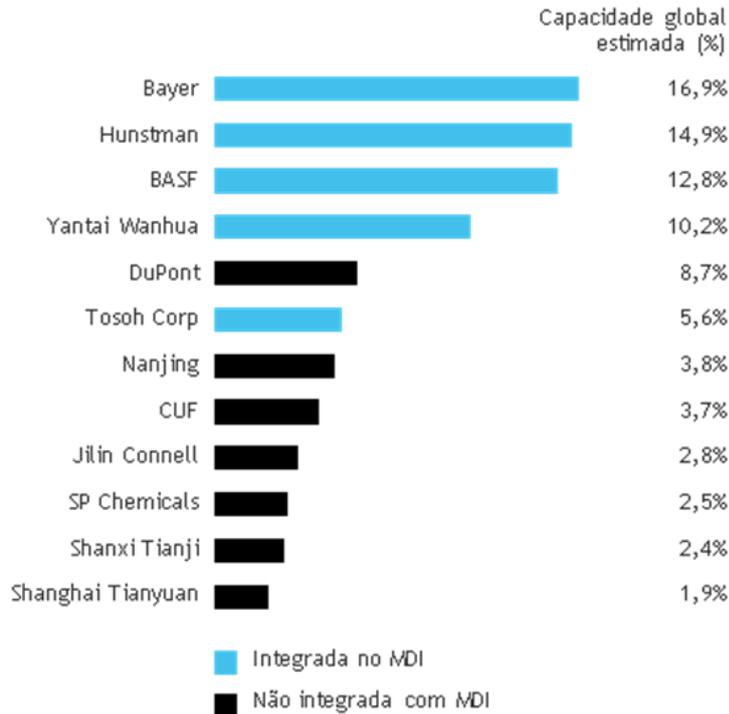


Figura 4 – Principais produtores de ANL (CUF-QI, 2013).

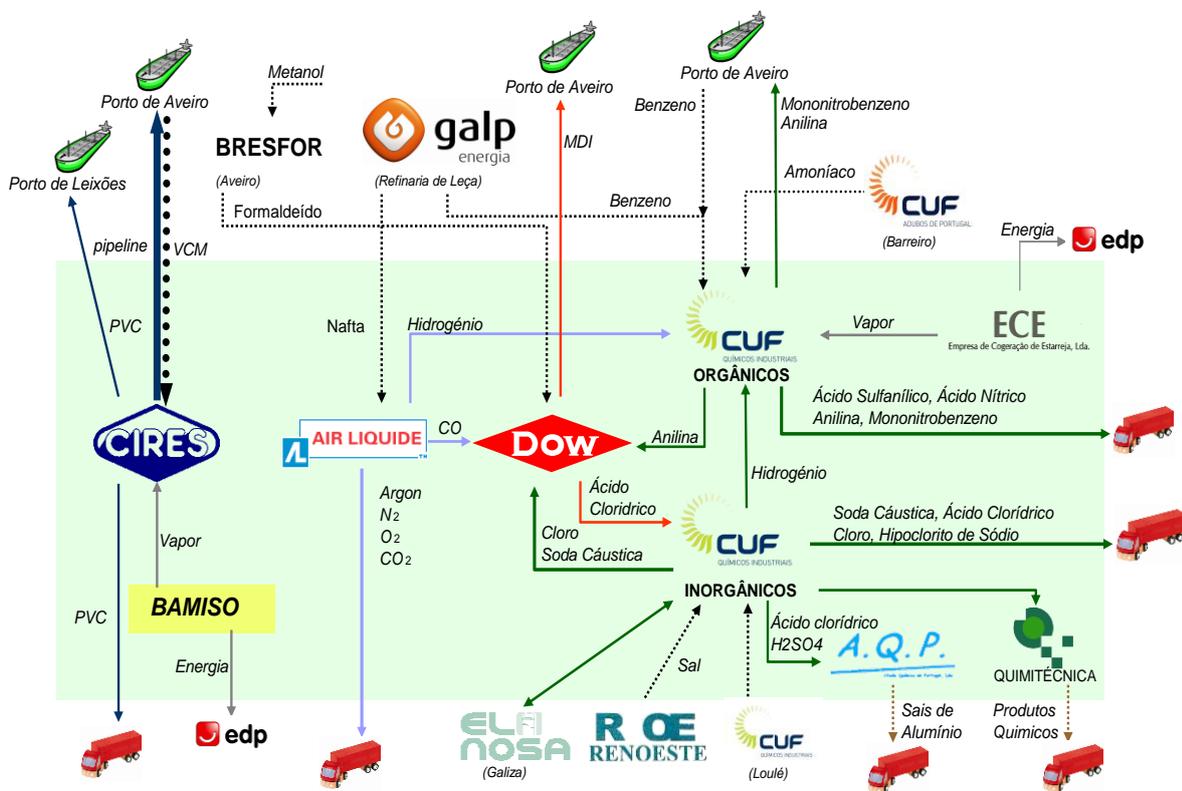


Figura 5 – Esquema do polo químico de Estarreja (CUF-QI, 2013).

1.4. Processos de Produção de Anilina

A ANL foi descoberta em 1826 por *Otto Unverdorben* a partir de uma destilação seca do índigo. Até ao ano de 1856, este composto orgânico não teve qualquer tipo de interesse científico; contudo nesse ano *Perkin* registou uma patente para a produção de um material corante derivado de ANL, conhecido como malva (Rappoport, 2007). Esta descoberta revolucionou a história da ANL, levando a que alguns anos mais tarde a sua produção a nível industrial se encontrasse espalhada por quase toda a Europa, tornando-se um dos produtos mais investigados na altura. Desde então foram desenvolvidos e aperfeiçoados vários processos de produção de ANL.

O primeiro processo para a produção de anilina foi o de *Bechamp*. Neste processo o ferro (Fe), cloreto de ferro (II) e o ácido clorídrico são usados na redução do MNB (Figura 6) (Reimann, 1868). Inicialmente, é inserido no reator cerca de 20 % de Fe (sólido), 5 a 10 % de MNB e a quantidade de catalisador e água necessárias para que a reação ocorra nas condições ideais (Kahl *et al.*, 2011). Este processo é normalmente realizado a 100 °C, com uma adição sequencial de Fe e MNB (para controlar a temperatura e o aumento de pressão resultantes da forte exotermicidade da reação), e o tempo total de reação varia entre 8 e 10 horas (CUF-QI, 2013). O rendimento deste processo foi melhorado ao longo dos anos, podendo chegar atualmente aos 90-95% (Rappoport, 2007).

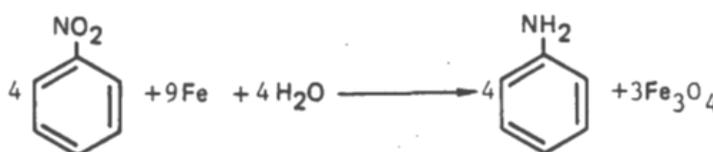


Figura 6 – Redução do MNB em fase líquida, através de metais suportados em meio ácido (Lowenbach *et al.*, 1979).

A aminação do fenol é outra das vias conhecidas para a produção de ANL, também conhecido como processo de *Halcon* (Rappoport, 2007; Kent, 2007). Este processo opera a 370 °C e 17 *barg*, em fase gasosa, e usa excesso de amónia na presença de sílica–alumina (CUF-QI, 2013). A Figura 7 representa a reação típica de aminação de fenol.

Introdução

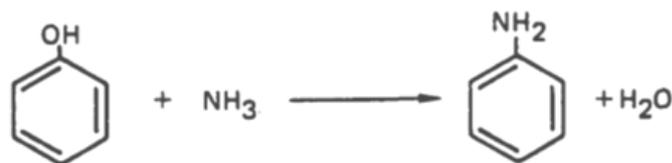


Figura 7 – Aminoação de fenol, utilizando alumina como catalisador (Lowenbach *et al.*, 1979).

Esta reação é exotérmica (8,4 kJ/mol) e reversível. Com o uso de amónia em excesso (rácio molar 20:1) é possível obter uma elevada conversão, inibindo assim a formação de subprodutos tais como difenilamina, trifenilamina e carbazol (Cullo e Schutz, 1993; Rappoport, 2007). Num processo típico de aminoação de fenol (representado na Figura 8), ocorre inicialmente a reação usando um catalisador sílica-alumina, fenol e amónia (A). De seguida, a amónia em excesso é recuperada numa coluna de separação (B), sendo comprimida e reciclada, enquanto o gás proveniente do reator (A) é arrefecido, parcialmente condensado e enviado para uma coluna de secagem para remover a água (C). No final, o gás é enviado para uma coluna de vácuo (0,8 barg), de modo a separar a ANL do fenol e das restantes impurezas (D) (Kahl *et al.*, 2011).

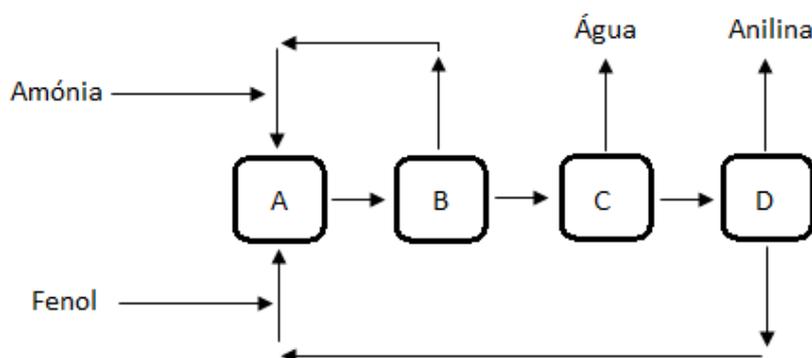
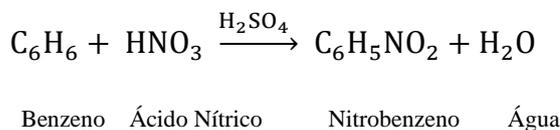


Figura 8 – Esquema do processo típico de aminoação de fenol (Kahl *et al.*, 2011).

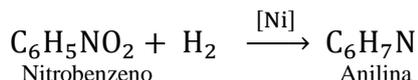
Comparando os dois processos descritos antes (*Bechamp* e aminoação do fenol), verifica-se que o primeiro proporciona menos desperdícios, maior tempo de vida do catalisador e um custo capital mais reduzido. Por outro lado a via do MNB apresenta um rendimento mais elevado e menores requisitos totais de energia (Rappoport, 2007). Atualmente, o processo de aminoação do fenol é unicamente praticado pela *Mitsui Petrochemical* no Japão (CUF-QI, 2013).

Hoje em dia, a produção de anilina é feita através da redução catalítica de MNB com hidrogénio (Meng *et al.*, 2009). O MNB tem como origem a nitração do benzeno com uma mistura de ácido sulfúrico e ácido nítrico (Equação 1) e de seguida, dá-se a hidrogenação do

MNB na presença de um catalisador, usualmente de níquel, formando assim a ANL (Equação 2) (Haas, 2004).



Equação 1



Equação 2

A hidrogenação do MNB pode ser processada em duas fases diferentes, gasosa ou líquida. Estas vias são apresentadas de seguida, assim como os processos utilizados pelas principais empresas produtoras de ANL.

1.4.1. Hidrogenação do MNB em fase gasosa

Na hidrogenação de MNB em fase gasosa são utilizados reatores do tipo leito-fluidizado ou leito-fixado, com um rendimento na ordem dos 99%. Em geral, os catalisadores usados na hidrogenação são constituídos por metais não-nobres, num suporte adequado. O cobre é um dos metais preferenciais pois garante uma boa seletividade e atividade (CUF-QI, 2013).

Um processo típico de redução de MNB para a produção de ANL em fase gasosa é realizado a 200-270 °C a 3,4-3,7 *barg*, num reator de leito-fluidizado com um catalisador ferro-sílica promovido com zinco, crómio, bário, etc. (Figura 9) (Rappoport, 2007). O tempo de contacto no leito do catalisador é de apenas alguns segundos e a conversão do MNB em ANL é praticamente completa (98%). O catalisador é desativado lentamente e normalmente regenerado a cada 6 meses (CUF-QI, 2013). O calor gerado pela reação é utilizado na produção de vapor (Rappoport, 2007).

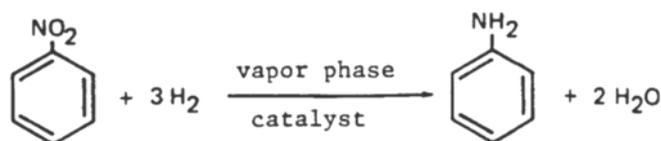


Figura 9 – Redução catalítica do MNB em fase gasosa, num reator de leito fluidizado ou de leito fixo (Lowenbach et al., 1979).

As duas empresas com maior quota de produção de ANL no mercado mundial a utilizar hidrogenação do MNB em fase gasosa são a BASF e Bayer.

- **BASF**

A BASF desenvolveu um processo em leito-fluidizado com hidrogenação em fase gasosa (Haas, 2004). Uma mistura de MNB vaporizado e H₂ (em proporção molar 10 moles hidrogénio para 1 mol de MNB) é injetada no reator de leito-fluidizado. A hidrogenação ocorre a uma temperatura próxima dos 300°C e a pressão varia entre 4-10 *barg* (Kahl *et al.*, 2011). Em relação ao catalisador, o mais utilizado é o cobre (\approx 15% w/w) suportado por sílica e promovido por zinco, cromo e bário (Haas, 2004). No final a ANL obtida pode ter uma pureza até 99,5 % (Poehler *et al.*, 1964).

- **Bayer**

Na *Bayer* são utilizados reatores de leito-fixado adiabáticos, com paládio como catalisador em suporte de alumina. Usam vanádio e chumbo como modificadores de atividade, tendo como intuito reduzir a hidrogenação do anel aromático (Birkenstock *et al.*, 1981). O MNB vaporizado entra no reator juntamente com hidrogénio (proporção molar de 1:120 a 1:200) a uma pressão de 1 a 7 *barg* e a uma temperatura de 250 a 300 °C, onde o calor da reação gerado é usado para a produção de vapor de alta pressão (Kahl *et al.*, 2011). No final, a fase aquosa é enviada para uma fase de lavagem, enquanto a fase orgânica é enviada inicialmente para um processo de extração, de modo a remover as impurezas do fenol com o auxílio da soda caustica. De seguida, a ANL proveniente da fase orgânica é encaminhada para uma fase de lavagem e posteriormente para colunas de destilação, com o intuito de remover os produtos secundários (ciclohexano (CH), CHA e ciclohexanona (CHONA) e benzeno), obtendo assim ANL pura (CUF-QI, 2013).

1.4.2. Hidrogenação do MNB em fase líquida

A hidrogenação em fase líquida é um processo utilizado pela CUF-QI, *Huntsman* e *DuPont*. Os reatores usados são do tipo *slurry* ou leito-fluidizado, sendo as condições de pressão e temperatura de 1 a 6 *barg* e de 90 a 200 °C, respetivamente (Kahl *et al.*, 2011). Na Figura 10 está enunciada a reação de redução catalítica do MNB em fase líquida.

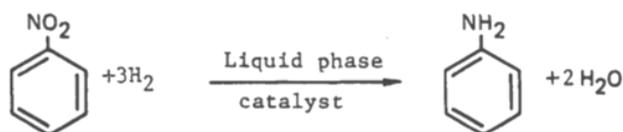


Figura 10 – Redução catalítica do MNB em fase líquida, num reator *slurry* ou leito-fluidizado (Lowenbach et al., 1979).

- **DuPont**

Como foi referido anteriormente, esta empresa utiliza um processo de hidrogenação em fase líquida, um reator tipo pistão com catalisador platina-paládio num suporte de carbono (Haas, 2004). Neste processo a conversão de MNB em ANL situa-se nos 100% (Kellogg, Brown e Root, 2012). Após a reação, o hidrogénio em excesso proveniente do reator é purgado e a fase líquida é enviada para uma coluna de desidratação para remoção da água, seguindo-se uma coluna de purificação para produzir o produto com a qualidade desejada (CUF-QI, 2013). Na Figura 11 esta representado o esquema do processo de produção de ANL da empresa *DuPont*.

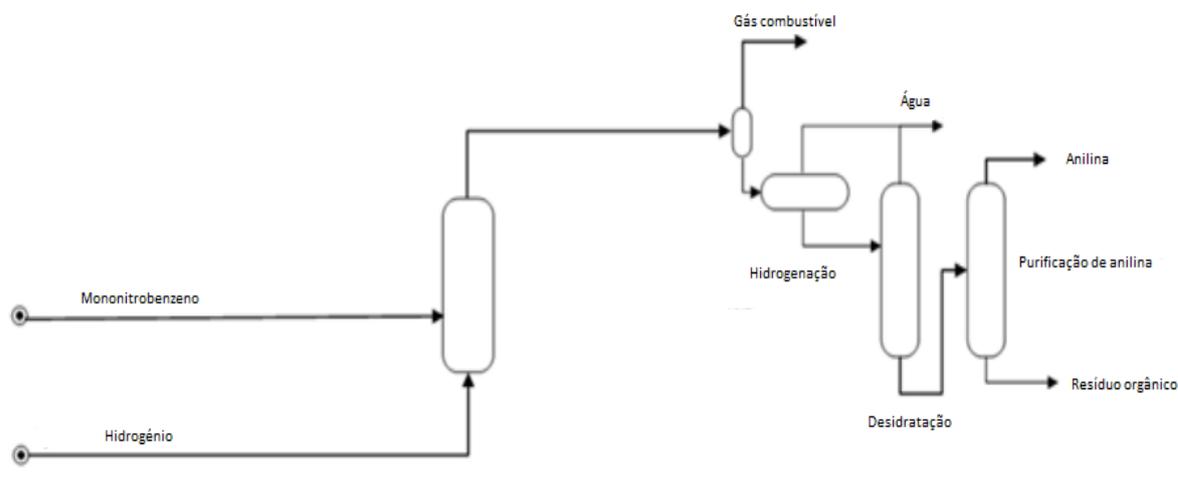


Figura 11 – Esquema do processo de produção de anilina da *DuPont* (Kellogg, Brown e Root, 2012).

- **Huntsman**

Em 1999, a tecnologia de produção de ANL da empresa *ICI Polyurethanes* foi adquirida pela *Huntsman*. Neste processo, a ANL comporta-se como um solvente, estando presente na fase líquida em 95% w/w (Cooke e Thurlow, 1966). O catalisador mais indicado para este processo é feito à base de níquel ou níquel *kieselguhr*, estando suspenso em ANL (Cooke e

Introdução

Thurlow, 1966). Usualmente a temperatura situa-se de 165 a 170 °C, enquanto a pressão encontra-se abaixo dos 5 *barg*.

Na Tabela 1.2 são resumidas as diferentes condições operatórias que as empresas (*Bayer*, *BASF*, etc) utilizam na produção de ANL.

Tabela 1.2 – Resumo das condições operatórias na produção de ANL (diversas empresas).

Empresa	Reator	Hidrogenação do MNB	Tipo de catalisador	Pressão <i>barg</i>	Temperatura °C
<i>Bayer</i>	Leito-Fixo	Fase Gasosa	Paládio suportado em alumina	1-7	250-300
<i>BASF</i>	Leito-Fluidizado	Fase Gasosa	Cobre suportado em sílica	4-10	300
<i>DuPont</i>	Pistão	Fase Líquida	Platina-paládio suportado em carbono	-	-
<i>Huntsman</i>	Slurry	Fase Líquida	Camadas finas de níquel suportado em <i>kieselguhr</i>	5	165-170
<i>CUF-QI</i>	Slurry	Fase Líquida	Níquel suportado em sílica	12-14	138-161

Comparando as possíveis vias de hidrogenação do MNB (gasosa e líquida) não se encontram diferenças significativas no seu rendimento, nem na qualidade do produto obtido (Kahl *et al.*, 2011). Em relação ao processo em fase gasosa, este apresenta-se mais vantajoso, uma vez que converte de forma bastante eficiente o calor da reação em vapor de alta pressão, não sendo necessário separar o produto do catalisador, e o tempo de vida do catalisador é mais extenso (Rappoport, 2007). Em relação à fase líquida, esta apresenta um elevado rendimento na conversão de MNB em ANL e requer menos energia, visto que não é necessário um de circuito de reciclagem de gás (CUF-QI, 2013).

1.5. Mecanismos reacionais

Em 1898, *Haber* propôs um mecanismo (Machado, 2007), amplamente aceite, que explica a formação de ANL a partir da hidrogenação do MNB. A hidrogenação catalítica do MNB é descrita em três etapas.

Na primeira etapa dá-se a formação de nitrosobenzeno através de uma hidrogenólise da ligação nitrogénio-oxigénio. De seguida, são adicionados dois átomos de hidrogénio à ligação dupla nitrogénio-oxigénio formando assim o composto fenilhidroxilamina. No terceiro e

último passo, com a perda do último oxigênio, por parte da fenilhidroxilamina, forma-se ANL.

Haber também explicou que a formação de azoxibenzeno, azobenzeno e hidroazobenzeno se devem à reação entre nitrosobenzeno e fenilhidroxilamina. Através de um rearranjo do hidroazobenzeno é também possível formar duas moléculas de ANL. O esquema de *Haber* está representado na Figura 12 (Wisniak e Klein, 1984; Gelder *et al.*, 2005; Machado, 2007).

Wisniak *et al.* (1984) afirmaram que o mecanismo de *Haber* não era válido, tendo proposto em 1984 um mecanismo alternativo (Figura 13), como uma extensão do mecanismo já apresentado por *Debus* e *Jungers*, em 1959. Diversos mecanismos reacionais foram testados para descrever o decurso da reação com o catalisador de níquel *Raney*. Contudo, este mecanismo não foi muito bem-sucedido pois os resultados obtidos não foram conclusivos. No final do estudo, estes autores admitiram que, provavelmente, o mecanismo será ainda mais complexo do que se julga e a consideração de fenômenos na superfície do catalisador deve ser igualmente contemplada (Wisniak e Klein, 1984).

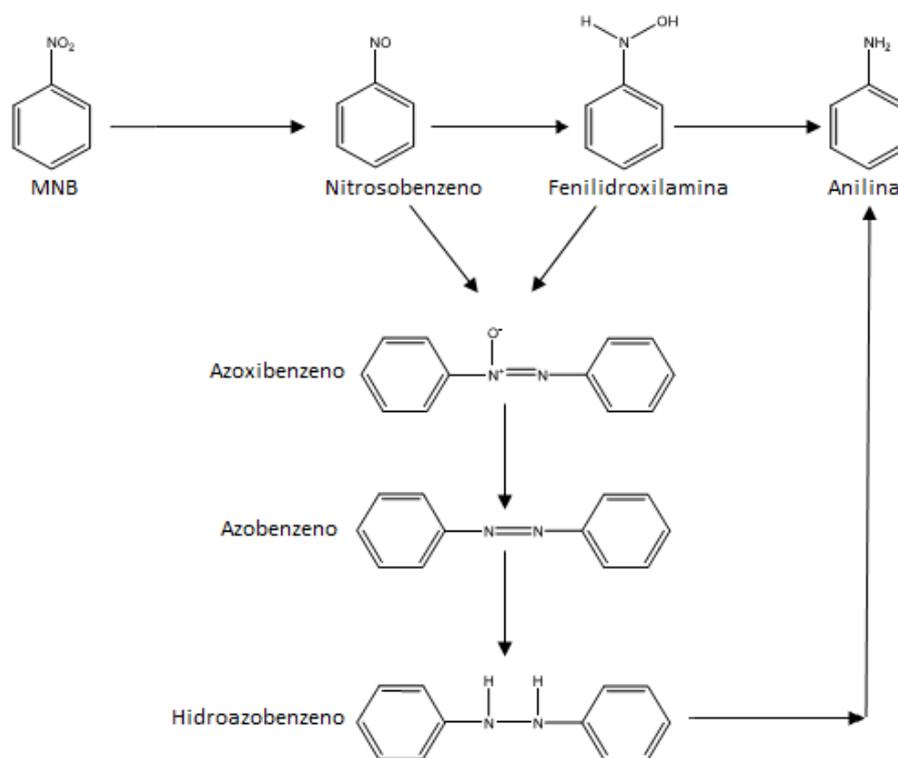
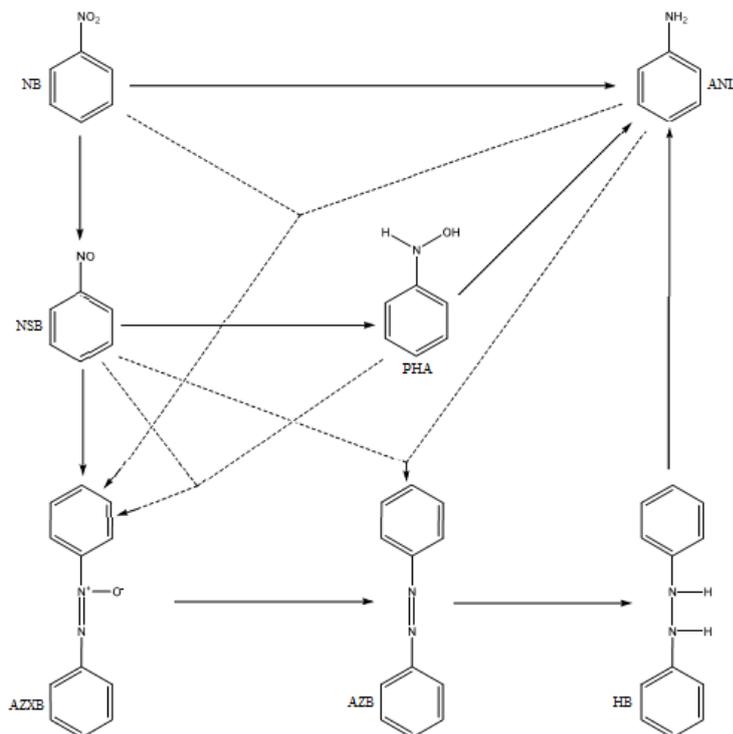


Figura 12 – Mecanismo de *Haber* (Machado, 2007).



Nota: ANL – Anilina; AZB – Azobenzeno; AZXB – Azoxibenzeno; HB – Hidrazobenzeno; NB – Nitrobenzeno; NSB – Nitrosobenzeno; PHA – Fenilidroxilamina.

Figura 13 – Mecanismo de Wisniak (Wisniak e Klein, 1984).

Em 2005, Gelder *et al.* (2005) propuseram um novo mecanismo (Figura 14), com algumas diferenças dos apresentados até à data, afirmando que o nitrosobenzeno não se comporta como um intermediário. A justificação foi dada com base no facto de não haver formação de ANL até se dar a conversão total de nitrosobenzeno em azobenzeno. Além disso, concluíram também que para se obter uma boa atividade e seletividade, tanto no reator como catalisador, é essencial que o fluxo de hidrogénio na superfície seja mantido a um nível constante e sem limitações de difusão (Gelder, 2005; Gelder *et al.*, 2005).

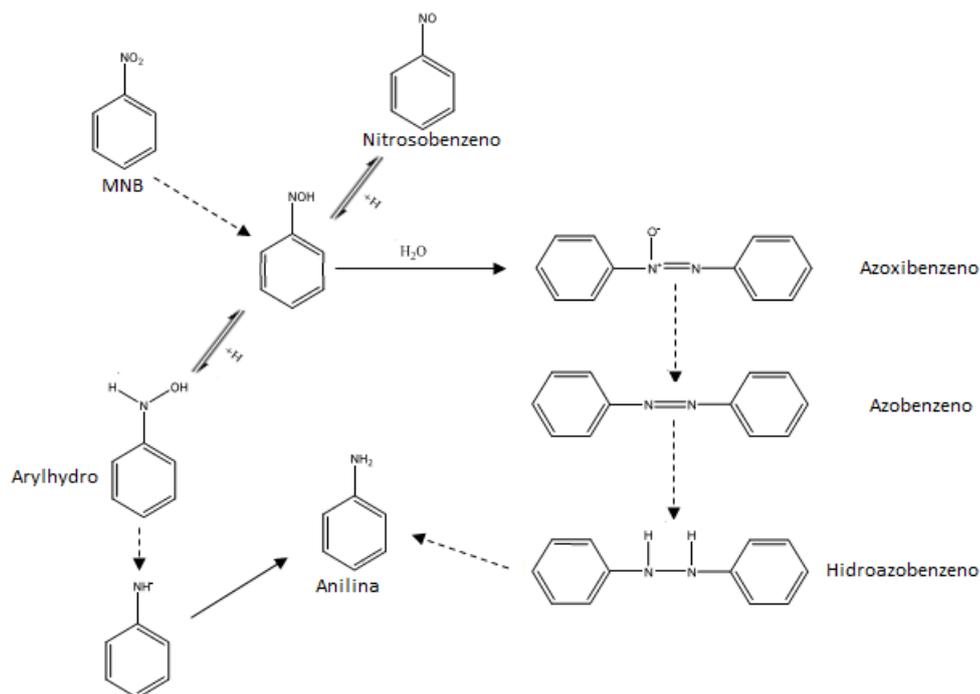


Figura 14 – Mecanismo de Gelder (Gelder *et al.*, 2005).

Quanto aos produtos secundários referentes à formação de ANL, a informação encontrada na bibliografia é escassa. Contudo, o estudo destes é de grande importância, visto que a sua formação leva a uma diminuição da ANL produzida, e a etapa de purificação de ANL envolve grandes quantidades de energia.

O primeiro mecanismo para a formação de produtos secundários foi proposto por Nagata em 1994 (Kobayashi *et al.*, 1994). Este mecanismo explica a formação de compostos secundários a partir de uma hidrogenação em fase gasosa na presença de um catalisador paládio ou paládio/platina. Compostos secundários como ciclohexilanilina (CHANIL), ciclohexanona (CHONA), ciclohexilidenoanilina (CHANIL) e (CHA) são identificados no mecanismo. No entanto, este mecanismo não explica completamente a formação de todos os produtos secundários resultantes da reação, na medida em que existem mais dois produtos secundários, ciclohexanol (CHOL) e dicitlohexilamina (DICHA), que se formam durante o processo de produção de ANL.

Introdução

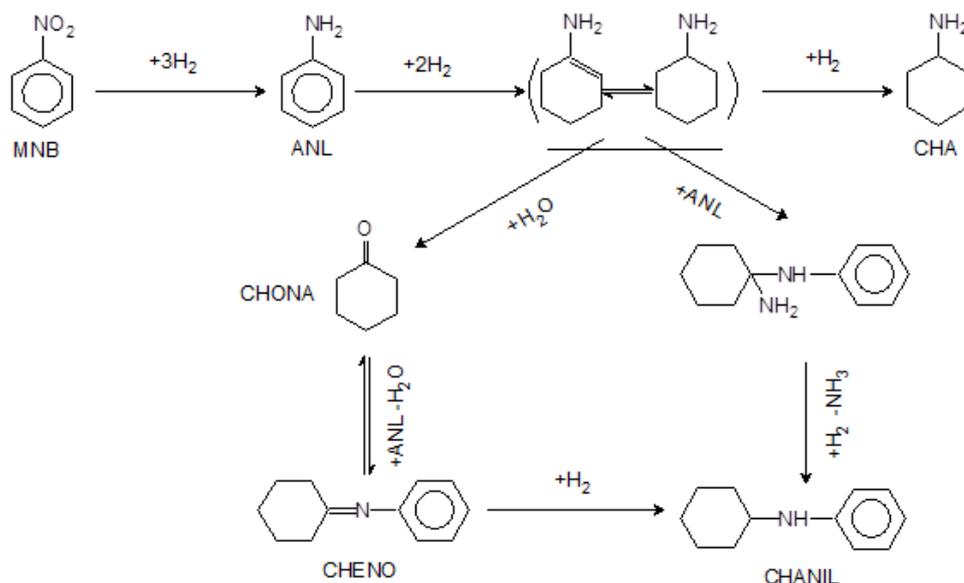


Figura 15 – Mecanismo para a formação de produtos secundários de Nagata (Kobayashi *et al.*, 1994).

Narayanan publicou dois estudos (Narayanan *et al.*, 1995; Narayanan e Unnikrishnan, 1997) relacionados com a formação de produtos secundários na produção de ANL. No primeiro (Narayanan *et al.*, 1995) estudou o efeito do catalisador níquel-alumina na hidrogenação de ANL em fase gasosa. O autor concluiu que baixos teores de catalisador (níquel) e baixas conversões favorecem a formação de N-fenilciclohexilamina. Por outro lado, temperaturas e conversões elevadas conduzem à formação de produtos como CHANIL, ciclohexano e DICHA.

Dois anos depois Narayanan e Unnikrishnan (1997), comparam a influência do catalisador cobalto-alumina com o de níquel-alumina nas mesmas condições de operação. Os produtos formados são N-fenilciclohexilamina, CHANIL, DICHA e ciclohexano. Quanto mais elevado for o tempo de reação, maior a conversão de ANL, sendo CHANIL e N-fenilciclohexilamina os principais produtos resultantes (Figura 16).

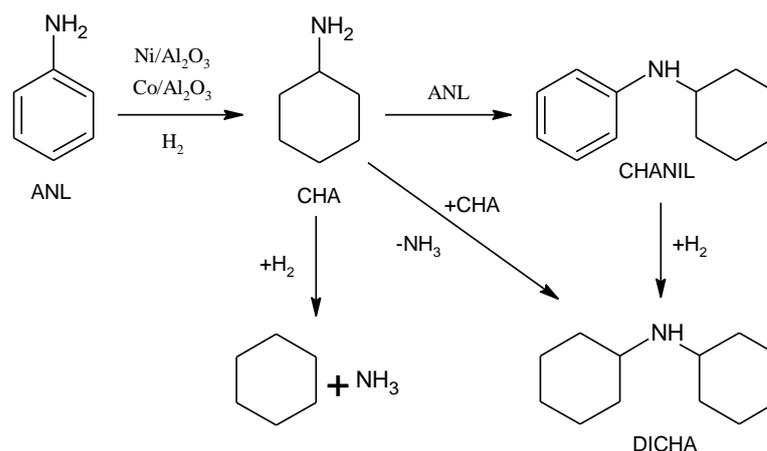


Figura 16 – Mecanismo para a formação de produtos secundários de Narayanan (Narayanan e Unnikrishnan, 1997).

Recentemente, Relvas (2008) propôs um novo mecanismo (Figura 17), com base no estudo de Nagata (Kobayashi *et al.*, 1994). Este mecanismo foi desenvolvido com base em ensaios laboratoriais, em que a variação de parâmetros como pressão, temperatura, concentração de MNB e catalisador foram investigados. A principal diferença, em relação ao mecanismo de Nagata, consiste na incorporação dos compostos DICHA e CHOL. Contudo, este mecanismo não explica totalmente a formação de produtos secundários. Isso pode dever-se em parte ao tipo de catalisador usado, uma vez que o seu estado de ativação tem um papel preponderante ao longo da reação, tanto em termos de conversão como seletividade (Relvas, 2008).

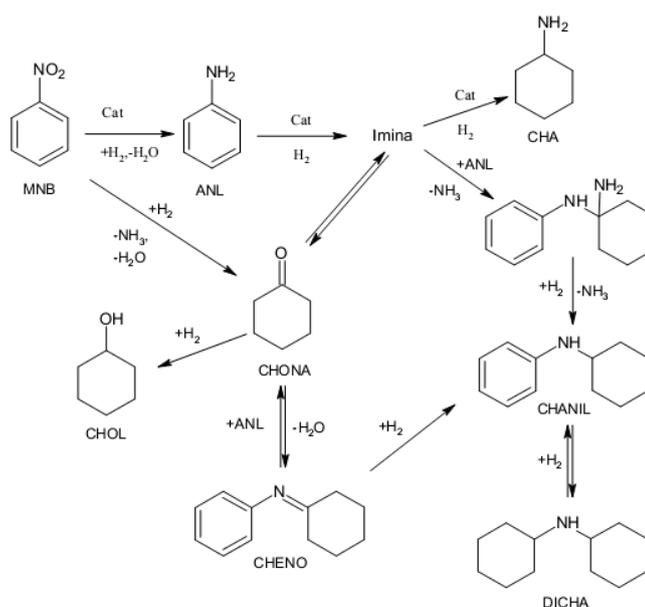


Figura 17 – Mecanismo para a formação de produtos secundários (Relvas, 2008).

1.6. Objetivos deste trabalho

Como referido inicialmente, este trabalho tem como objetivo principal estudar o efeito de contaminantes como o dióxido de carbono (CO_2), monóxido de carbono (CO), carbonato de amónio e cloro na produção de ANL a partir da hidrogenação de MNB em fase líquida, estando estas substâncias potencialmente presentes na alimentação dos reatores de hidrogenação.

O estudo da influência do dióxido de carbono e monóxido de carbono foi realizado dado que, apesar do hidrogénio utilizado nos reatores apresentar habitualmente um elevado grau de pureza (acima dos 99.999%), existe sempre uma pequena fração destes compostos presente na alimentação.

Os ensaios com carbonato de amónio foram realizados como forma alternativa ao tradicional fornecimento de dióxido de carbono à reação (garrafa de hidrogénio contaminada com CO_2), uma vez que a sua decomposição química dá-se a partir dos 58 °C, originando a formação de CO_2 , amoníaco e água.

A análise ao efeito do cloro no processo foi realizada por suspeita deste ter contribuído para anomalias na produção.

Neste estudo também se procedeu a uma caracterização dos catalisadores fresco e industrial, para avaliar o seu modo de ação nos seus diferentes estados de ativação. Esta caracterização é indispensável para se poder compreender os efeitos dos potenciais contaminantes no processo catalítico, sendo descrita no segundo capítulo. As metodologias experimentais e os procedimentos utilizados neste trabalho são detalhados no terceiro capítulo. No quarto capítulo, procede-se à apresentação e discussão dos diversos resultados obtidos durante este estudo, sendo o relatório finalizado com uma secção de conclusões e sugestões de trabalho futuro.

2. CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR

Os catalisadores permitem aumentar a velocidade das reações químicas, diminuindo a energia de ativação destas, sem serem consumidos durante o processo. A sua eficiência depende de um conjunto vasto de características relacionadas com a composição e estrutura destes materiais, onde seletividade, atividade, tempo de vida, e propriedades mecânicas são os parâmetros de desempenho mais importantes (Figueiredo e Ribeiro, 2007; Oliveira, 2008).

Os catalisadores heterogêneos incluem habitualmente três componentes, a fase ativa, o promotor e o suporte. A fase ativa é o constituinte do catalisador responsável pela ocorrência da reação química. O promotor/ativador é a substância que ativa o catalisador, mas não apresenta ação catalítica na reação. Os suportes catalíticos são materiais, geralmente inertes, que sustentam a fase ativa. Os suportes mais comuns são a sílica e alumina e fornecem diversas vantagens ao catalisador, proporcionando uma elevada área superficial da fase ativa, garantindo uma distribuição mais uniforme destas espécies e melhorando a estabilidade do catalisador, evitando a sinterização da fase ativa por efeito da alta temperatura (Figueiredo e Ribeiro, 2007).

Como desvantagem, os catalisadores podem sofrer desativação catalítica. Esta é definida como a perda da atividade inerente a determinado catalisador, após um tempo de uso (específico variando entre segundos a meses), podendo no limite requerer a regeneração ou a troca do catalisador no processo. A desativação pode dever-se a diversas causas distintas, listadas na Tabela 2.1 (Bartholomew, 2001).

Tabela 2.1 – Causas/Tipos/Consequências da desativação catalítica (Bartholomew, 2001).

Causa	Tipo	Consequência
Envenenamento	Químico	Elevada adsorção química de espécies nos sítios catalíticos bloqueando-os para a reação catalítica.
Incrustação	Mecânico	Deposição física de espécies da fase fluida sobre a superfície catalítica e os poros do catalisador.
Sinterização	Térmico	Perda de área superficial ativa do catalisador, induzida termicamente, devido ao crescimento dos cristais tanto do suporte como da fase ativa.

Nos processos de hidrogenação do MNB são usados diversos catalisadores, adequados para a fase líquida ou para a fase gasosa. Em fase líquida, os catalisadores mais comuns são o níquel, cobre ou cobalto suportados num inerte adequado e o paládio e/ou platina, suportados

Caracterização do catalisador

em carbono. Em fase gasosa, os catalisadores mais comuns são o cobre ou paládio suportados em carvão ou num suporte oxídico.

O catalisador utilizado na CUF-QI para realizar o processo de hidrogenação em fase líquida é o níquel suportado em sílica. Tem como vantagens uma elevada área superficial e uma fácil ativação (Marinas *et al.*, 1986). No entanto, alguns fenómenos podem limitar a eficiência deste tipo de catalisador. Lee e Chen, em 2000, demonstraram que o catalisador de níquel quando exposto ao ar, diminui a sua atividade devido à formação de uma camada de óxido de níquel na superfície deste (Lee e Chen, 2000). Ma et al. (2004) verificaram que a água na presença de óxidos de níquel forma hidróxido de níquel (Ni(OH)_2), conduzindo assim à aceleração da desativação do catalisador. Marion (2002) realizou diversos testes em que colocou alumínio na presença do catalisador níquel, tendo concluído que este se desativa mais rapidamente neste caso. Recentemente, Mahata *et al.* (2008) testaram nanopartículas de níquel estabilizadas com filamentos de carbono na hidrogenação de MNB a 150°C e 15 barg. Os resultados alcançados demonstraram que a ANL obtida não continha quaisquer impurezas e que o rendimento da reação era cerca de 99%.

Devido aos diferentes estados de ativação do catalisador ao longo da sua vida útil, este trabalho foi iniciado com uma caracterização física e química aprofundada do catalisador usado. Para isso, foram recolhidas quatro amostras de catalisador industrial (CI1, CI2, CI3, CI4), proveniente da instalação fabril, e duas amostras de catalisador fresco (CF1 e CF2).

Para a caracterização física recorreu-se à determinação da área BET, à análise granulométrica e à microscopia eletrónica de varrimento - espectroscopia de raios X por dispersão de energia (MEV-EDS). Os resultados obtidos são descritos nas secções seguintes.

- **Área BET**

Na Tabela 2.2 são apresentadas as áreas BET relativas às diferentes amostras consideradas. A determinação desta área é efetuada através do cálculo volumétrico da adsorção física de moléculas de um gás inerte, normalmente azoto, sobre uma superfície sólida (Lowell e Shields, 1991). As análises foram realizadas no IPN (Instituto Pedro Nunes) e o equipamento utilizado foi o *ASAP 2000*.

Dos resultados apresentados nesta tabela é notória a diminuição dos valores deste parâmetro, representando a área BET dos catalisadores industriais cerca de 10% (ou menos) da área correspondente dos catalisadores frescos. Esta variação acentuada é indicativa de que terão ocorrido alterações significativas na estrutura dos catalisadores durante o seu uso. Uma

vez que a área BET é um parâmetro determinante na eficácia catalítica, é de esperar que o catalisador usado tenha uma atividade bastante inferior à do catalisador fresco. Assim, esta informação deverá ser cruzada com as restantes análises, no sentido de tentar elucidar as causas desta variação significativa.

Tabela 2.2 – Áreas BET das distintas amostras de catalisador.

Amostra	Área BET (m ² /g)
CF1	38.34
CF2	36.11
CI1	2.62
CI2	1.66
CI3	4.11
CI4	1

- **Análise granulométrica**

Na Figura 18 são exibidos os perfis das distribuições granulométricas das diferentes amostras de catalisadoras recolhidas. Esta análise por difração de laser tem como base de funcionamento a passagem de um feixe de luz emitida por um laser através de uma amostra de partículas dispersas. A intensidade de luz emitida pelas partículas é posteriormente analisada de modo a determinar o seu tamanho (Malvern, 2013). As análises foram realizadas no IPN (Instituto Pedro Nunes) com recurso ao equipamento *Malvern Mastersizer 3000*.

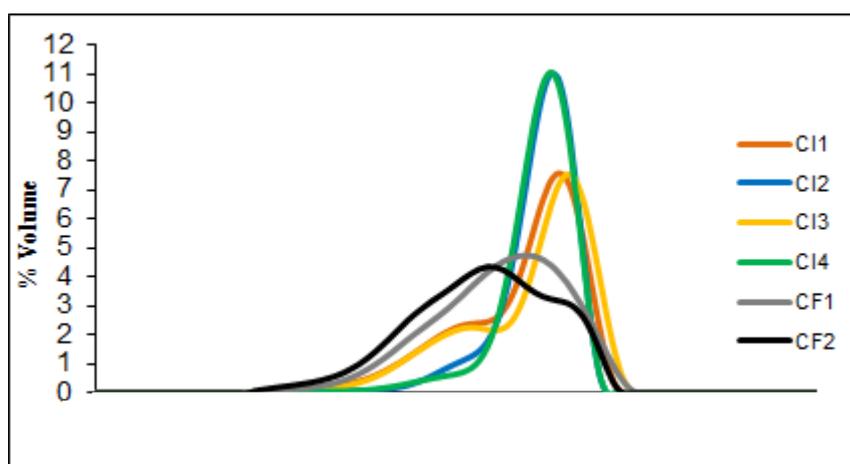


Figura 18 – Análises granulométricas das distintas amostras de catalisador.

Na Figura 18 é possível identificar três tipos de perfis distintos. Um primeiro, correspondente ao catalisador fresco, CF1 e CF2, apresenta uma ampla distribuição de diâmetros. Por outro lado, um segundo grupo de perfis referente aos catalisadores industriais,

Caracterização do catalisador

CI2 e CI4, já exibe uma gama de diâmetros mais reduzida, centrada em volumes mais elevados. Finalmente, é apresentado ainda um terceiro tipo de perfis que resulta da adição de catalisador fresco ao reator, antes da recolha das amostras (CI1 e CI3), e que pode ser interpretado como uma situação mista das duas anteriores.

Nesta figura verifica-se que a distribuição de tamanhos de partículas do catalisador industrial é mais homogénea quando comparada com o catalisador fresco, estando os diâmetros médios neste caso concentrados na gama superior de diâmetros observados para o catalisador fresco. Por outro lado, são praticamente inexistentes no catalisador usado partículas com diâmetros inferiores a 8 μm . Esta observação pode ser justificada considerando um desempenho limitado dos decantadores associados a cada reator. Neste caso as condições hidrodinâmicas existentes não permitirão a recuperação de partículas inferiores a cerca de 7-8 μm , sendo estas rapidamente eliminadas na corrente de saída dos decantadores. Este aumento de diâmetro médio das partículas de catalisador no interior do reator, e o estreitamento da gama de distribuição de tamanhos entre os 8 e os 20 μm é consistente com a diminuição da área BET registada na Tabela 2.2.

- **Microscopia eletrónica de varrimento**

Outra técnica utilizada na caracterização do catalisador foi a microscopia eletrónica de varrimento. As análises foram realizadas na UA (Universidade de Aveiro) através do microscópio eletrónico de varrimento HR-FESEM *Hitachi SU-70*. Como primeiro passo nesta técnica efetuou-se uma deposição de carbono para garantir que existia condutividade na totalidade da superfície a analisar. Nesta técnica, o material é bombardeado por um feixe de elétrons, de modo a varrer a superfície da amostra gerando elétrons secundários, que de seguida são captados e analisados. Este tipo de técnica permite uma ampliação até cerca de 300.000 vezes (Vernon-Parry, 2000).

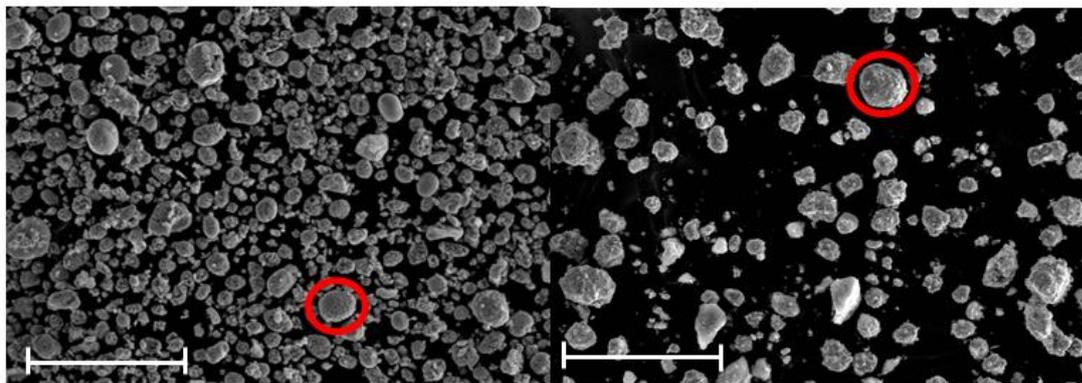


Figura 19 – a) Imagem MEV do catalisador industrial CI2; b) Imagem MEV do catalisador misto CI3.

Na Figura 19, estão representadas duas imagens provenientes da técnica MEV referentes ao catalisador industrial CI2 e CI3. Decidiu-se pela representação das amostras CI2 e CI3, para ser possível elucidar as diferenças entre os perfis anteriores obtidos por análise granulométrica. Nesta figura é possível observar uma maior homogeneidade na distribuição dos diâmetros das partículas na Figura 19 a). As partículas desta figura a) apresentam também formas mais esféricas, enquanto na Figura 19 b) são visíveis partículas com tamanhos mais distintos e formas irregulares.

A técnica MEV não foi usada para analisar o catalisador fresco ao longo deste estudo. Contudo, uma análise recente mostra que as partículas apresentam uma morfologia semelhante à detetada na Figura 19 b). Isto acontece uma vez que nesta amostra estão presentes partículas de catalisador fresco, que foram adicionadas antes da recolha da amostra, conforme referido anteriormente.

Em relação à diferença morfológica entre a Figura 19 a) e b) foram consideradas algumas hipóteses explicativas, que poderão estar na origem das diferenças significativas observadas:

- i) No interior do reator, os choques partícula-partícula, partícula-parede, mas sobretudo os choques partículas-pás de agitação, promovem a quebra e a desagregação das partículas de catalisador, originando partículas de menor diâmetro.
- ii) Devido à pequena dimensão das partículas sólidas, o decantador terá um diâmetro de corte na separação destas partículas na ordem dos 7-8 μm , sendo as partículas mais pequenas rapidamente eliminadas.
- iii) Desta forma, restarão sobretudo no reator as partículas de catalisador usado com maior diâmetro e de estrutura mais compacta, com maior resistência ao efeito da abrasão das pás.

Para uma visão geral da topografia e morfologia das partículas presentes na Figura 19, foram analisadas em maior detalhe duas partículas, assinaladas a vermelho, em cada uma das figuras. As ampliações correspondentes são apresentadas na Figura 20.

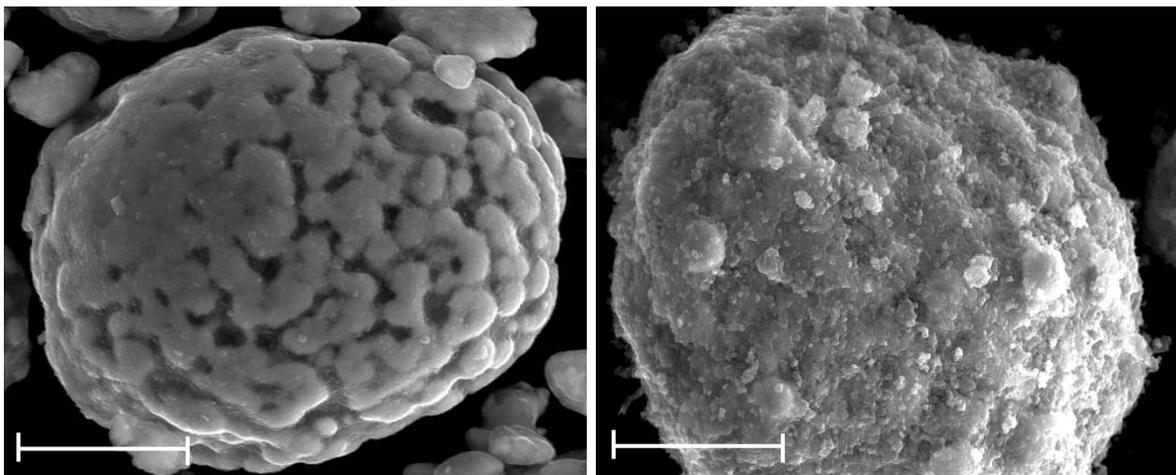


Figura 20 – a) Imagem MEV ampliada da partícula de CI2; b) Imagem MEV ampliada da partícula de CI3.

A diferença entre ambas é considerável. Na Figura 21 a) a partícula exibe uma estrutura algo rugosa mas de baixa porosidade, enquanto na Figura 21 b) a partícula apresenta uma microestrutura bastante definida. Esta falta de porosidade por parte da partícula na Figura 21 a) evidencia uma área superficial reduzida, podendo ser responsável por uma menor atividade catalítica observada neste caso.

Em suma, pela análise das propriedades físicas do catalisador, é possível concluir que o catalisador industrial apresenta uma área superficial menor quando comparado com o catalisador fresco. Verifica-se também que ao longo do tempo vão prevalecendo dentro do reator partículas com um maior diâmetro. Finalmente, torna-se evidente a modificação física das partículas, principalmente através do efeito de desgaste mecânico sobre estas.

Para o estudo das propriedades químicas foram realizadas duas análises distintas, microscopia eletrônica de varrimento (MEV) com espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e difração de raio-X.

- **MEV-EDS**

Estando o equipamento MEV provido com um sistema de EDS, foi possível realizar uma análise química das partículas representados na Figura 20. O sistema de microanálise por espectrometria de dispersão de energias de raios-X (EDS) utilizado foi um *Bruker*, modelo *QUANTAX 400*. O EDS é um dos recursos do MEV que permite a análise composicional dos materiais, sendo possível a quantificação dos elementos presentes em percentagem atômica ou em peso (Vernon-Parry, 2000).

Após a realização das análises por EDS identificaram-se os picos característicos de Ni, Si e Al, tal como se pode observar nos espectros representados na Figura 21.

Apesar desta técnica permitir identificar os elementos constituintes através de uma análise elementar, ela não fornece informação sobre o estado de oxidação dos elementos em estudo.

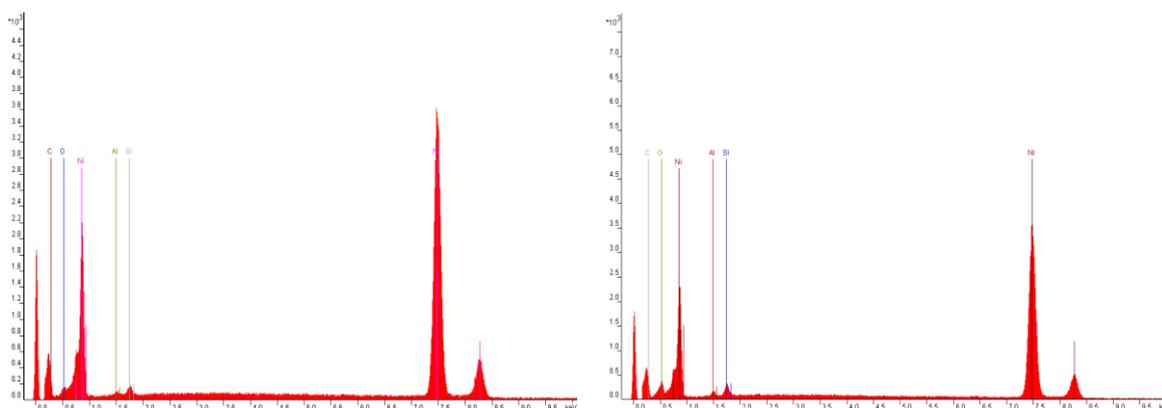


Figura 21 – a) Espectro EDS da partícula CI2; b) Espectro EDS da partícula CI3.

Os resultados obtidos pela quantificação mássica dos diferentes catalisadores em estudo encontram-se na Tabela 2.3.

Estes valores demonstram que o catalisador sofreu uma perda do suporte (sílica amorfa) quase completa. Admite-se que devido ao desgaste mecânico e ao facto da densidade da sílica ($2,65 \text{ g/cm}^3$) ser bastante inferior à do níquel ($8,9 \text{ g/cm}^3$), as partículas ricas em sílica tendem a ser arrastadas na corrente de saída do sedimentador, prevalecendo assim as partículas com um elevado teor em níquel. O alumínio foi também detetado na amostra CI3, o que seria de esperar, uma vez o catalisador fresco tem este elemento na sua constituição.

Caracterização do catalisador

Tabela 2.3 – Análise elementar das partículas de CI2 e CI3.

Elemento (%)	Partícula CI2	Partícula CI3
Ni	99.29	96.24
Si	0.71	2.82
Al	-	0.93

- **Difração de raios-X**

Outras das técnicas para estudar o catalisador a nível químico foi a difração de raios-X. Esta é uma técnica de análise estrutural que permite identificar as fases sólidas presentes numa amostra de sólidos cristalinos.

Ao incidir um feixe de raios-X na amostra, com um comprimento de onda e ângulos adequados, o plano cristalino vai difratar a radiação. Posteriormente a intensidade dessa radiação vai ser medida através de um contador de radiação (Birkholz, 2006). As análises foram realizadas na UA (Universidade de Aveiro), e o equipamento utilizado foi um *Geigerflex* de marca *Rigaku* e os difratogramas foram obtidos com uma resolução de 10° a 115° a uma velocidade de 3°/min.

De seguida estão representados dois espectros de difração de raios-X. Na Figura 22 o espectro diz respeito ao catalisador fresco, enquanto que a

Figura 23 corresponde ao catalisador industrial. As espécies identificadas nas diversas amostras estão representadas na Tabela 2.4.

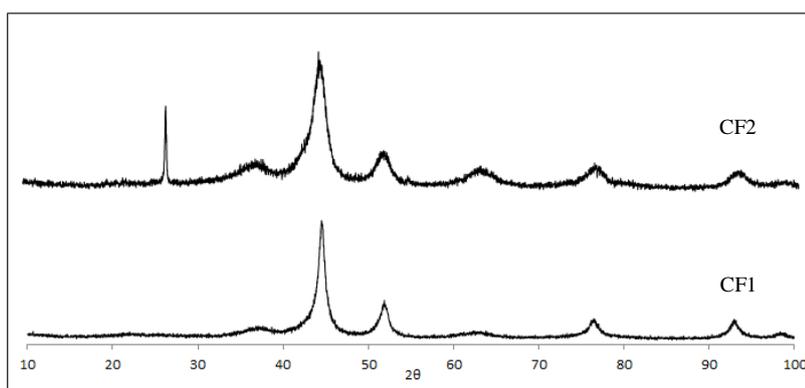


Figura 22 – Espectro referente aos catalisadores frescos CF1 e CF2.

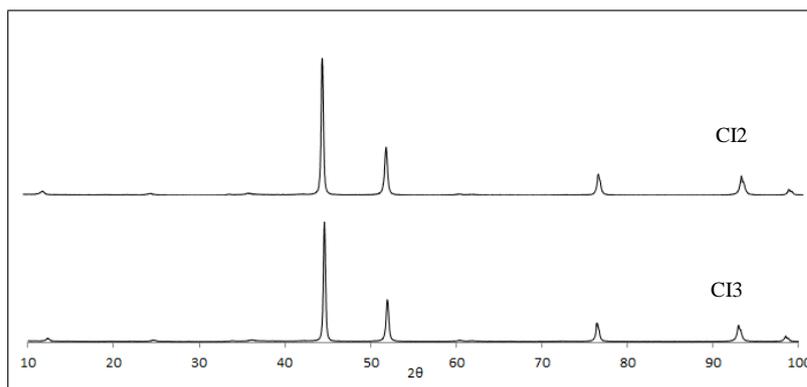


Figura 23 – Espectro referente aos catalisadores industriais CI2 e CI3.

Comparando ambos os espectros é notório o aumento de cristalinidade no espectro do catalisador industrial em relação ao espectro do catalisador fresco, sendo visível este aumento principalmente para $2\theta = 45^\circ$ e $2\theta = 52^\circ$. Este facto pode estar relacionado com a presença de H_2 no interior do reator, conjuntamente com o desgaste mecânico observado, que leva à perda de partículas de menor dimensão (tanto de Si como de Ni oxidado).

Em relação às fases sólidas detetadas, a grande diferença depara-se na presença de sílica amorfa (suporte catalítico) no catalisador fresco CF2, sendo esta detetada no catalisador fresco em $2\theta=25^\circ$ (Yu *et al.*, 2000). Em relação ao catalisador CF1 não se observa o pico respeitante à sílica amorfa. Tal como no catalisador CF1, também nos espectros do catalisador industrial o pico correspondente à sílica amorfa não é detetado, demonstrando assim perda do suporte catalítico ao longo do processo de hidrogenação do MNB. Uma possível explicação para a perda do suporte está relacionado com a mudança de fase nos catalisadores industriais, passando do estado de sílica amorfa para um níquel silicato cristalino, a espécie $Ni_3Si_2O_5(OH)_4$. Esta espécie é identificada em todos os catalisadores industriais analisados e resulta do contacto de SiO_2 com NiO e H_2O . A formação das restantes espécies identificadas (NiO e $Ni(OH)_2$) já foi explicada anteriormente neste mesmo capítulo. Estas espécies ($Ni_3Si_2O_5(OH)_4$, NiO e $Ni(OH)_2$) são cataliticamente inativas, o que torna indesejável a sua formação. Em relação aos compostos $Ni_{17}Si_3$ e Ni_3Si , estes têm origem na formação do catalisador, através da redução de Ni/SiO_2 na presença de hidrogénio (Ueckert *et al.*, 1997; Nele *et al.*, 1999). Contudo a atividade catalítica destes compostos é desconhecida.

Caracterização do catalisador

Tabela 2.4 – Picos identificados nas distintas amostras de catalisador.

Amostra	Espécie
CI1	$\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
	$\text{Ni}(\text{OH})_2$
	Ni_3Si
	Ni
CI2	$\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
	Ni_3Si
	Ni
CI3	$\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
	Ni_3Si
	Ni
CI4	$\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
	Ni_3Si
	NiO
	Ni
CF1	$\text{Ni}_{17}\text{Si}_3$
	NiO
	Ni
CF2	$\text{Ni}_{17}\text{Si}_3$
	NiO
	Ni

2.1. Conclusões do estudo de caracterização

De uma forma geral é notória a diferença entre os catalisadores frescos e os industriais, tanto a nível físico como químico. A nível físico a diferença mais importante está na área superficial do catalisador, que nos frescos é cerca de 30 – 40 vezes superior à dos industriais. Nos catalisadores frescos a morfologia é irregular e porosa, enquanto que nos industriais se observam partículas pouco porosas e de estrutura regular.

A caracterização química revela que nos diversos catalisadores, a perda do suporte de sílica é evidente. Suspeita-se que esta sílica deu origem a espécies como ($\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, NiO e $\text{Ni}(\text{OH})_2$) cataliticamente inativas, ou bastante menos ativas.

Estas observações permitem explicar a menor atividade observada nos catalisadores industriais. Desta forma, na operação dos reatores industriais torna-se necessário proceder à adição periódica de catalisador fresco, para substituição do catalisador degradado durante a operação.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo é descrito o procedimento experimental usado na realização dos diversos ensaios e análises das amostras recolhidas. São também analisados em detalhe alguns aspetos particulares cruciais na análise dos resultados obtidos.

3.1. Reator laboratorial

Para a realização dos ensaios em regime contínuo e descontínuo à escala laboratorial, foi utilizado um reator da *Parr* com capacidade de 1 dm³ e um agitador do tipo *impingement*, para garantir uma mistura homogénea no seu interior (Figura 24). Como o reator opera com hidrogénio pressurizado, o agitador opera a ar comprimido, evitando assim qualquer tipo de ignição. O reator possui uma manta de aquecimento, que aquece o reator na fase inicial e uma serpentina interna com água de arrefecimento, que permite a remoção de calor utilizando um sistema de controlo manual.

Existem duas correntes de entrada, uma gasosa e outra líquida. A corrente gasosa transporta o hidrogénio de elevado grau de pureza e azoto provenientes da *Air Liquide*. Em relação ao hidrogénio utilizado este pode ser do tipo H₂^{α1} (99.999% pureza) ou H₂^{α2} (99.9998% pureza). No H₂^{α2} é sabido que a presença de CO e CO₂ é inferior a 0.1 e 0.5 ppm respetivamente. O controlo de pressão destes gases no interior do reator é efetuado através de um manorredutor. Como forma de segurança, a inertização da atmosfera no interior do reator é efetuada antes e após de cada ensaio.

O consumo de hidrogénio é medido com o auxílio de um caudalímetro *Brooks* calibrado previamente. A leitura e registo da temperatura (em °C) e consumo de H₂ (em g/h) a cada 10 segundos são realizados através do sistema em linha da CUF-QI, baseado num DCS. A corrente líquida é encaminhada para o interior do reator através de uma bomba HPLC *Jasco PU-2087 Plus*.

Em relação ao catalisador (em pó), este é inserido previamente no reator em simultâneo com a quantidade de anilina necessária para a dissolução da água que será produzida durante o ensaio. A recolha das amostras, tanto nos ensaios em contínuo como em descontínuo, foi efetuada através de um sistema de amostragem que inclui um filtro inserido no interior do reator, de modo a que não existam perdas de catalisador. O sistema de amostragem é constituído por um tubo conectado ao filtro, ambos com forma cilíndrica. O tubo tem cerca de 32 cm de comprimento com 2 mm de diâmetro interno, perfazendo um volume total de 1 ml.

Procedimento experimental

O filtro (sem preenchimento interno completo), em metal sinterizado, tem 1,9 cm de altura e 1,7 cm de diâmetro.

Os ensaios foram realizados do seguinte modo:

- O controle de nível nos ensaios contínuos foi executado com o auxílio de um reservatório nivelado exterior;
- Todos os reagentes foram introduzidos no reator através de uma bomba de HPLC;
- A temperatura do reator foi controlada pela combinação de uma manta de aquecimento e uma serpentina interna com fluido de arrefecimento;
- A velocidade de agitação fixou-se nas 1000 rpm para que as limitações difusionais à transferência de massa pudessem ser desprezadas, garantido assim que esta não interfere na reação de hidrogenação do nitrobenzeno (Frikha *et al.*, 2006);
- As limitações à transferência de calor por parte da manta de aquecimento, também foram desprezadas, devido à velocidade de agitação;
- Todos os ensaios tiveram uma duração de 480 min e foram realizados à pressão e temperatura de referência.

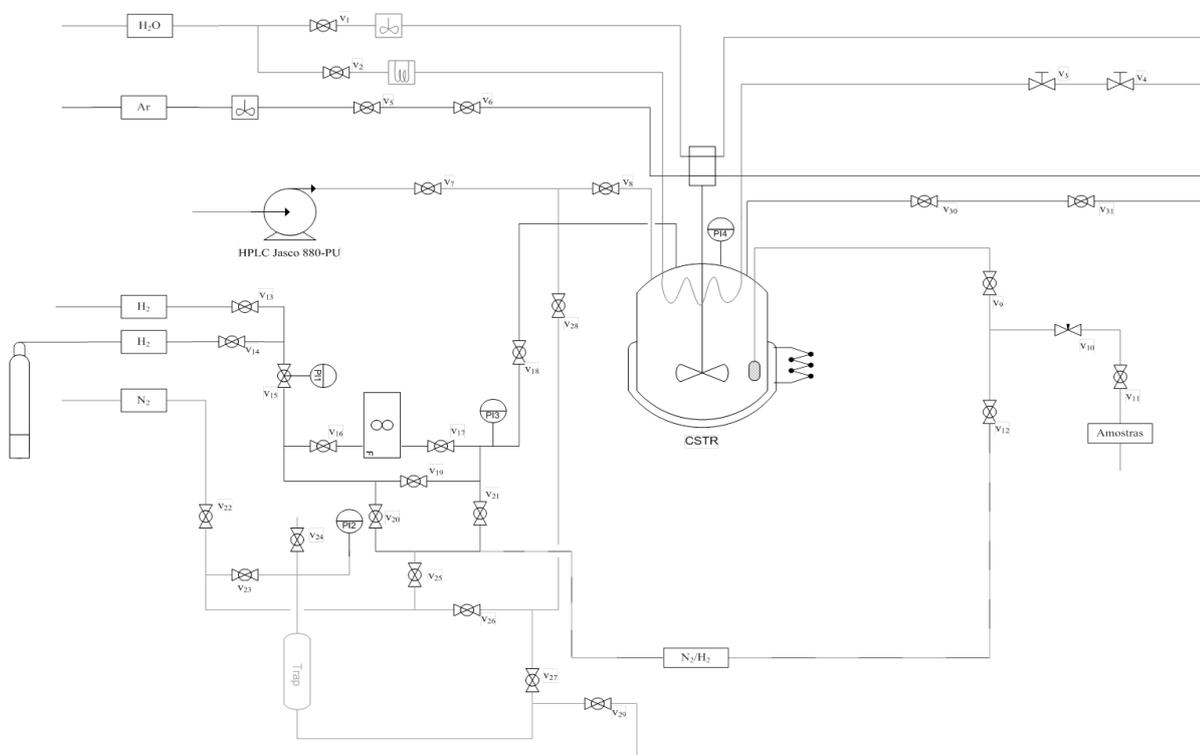


Figura 24 – Esquema do reator piloto.

3.2. Análise das amostras recolhidas por cromatografia gasosa

A análise das amostras recolhidas é um ponto bastante importante neste trabalho, visto que é através desta análise que são determinados e quantificados os compostos que resultam da hidrogenação catalítica do MNB para a produção de ANL.

Como já foi referido ao longo do trabalho, os principais compostos secundários que estão presentes na amostra são maioritariamente orgânicos, tais como CHONA, CHANIL, CHA, CHOL, CHENO, DICHA, benzeno e toluidina. A toluidina (amina aromática) é um produto geralmente detetado nos reatores industriais, devido a presença de nitrotolueno no MNB. A formação desta amina dá-se através da hidrogenação do nitrotolueno presente no MNB. Por sua vez o nitrotolueno tem origem no processo de formação do MNB, na parte da nitração de benzeno. Deste modo, foi incluído este composto no método de calibração usado.

As amostras recolhidas do reator são analisadas através da cromatografia gasosa (CG) pelo método de padrão externo. Este método utiliza a relação entre as áreas dos picos (ou altura) e da concentração de analito. A cromatografia consiste numa técnica de separação baseada na distribuição dos componentes de uma mistura entre um fluido (fase móvel ou eluente) e um adsorvente (fase estacionária) (Pombeiro, 2003). A fase estacionária pode ser um sólido ou uma película líquida depositada entre as partículas deste sólido.

No CG-FID (detetor de ionização de chama) as amostras são introduzidas no injetor por intermédio de uma seringa. Através de um gás de arraste (fase móvel), a amostra é transportada ao longo da coluna cromatográfica. A separação dos diferentes compostos da amostra ocorre com a aplicação de um programa com diferentes rampas de temperatura. No final, os compostos dissolvidos no gás de arraste saem da coluna passando por um detetor FID onde irão sofrer pirólise, pela ação do H_2 , produzindo iões e eletrões que conduzem eletricidade através da chama (Linde Gases, 2013; Agilent Technologies, 2002).

Numa primeira fase é necessário dispor de curvas de calibração. Neste trabalho, as curvas de calibração foram obtidas a partir de múltiplas injeções de sete soluções previamente preparadas e com concentração conhecida (Anexo A). A solução S1, a primeira, é a mais concentrada. S2 foi preparada diluindo 1 g de ANL com 1 g de S1. S3 resultou de 1,5 g de ANL com 1g de S2. Para S4 diluiu-se 3 g de ANL e 1g de S3. Nas restantes soluções S5, S6, S7, diluiu-se 5g de ANL com 1 g da solução prévia. As concentrações obtidas estão representadas em anexo (Anexo A).

Procedimento experimental

Como é possível verificar na Tabela A.1, os compostos CHONA e CHENO não estão abrangidos nas diversas soluções. Isto deve-se ao equilíbrio químico que é atingido rapidamente, através da reação da CHONA com a ANL, originado CHENO e água. De modo a contornar esta situação, foram atribuídos fatores de resposta da CHONA igual ao do CHOL e do CHENO igual ao do CHANIL. Esta atribuição, teve como base o igual número de carbono dos diversos compostos, na medida em que o número de carbonos é um dos parâmetros mais importantes na determinação do fator de resposta.

O cromatógrafo usado no desenvolvimento deste trabalho é um *Agilent 6890*, equipado com um detetor FID (detetor de ionização de chama) com uma coluna capilar HP-5 (5% difenil e 95% dimetilpolisiloxano, 50m x 320 μ m x 1.05 μ m) (Agilent Technologies, 2002). Quanto às amostras analisadas, estas são injetadas e vaporizadas a 250 °C, sendo depois transportadas pelo gás de arraste (neste caso o hélio) numa proporção de 50:1 e à pressão de 14 *barg*. Na Figura 25 é representado o perfil de temperaturas ao longo da coluna cromatográfica.

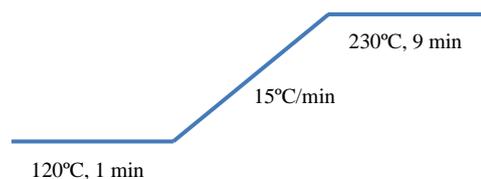


Figura 25 – Perfil de temperaturas ao longo da coluna cromatográfica.

Na Tabela 3.1 estão apresentados os tempos de retenção correspondentes a cada composto. Estes tempos foram obtidos após 5 injeções das soluções com concentrações conhecidas.

Tabela 3.1 – Tempo de retenção dos vários compostos.

Composto	Tempo de retenção (min)
Benzeno	4,669
MCH	5,032
CHA	6,113
CHONA	6,497
CHOL	6,291
ANL	7,404
O-TOL	8,49
MNB	8,801
DICHA	13,513
CHENO	15,274
CHANIL	16,550

3.3. Recolha e tratamento do catalisador industrial

Os ensaios foram realizados com catalisador fresco e catalisador industrial usado na fábrica. O catalisador industrial foi obtido diretamente do interior dos reatores da fábrica, através de uma recolha da suspensão (ANL + água + catalisador). Após essa recolha o catalisador fabril usado era retirado diretamente da suspensão e lavado com ANL pura antes de ser inserido no reator. Este procedimento permite reduzir o tempo de exposição ao ar prevenindo a formação de óxido de níquel. A separação do catalisador da ANL pura após a lavagem foi executada com o auxílio de uma centrífuga. De modo a avaliar o peso real do catalisador recolhido (dado que este ainda continha alguma água e ANL), procedeu-se à secagem de diferentes massas de catalisador, tendo-se verificado que a massa de catalisador seco correspondia a 85% da massa inicial recolhida.

3.4. Aspetos complementares do procedimento experimental

No aquecimento do reator até à temperatura de referência, a velocidade de agitação foi ajustada em 150 rpm. Durante este aquecimento o interior do reator encontra-se pressurizado com H_2 e contém ANL na presença de catalisador. Nestas condições, devido à hidrogenação da ANL, dá-se a formação de alguns produtos secundários (CHA, CHANIL e DICHA). No entanto, quando são analisados os perfis de concentração ao longo do decurso da reação, verifica-se em certos ensaios que as concentrações destes compostos secundários permanecem constantes ao longo do tempo, após o início da reação. No caso de outros produtos secundários, como o CHOL, CHENO e CHONA, acontece o fenómeno inverso: estes não se formam durante a fase de aquecimento, uma vez que não são originados a partir da reação de hidrogenação da ANL, formando-se apenas após o arranque da reação principal.

Nos resultados experimentais apresentados não é efetuada a quantificação do benzeno, apesar deste composto estar presente na mistura reacional, e poder ser produzido (em pequenas quantidades) nas condições experimentais utilizadas. A exclusão deste composto deve-se à incoerência e por vezes inexistência de picos integráveis nos cromatogramas obtidos relativos a este composto. Deste modo, a análise deste composto não foi efetuada neste estudo.

Finalmente, para garantir a confidencialidade dos resultados obtidos, neste estudo os valores das concentrações foram normalizadas, através da divisão dos valores reais por um

Procedimento experimental

valor de referência, sendo apresentados em unidades adimensionais. De forma idêntica, os valores precisos das massas de catalisador e da massa e reagente inicial são omitidos.

4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos dos diversos ensaios. Estes foram realizados em diferentes condições operatórias e na presença de vários contaminantes, anteriormente referidos.

4.1. Testes preliminares

4.1.1. Escolha da concentração de catalisador

Com base em estudos efetuados anteriormente (Relvas, 2008), é possível estimar a quantidade necessária de catalisador para uma conversão completa de MNB em ANL, nas condições de operação selecionadas. Assim, para testar a atividade do catalisador, realizou-se um ensaio em contínuo com a quantidade de catalisador (CI2) necessário para a conversão total, para mistura composta por 90% ANL + 10 % MNB (w/w). Neste ensaio, o catalisador usado apresentou porém uma baixa atividade, uma vez que a concentração de MNB aumentou no interior do reator ao longo do tempo, tal como é possível visualizar na Figura 26.

De seguida procedeu-se à realização de um segundo ensaio na presença de catalisador industrial (CI1) com o dobro da quantidade de catalisador anterior, mantendo as mesmas proporções de MNB e ANL. Tal como sucedeu no ensaio anterior o catalisador não conseguiu converter todo o MNB de modo a formar ANL. O aumento da quantidade de MNB no interior do reator pode ser observado na Figura 27.

Os resultados destes ensaios vêm confirmar a desativação progressiva do catalisador industrial descrito no capítulo anterior. De forma a contornar esta desativação catalítica, a quantidade de catalisador industrial (M_c) a utilizar foi aumentada, para se atingir uma conversão estável do MNB em ANL, nas condições anteriores. Para o catalisador fresco foi utilizada a quantidade indicada nos estudos efetuados anteriormente (Relvas, 2008).

Apresentação e discussão de resultados

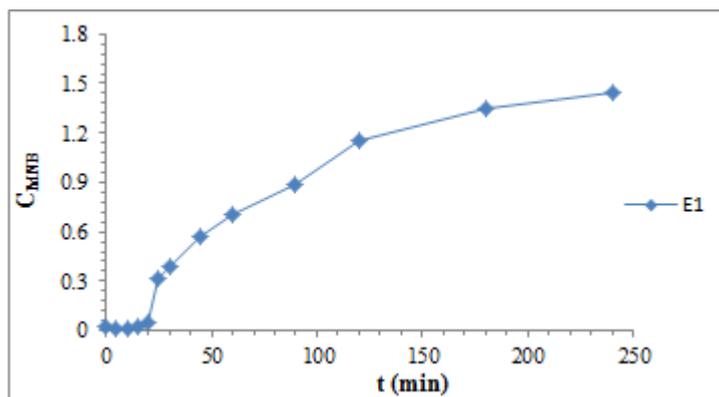


Figura 26 – Evolução da concentração do MNB para o ensaio E1, na presença de catalisador CI2.

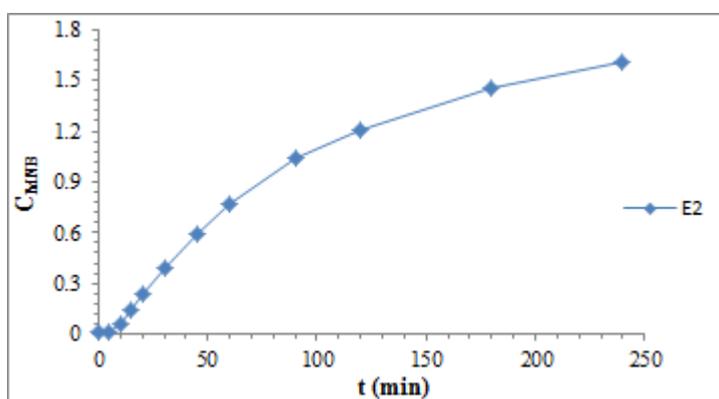


Figura 27 – Evolução da concentração do MNB para o ensaio E2, na presença de catalisador CI1.

4.1.2. Diagnóstico do sistema de amostragem

Nos ensaios em descontínuo, para garantir que as amostras recolhidas têm composições representativas da composição da mistura no interior do reator é efetuada uma purga no sistema de amostragem, antes da recolha das amostras. Neste caso o volume da purga deve ser suficiente para esvaziar por completo o sistema de amostragem, sendo a amostra recolhida posteriormente.

Assim, foi estimado o volume de líquido existente no sistema de amostragem. Considerou-se que o filtro era homogêneo no seu interior, uma vez que não é conhecida a espessura da parede deste. A porosidade do aço sinterizado varia entre os 25 a 40 % (Höganäs, 2013), tendo sido neste caso usado um valor de 30 %, obtendo-se um volume de líquido retirado do filtro de 1,30 mL. Por seu lado, o tubo tem um volume de 1 mL, sendo necessário assegurar um volume mínimo de purga de 2,30 mL antes da recolha da amostra.

Apresentação de discussão de resultados

Nos ensaios efetuados, por norma, antes da recolha de cada amostra, eram retirados cerca de 3 ml de purga. Todavia, suspeita-se que a quantidade de purga não fosse suficiente para assegurar uma lavagem completa do sistema de amostragem, o que poderia conduzir a retenção de líquido dentro deste sistema. Com o intuito de comprovar esta suspeita, e já no final do conjunto de testes realizados, diluiu-se, juntamente com o MNB inicial, uma quantidade conhecida de um composto inerte, metilciclohexano (MCH).

Na Figura 28 é apresentada a evolução temporal da concentração de MCH nesta experiência, usando o procedimento de recolha de amostras anterior. Nesta figura é visível que a concentração de MCH registada demora cerca de 100 min a estabilizar nas amostras recolhidas, apesar deste composto ter sido introduzido no reator com a alimentação de MNB, no início da experiência (variação da concentração em degrau). Esta experiência permite concluir que deverão existir atrasos significativos na estabilização das concentrações registadas com o sistema atual de amostragem, que poderão estar relacionados com a retenção de líquido ao longo do sistema tubo/filtro. Consequentemente, este é um aspeto que deverá ser investigado através da realização de ensaios posteriores.

No caso presente os perfis obtidos para os vários compostos resultantes da hidrogenação no MNB deverão ser interpretados com reserva, devendo ser cruzados com outra informação experimental disponível, como por exemplo os consumos de H_2 registados. Assim, a utilização destes dados para efeitos de determinações de dados cinéticos deverá ser efetuada com cuidado.

Em contrapartida para os ensaios realizados em regime contínuo, as amostras recolhidas têm composições idênticas da mistura no interior do reator, uma vez que o líquido é retirado de uma forma contínua do interior do reator.

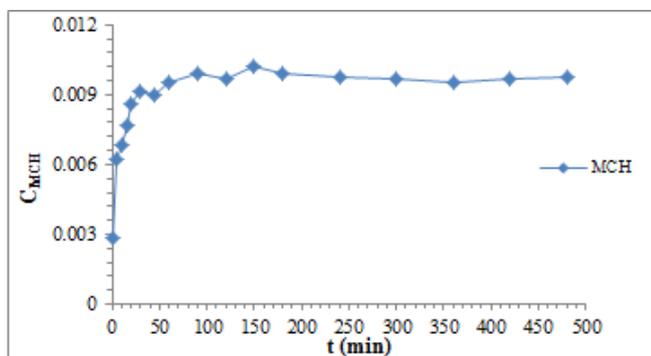


Figura 28 – Evolução da concentração do composto MCH.

4.2. Estudo da influência do carbonato de amónio em regime contínuo na presença de catalisador industrial

Inicialmente procedeu-se à realização de ensaios em contínuo, na presença de carbonato de amónio e catalisador industrial. Estes testes foram executados uma vez que, juntamente com o MNB que alimenta os reatores também se verifica a presença de carbonato de amónio. A decomposição deste composto (carbonato de amónio) vai formar CO_2 .

A solução aquosa de carbonato de amónio foi preparada a uma temperatura próxima dos 30°C , de modo a garantir a total solubilização do reagente e evitar a decomposição química deste. Esta solução foi misturada com uma solução de ANL e MNB, assegurando assim uma mistura homogénea.

Os ensaios (E12 a E16) foram realizados na presença da mesma amostra de catalisador retirado de CI1.

Na Tabela 4.1 estão resumidas as condições experimentais dos vários ensaios realizados. Os resultados obtidos, usando a solução aquosa de carbonato de amónio, são apresentados na Figura 29.

Tabela 4.1 – Condições experimentais dos ensaios E12 a E16.

Ensaio	Composição da Alimentação	Caudal (ml/min)	ANL Inicial (g)	Massa Catalisador (g)	Observações	Origem do catalisador
E12	94% ANL + 5% MNB + 1% água	Q_E	M_{ANL}	M_C	-	CI1
E13	94% ANL + 5% MNB + 1% água	Q_E	M_{ANL}	M_C	-	CI1
E14	94.5% ANL + 5% MNB + 0.5% carbonato amónio diluído em água	Q_E	M_{ANL}	M_C	0.5 g de carbonato de amónio foram diluídos em 10 g de água.	CI1
E15	94% ANL + 5% MNB + 1% carbonato amónio diluído em água	Q_E	M_{ANL}	M_C	1 g de carbonato de amónio foram diluídos em 20 g de água.	CI1
E16	95% ANL + 5% MNB	Q_E	M_{ANL}	M_C	-	CI1

Antes da análise do potencial impacto da presença do CO_2 , foi calculada a pressão parcial deste composto no interior do reator, que ocorrerá no final do período de 8 horas de reação. Sabe-se que a solubilidade do CO_2 em fase líquida é muito baixa, diminuindo também significativamente com o aumento da temperatura. Assim considera-se que à temperatura e pressão de operação, todo o CO_2 libertado está presente na fase gasosa.

Apresentação de discussão de resultados

A presença do CO_2 na fase gasosa tem como principal efeito a diminuição da pressão parcial de H_2 no reator, uma vez que é controlada a pressão total. De acordo com os cálculos efetuados para os ensaios E14 e E15 (Anexo B), a pressão parcial de CO_2 atinge um máximo de 3% da P_{ref} , enquanto no ensaio E15 a pressão parcial deste composto atinge um máximo de 6% da P_{ref} .

Os perfis de concentrações obtidos neste conjunto de ensaios são apresentados na Figura 29. Deste conjunto de gráficos é notório que o ensaio E12 é aquele no qual a velocidade de reação é mais lenta, em comparação aos restantes. Tal facto poderá ser explicado pela possível desativação do catalisador desde a recolha até ao início deste ensaio. Outro aspeto importante nestes perfis é a quantidade de MNB não convertida, demonstrando assim a escassez de centros ativos do catalisador. Uma forma de contornar esta situação seria a diminuição do caudal (Q_E), aumentando assim o tempo de residência do MNB no interior do reator.

De uma forma geral, comparando os ensaios realizados com carbonato de amónio (E14 e E15) com os dois ensaios de referência (E13 e E16), não se observa uma diferença significativa de modo a ser possível afirmar que a presença de CO_2 exerça uma direta na conversão de MNB em ANL. Contudo, é de salientar que no final de cada ensaio foi efetuada a purga da atmosfera gasosa, removendo todo o CO_2 formado na decomposição química do carbonato de amónio ao longo das oito horas de reação. Caso esta purga não fosse realizada e a duração do ensaio fosse mais extensa (por exemplo, quarenta e oito horas), a acumulação de CO_2 no interior do reator iria provocar um maior aumento gradual da sua pressão parcial e conseqüente diminuição da pressão parcial do hidrogénio. Como resultado a velocidade de conversão de MNB em ANL poderia diminuir significativamente, ou no pior dos casos não ocorreria qualquer tipo de conversão.

Apresentação e discussão de resultados

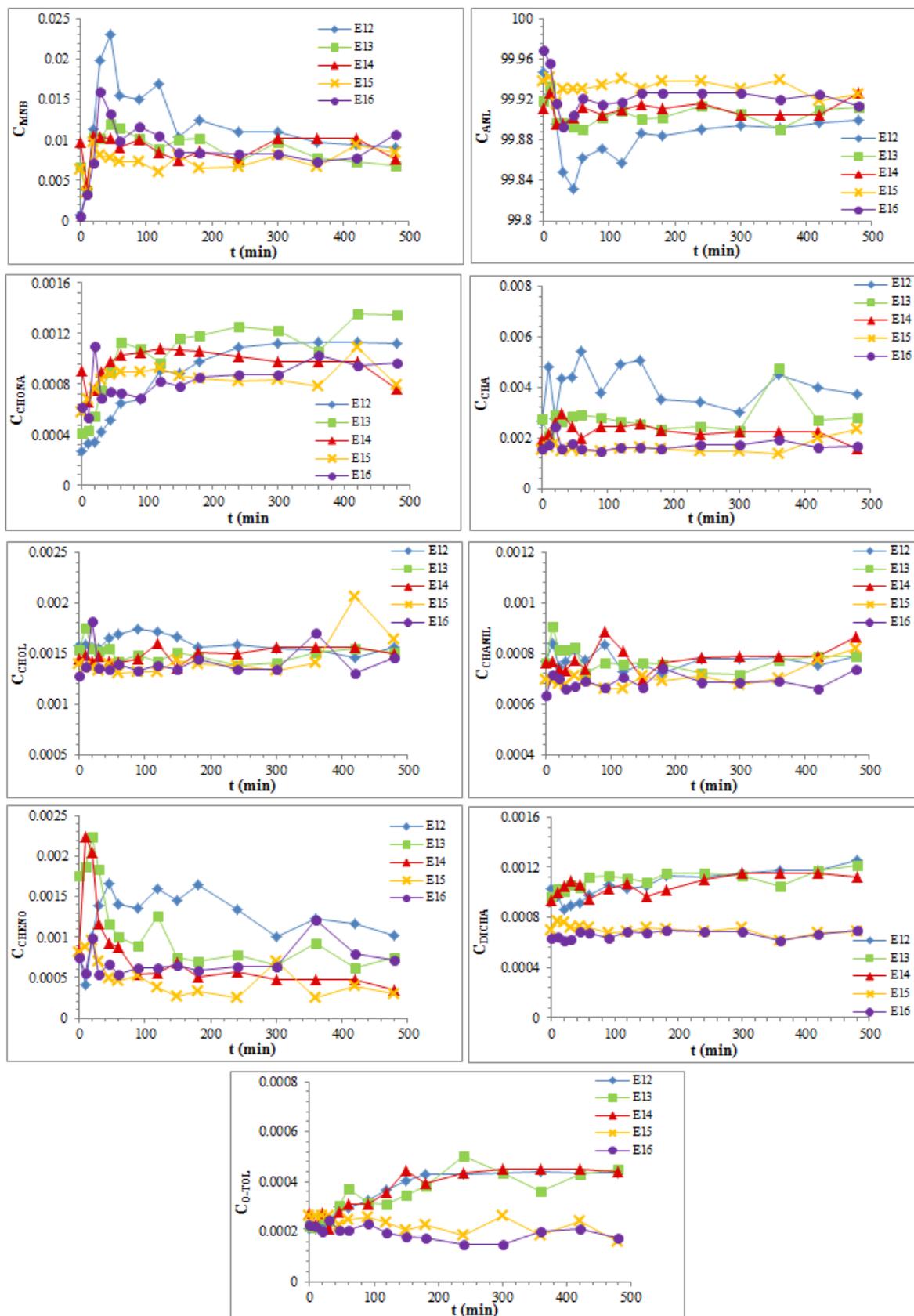


Figura 29 – Evolução da concentração para cada composto do ensaio E12 até E16.

4.3. Estudo da influência do CO e CO₂ em regime descontínuo na presença de catalisador industrial

Após o estudo do efeito do carbonato de amónio na reação de hidrogenação de MNB, procedeu-se à realização de ensaios em regime descontínuo, com recurso a garrafas de H₂ contaminado quer com CO quer CO₂, na presença de dois catalisadores industriais de diferentes reatores (CI1 e CI2). A recolha destes catalisadores foi realizada no mesmo intervalo de tempo, seguindo o procedimento descrito anteriormente. A quantidade de MNB presente nos diversos ensaios, foi mantida constante, ou seja, foi usada uma mistura inicial composta por MNB (10% w/w) diluído em ANL.

Os ensaios (E19 a E22) foram realizados na presença da mesma amostra de catalisador retirado de CI1. Na Tabela 4.2 são apresentadas as condições experimentais de execução dos ensaios realizados para testar o eventual efeito da presença de CO.

Tabela 4.2 – Condições experimentais dos ensaios E19 a E22.

Ensaio	Fase Gasosa	ANL Inicial (kg)	Massa Catalisador (g)	Origem do catalisador
E19	H ₂ ^{α1}	0.98 M _{ANL}	0.99 M _C	CI1
E20	H ₂ + 5ppm CO	0.95 M _{ANL}	0.99 M _C	CI1
E21	H ₂ + 50ppm CO	0.92 M _{ANL}	0.99 M _C	CI1
E22	H ₂ ^{α1}	0.97 M _{ANL}	0.99 M _C	CI1

Os correspondentes perfis de concentração dos compostos intervenientes na hidrogenação de MNB, são apresentados na Figura 30.

Apresentação e discussão de resultados

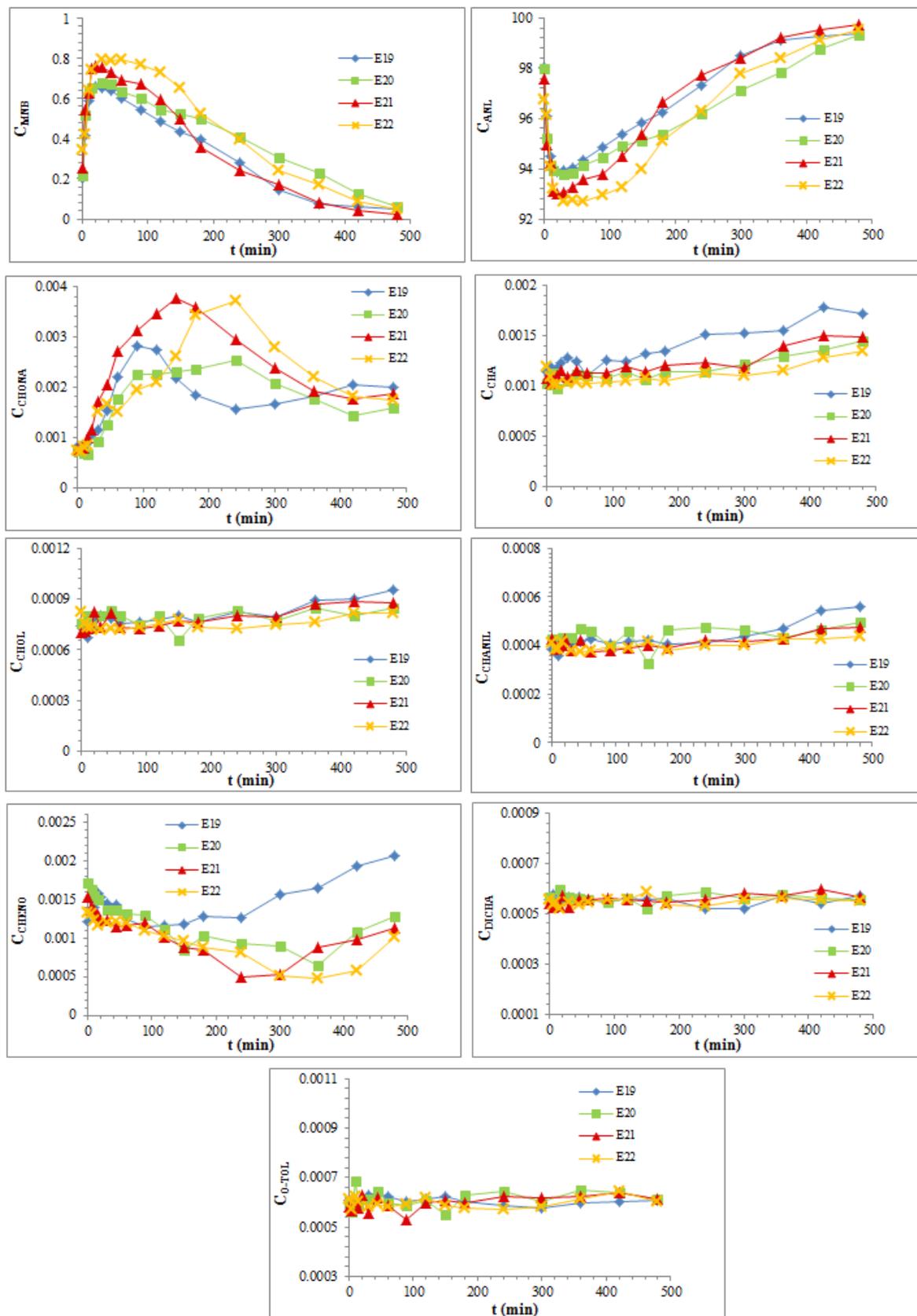


Figura 30 – Evolução da concentração para cada composto do ensaio E19 a E22.

Apresentação de discussão de resultados

Confrontando os resultados dos diversos ensaios com o mecanismo proposto para a formação de secundários (Figura 17) verifica-se uma concordância geral entre estes. A ANL só começa a ser formada quando o MNB começa a ser hidrogenado. Após esta formação, nota-se um ligeiro aumento dos compostos CHA e CHANIL, confirmando assim a relação entre a ANL e a formação destes compostos, como é indicado no mecanismo. A concentração de DICHA, tal como já foi referido anteriormente, permanece relativamente constante ao longo do tempo. Em relação ao CHENO e à CHONA, existem várias hipóteses para a formação de ambos, considerando a existência de um equilíbrio químico entre ambos:

i) a formação de CHONA pode ter origem na presença inicial do MNB.

ii) a formação de CHENO e água (originada durante a hidrogenação do MNB) conduz a um deslocamento do equilíbrio químico CHONA/CHENO, no sentido da formação de CHONA.

Nos perfis representados dos vários compostos é observável uma concordância significativa entre os diversos ensaios realizados, o que leva a crer que nas quantidades testadas (5 e 50 ppm) o CO não causa um efeito negativo significativo na reação principal nem nas secundárias. Todavia, para comprovar esta ausência de inibição, a análise do gráfico de consumo de H₂ e variação de temperatura é fulcral, Figura 31 a).

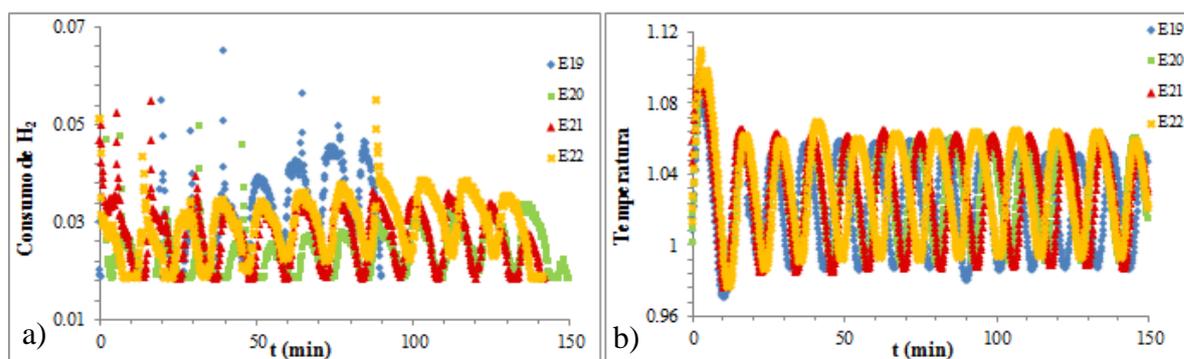


Figura 31 – a) Consumo de hidrogénio (0 min - 150 min) do ensaio E19 a E22; b) Evolução da temperatura (0 min - 150 min) do ensaio E19 a E22.

Na Figura 31 a) ao longo do tempo, verifica-se que o hidrogénio deixa de ser consumido no ensaio E19 aos 90 min, enquanto nos restantes ensaios (E20, E21 e E22) o consumo termina por volta dos 140/150 min. O aumento de consumo nestes três últimos ensaios em relação ao ensaio E19, demonstra alguma desativação do catalisador em função do seu tempo de utilização, tal como foi constatado no segundo capítulo. Contudo, em todos os ensaios verificou-se que o consumo real de H₂ foi superior ao consumo teórico. Isto indica que todo o MNB, inicialmente inserido no reator, foi convertido em ANL (Anexo C).

Apresentação e discussão de resultados

O término do consumo de H_2 indica que todo o MNB enviado inicialmente para o reator foi hidrogenado. Com isto, é visível a discrepância em relação aos perfis de MNB observados na Figura 30, visto que ao fim de 480 min, na amostra recolhida, o MNB ainda está presente na mistura reacional. Estes resultados poderão indicar a acumulação de líquido no sistema de amostragem, alterando assim as concentrações dos diversos compostos em cada amostra recolhida.

Na Figura 31 b), referente à temperatura, é possível observar uma oscilação ao longo do tempo. Esta oscilação é provocada pelo sistema de controlo da manta de aquecimento, funcionado em modo *on-off*. No início da reação verifica-se um aumento de temperatura, devido ao facto da reação de hidrogenação ser extremamente exotérmica. Esse aumento é colmatado com um incremento no caudal de arrefecimento, diminuindo assim a temperatura no interior do reator para a temperatura desejada.

Pela análise dos dados anteriores é possível afirmar que o CO não tem um efeito significativo na hidrogenação do MNB, nas quantidades utilizadas. No entanto, estes ensaios foram também realizados com catalisador fresco (CF1 e CF2), para averiguar se o défice de atividade do catalisador industrial encobre algum tipo de efeito causado com a presença de CO.

Procedeu-se também à realização de testes em regime descontínuo na presença de CO_2 , fazendo uso do mesmo catalisador utilizado nas reações com CO. Optou-se por esta metodologia uma vez que o catalisador já se encontrava estável, sendo assim possível obter uma melhor repetibilidade dos ensaios, caso o CO_2 não apresente um efeito inibidor. Na Tabela 4.3 estão resumidas as condições dos ensaios realizados nesta situação. A evolução da concentração para cada um dos compostos encontra-se representada na Figura 32.

Tabela 4.3 – Condições experimentais dos ensaios E22 a E25.

Ensaio	Fase Gasosa	ANL Inicial (kg)	Massa Catalisador (g)	Origem do catalisador
E22	$H_2^{\alpha 1}$	0.97 M_{ANL}	0.99 M_C	CI1
E23	$H_2 + 5\text{ppm } CO_2$	0.97 M_{ANL}	0.99 M_C	CI1
E24	$H_2 + 50\text{ppm } CO_2$	0.97 M_{ANL}	0.99 M_C	CI1
E25	$H_2^{\alpha 1}$	0.92 M_{ANL}	0.99 M_C	CI1

Apresentação de discussão de resultados

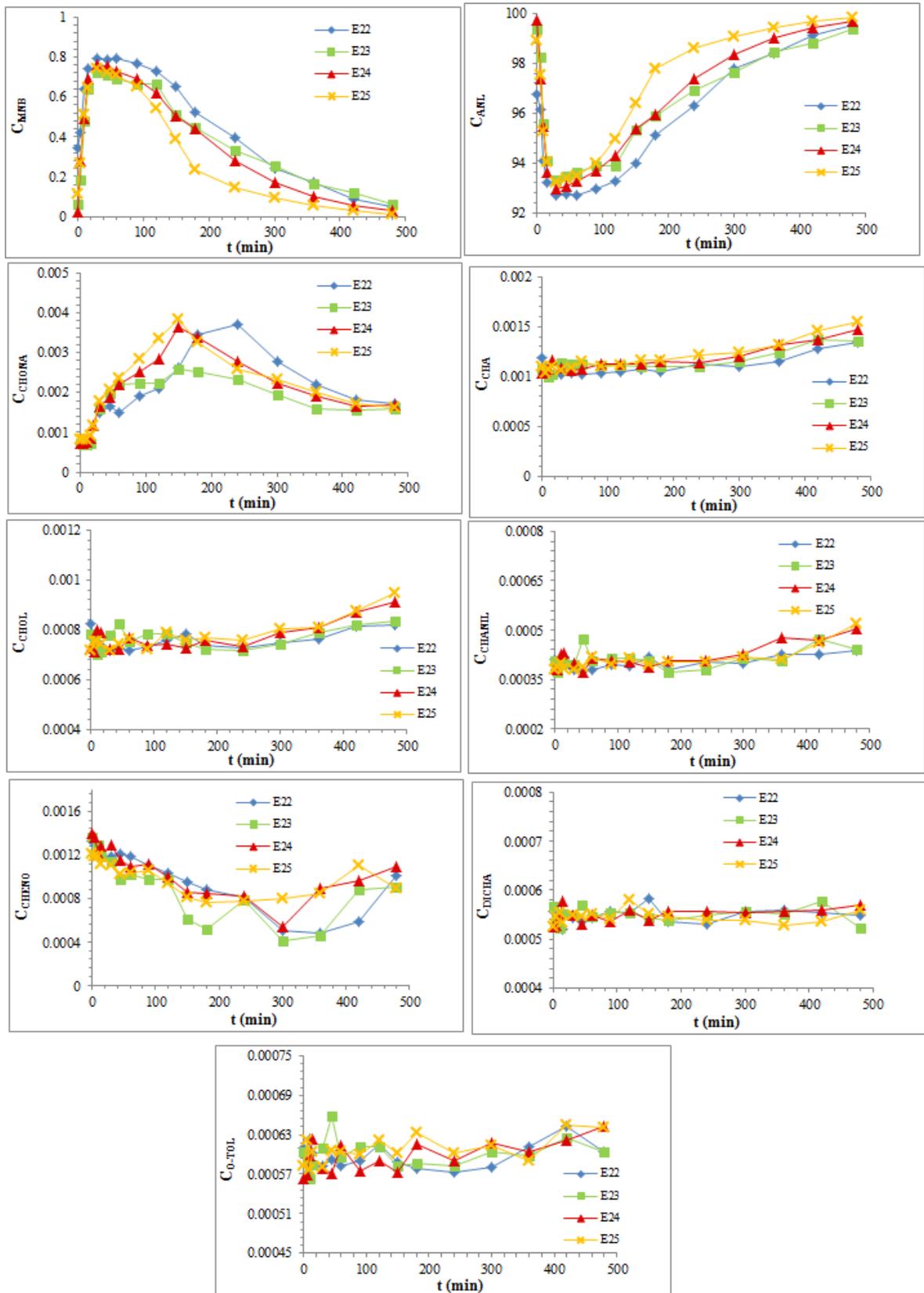


Figura 32 – Evolução da concentração para cada composto do ensaio E22 a E25.

Apresentação e discussão de resultados

Na Figura 32 estão representados os perfis dos compostos presentes na formação de ANL. Estes perfis são bastante semelhantes aos perfis obtidos nos ensaios realizados com CO. Como a evolução dos diversos perfis na Figura 30 coincide com os da Figura 32, a explicação para a formação dos produtos secundários que foi elaborada aquando do estudo da influência do CO é também válida para formação dos produtos secundários na presença de CO₂.

Analisando o gráfico do consumo de H₂, (Figura 33 a), confirma-se que o consumo dos quatro ensaios é semelhante (Anexo C). De notar que os picos de consumo visualizados, p. ex. no ensaio E25 aos 40 e 120 min acontecem devido à purga efetuada. Caso o CO₂ prejudicasse a reação principal, não permitindo a hidrogenação do MNB, o consumo de H₂^{real} iria ser substancialmente menor do que o H₂^{teórico}, o que não se verifica em nenhum dos casos.

Em relação à temperatura (Figura 33 b), tal como nos ensaios com CO, nota-se um aumento inicial e de seguida uma oscilação (entre 0.98 e 1.06) provocada pelo sistema de aquecimento/arrefecimento.

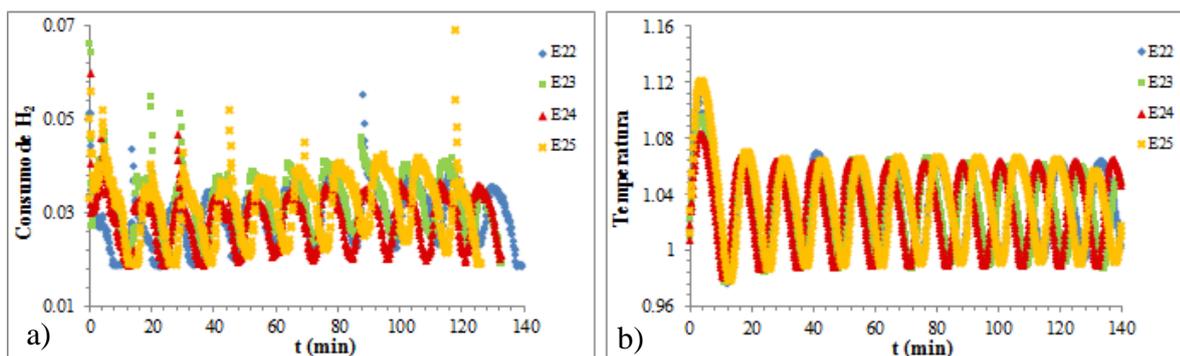


Figura 33 – a) Consumo de hidrogénio (0 min - 140 min) do ensaio E22 a E25; b) Evolução da temperatura (0 min - 140 min) do ensaio E22 a E25.

Com estes dados, e com o conhecimento dos resultados obtidos no carbonato de amónio, poder-se-á concluir que a presença de CO₂ na atmosfera gasosa não tem influência significativa nas reações, principal e secundárias, tal como se sucedia na decomposição do carbonato de amónio.

De modo a confirmar os resultados alcançados, efetuou-se uma série de ensaios com um catalisador industrial distinto (CI3). Na Tabela 4.4 são resumidas as condições operatórias dos diversos ensaios.

Apresentação de discussão de resultados

Tabela 4.4 – Condições experimentais dos ensaios E28, E29, E30 e E31.

Ensaio	Fase Gasosa	ANL Inicial (kg)	Massa Catalisador (g)	Origem do catalisador
E28	H ₂	0.90 M _{ANL}	M _C	CI3
E29	H ₂ + 50ppm CO	0.90 M _{ANL}	M _C	CI3
E30	H ₂ + 50ppm CO ₂	0.93 M _{ANL}	M _C	CI3
E31	H _{2o2}	0.90 M _{ANL}	M _C	CI3

Os resultados obtidos, com este novo catalisador, apresentam elevada semelhança com os perfis dos compostos obtidos com o catalisador CI1. Esta concordância verificou-se tanto nos ensaios efetuados com o CO como com o CO₂. A evolução da concentração dos diversos compostos e a figura que diz respeito à temperatura podem ser consultas em anexo (ensaios E28 a E31, no Anexo D).

Contudo existem algumas observações neste grupo de ensaios que é importante salientar. Pela observação da Figura 34, é possível verificar que o consumo de H₂ termina entre os dez e treze minutos nos ensaios efetuados. Porém, este término prematuro do consumo de H₂ é explicável, embora com algumas incertezas. O catalisador apresenta sinais de baixa atividade, indicado pela conversão bastante lenta de MNB em ANL (Figura 35), levando à diminuição do consumo de H₂. Deste modo pensa-se que o hidrogénio é enviado por pulsos para o interior do reator, e como o registo do caudalímetro só é efetuado de dez em dez segundos, existe a possibilidade de ambos não se encontrarem em sintonia. Outra das possibilidades relaciona-se com a calibração do caudalímetro, em que este pode não registar valores na gama de consumo de H₂ observada na 2ª parte da figura (entre 0 e 0,018).

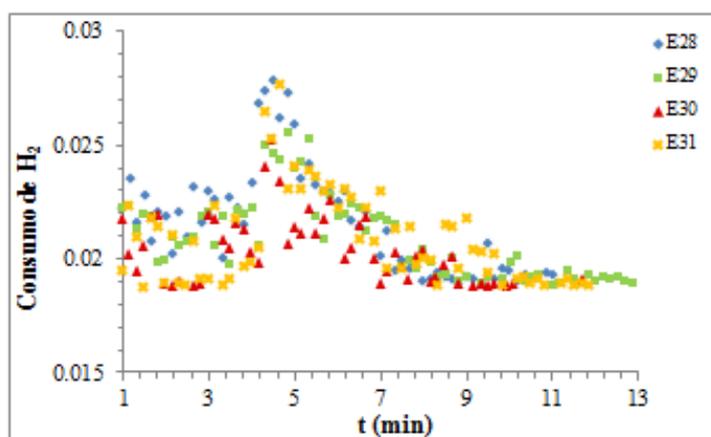


Figura 34 – Consumo de hidrogénio (0 min - 13 min) do ensaio E28 a E31.

Apresentação e discussão de resultados

Os perfis da concentração de MNB apresentados na Figura 35 indicam uma diminuição linear da concentração deste composto, indicativa de que a velocidade da reação principal é aproximadamente constante. Este comportamento é compatível com uma cinética descrita por modelos do tipo *Langmuir-Hinshelwood*, com forte adsorção do MNB.

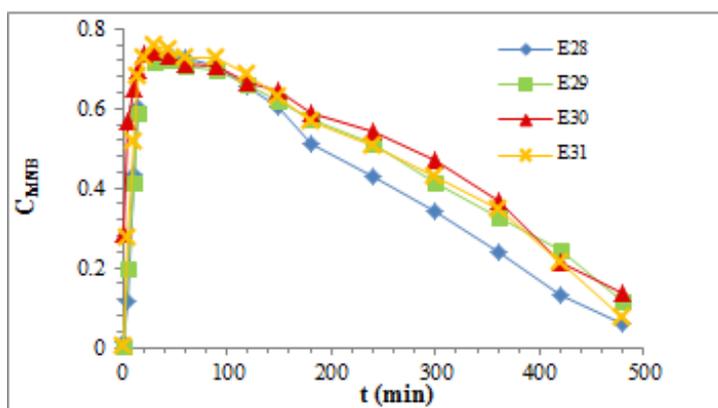


Figura 35 – Evolução da concentração do MNB.

4.4. Estudo da influência do CO e CO₂ em regime descontínuo na presença de catalisador fresco

Uma vez que o catalisador industrial usado não demonstra uma atividade catalítica apreciável nos ensaios anteriores, tanto para o CO como para o CO₂, procedeu-se à realização de ensaios utilizando catalisador fresco, de modo a obter uma confirmação adicional dos resultados anteriores.

Nestes ensaios utilizaram-se dois tipos de catalisadores frescos (CF1 e CF2) com diferentes características. Mais uma vez, a quantidade de MNB inicial corresponde a 10% (w/w) da massa de ANL inicialmente presente no reator.

Nestes ensaios, realizados em descontínuo, verificaram-se picos na temperatura do reator num período inicial (0 – 10 min), o que dificultaria a análise cinética destes resultados. Na Tabela 4.5 estão resumidas as condições dos ensaios realizados na presença do catalisador fresco CF2. A variação do consumo de H₂ e os perfis da temperatura podem ser observados na Figura 36.

Apresentação de discussão de resultados

Tabela 4.5 – Condições experimentais dos ensaios E37 a E41.

Ensaio	Tipo Ensaio	Fase Gasosa	ANL Inicial (kg)	Massa Catalisador (g)	Origem do catalisador
E37	Descontínuo	H ₂ ^{α1}	0.88 M _{ANL}	0.14 M _C	CF2
E38	Descontínuo	H ₂ ^{α2}	0.88 M _{ANL}	0.14 M _C	CF2
E39	Descontínuo	H ₂ + 50ppm CO ₂	0.88 M _{ANL}	0.14 M _C	CF2
E40	Descontínuo	H ₂ + 50ppm CO	0.88 M _{ANL}	0.14 M _C	CF2
E41	Descontínuo	H ₂ ^{α1}	0.90 M _{ANL}	0.14 M _C	CF2

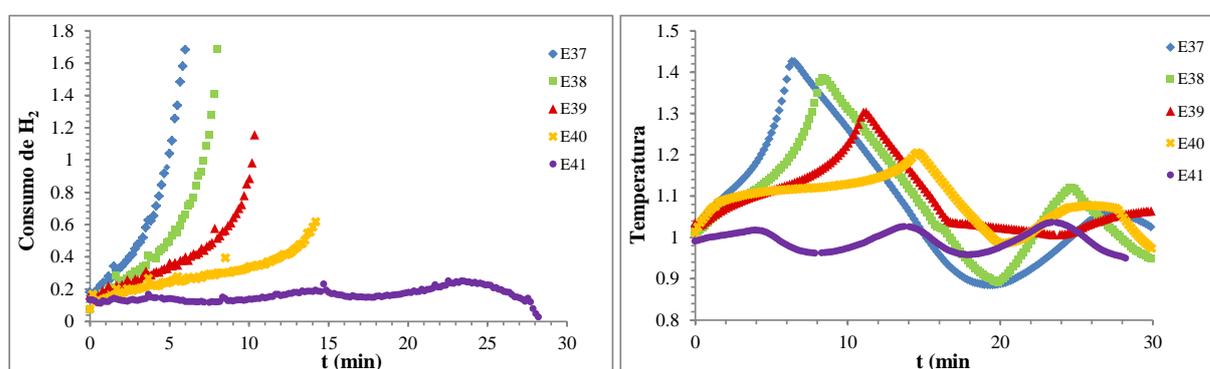


Figura 36 – a) Consumo de hidrogénio (0 min - 30 min) nos ensaios E37 a E41; b) Evolução da temperatura (0 min - 30 min) nos ensaios E37 a E41.

Na Figura 36 a) é notório que a conversão do MNB em ANL vai sendo mais lenta com o decorrer do tempo de utilização do catalisador, indicando assim que este está a ser submetido a um processo de passivação.

Na Figura 37 observa-se que a quantidade de produtos secundários formados diminui substancialmente do ensaio E37 para o ensaio E41, o que esta de acordo com os estudos realizados anteriormente (Relvas, 2008). Estes ensaios indicam que a seletividade do catalisador aumenta conforme o seu estado de passivação aumenta, tornando-se este mais seletivo para a formação de ANL e consequentemente menos seletivo para os produtos secundários.

Apresentação e discussão de resultados

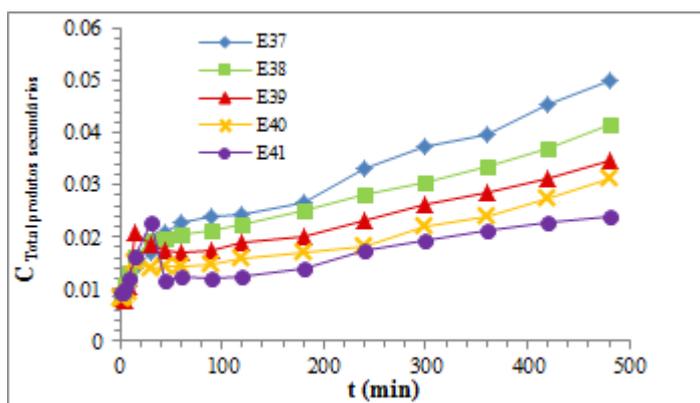


Figura 37 – Evolução da concentração total de produtos secundários do ensaio E37 a E41.

4.5. Estudo da influência do CO e CO₂ em regime contínuo na presença de catalisador fresco

No final dos ensaios com catalisadores frescos (CF1 e CF2) foram realizados ainda dois ensaios em contínuo para cada catalisador. Para cada ensaio, até aos 240 min, o reator foi alimentado com H₂^{α1}, tendo a alimentação sido trocada por H₂ contaminado a partir deste momento.

Na Tabela 4.6 estão descritas as composições das diferentes fases gasosas usadas em cada ensaio, bem como as restantes condições de operação. Na Figura 39 são apresentados os resultados experimentais obtidos para o estudo da influência de CO e CO₂, em regime contínuo.

Tabela 4.6 – Condições experimentais dos ensaios E42, E43, E51 e E52.

Ensaio	Composição da Alimentação	Fase Gasosa	Caudal (ml/min)	ANL Inicial (kg)	Massa Catalisador (g)	Origem do catalisador
E42	95% ANL + 5% MNB	H ₂ ^{α1} (0 - 240 min.) H ₂ + 50ppm CO (240 - 480 min.)	Q _E	0,90 M _{ANL}	0,14 M _C	CF2
E43	95% ANL + 5% MNB	H ₂ ^{α1} (0 - 240 min.) H ₂ + 50ppm CO ₂ (240 - 480 min.)	Q _E	0,90 M _{ANL}	0,14 M _C	CF2
E51	95% ANL + 5% MNB	H ₂ ^{α1} (0 - 240 min.) H ₂ + 50ppm CO ₂ (240 - 480 min.)	Q _E	0,90 M _{ANL}	0,14 M _C	CF1
E52	95% ANL + 5% MNB	H ₂ ^{α1} (0 - 240 min.) H ₂ + 50ppm CO (240 - 480 min.)	Q _E	0,90 M _{ANL}	0,14 M _C	CF1

Apresentação de discussão de resultados

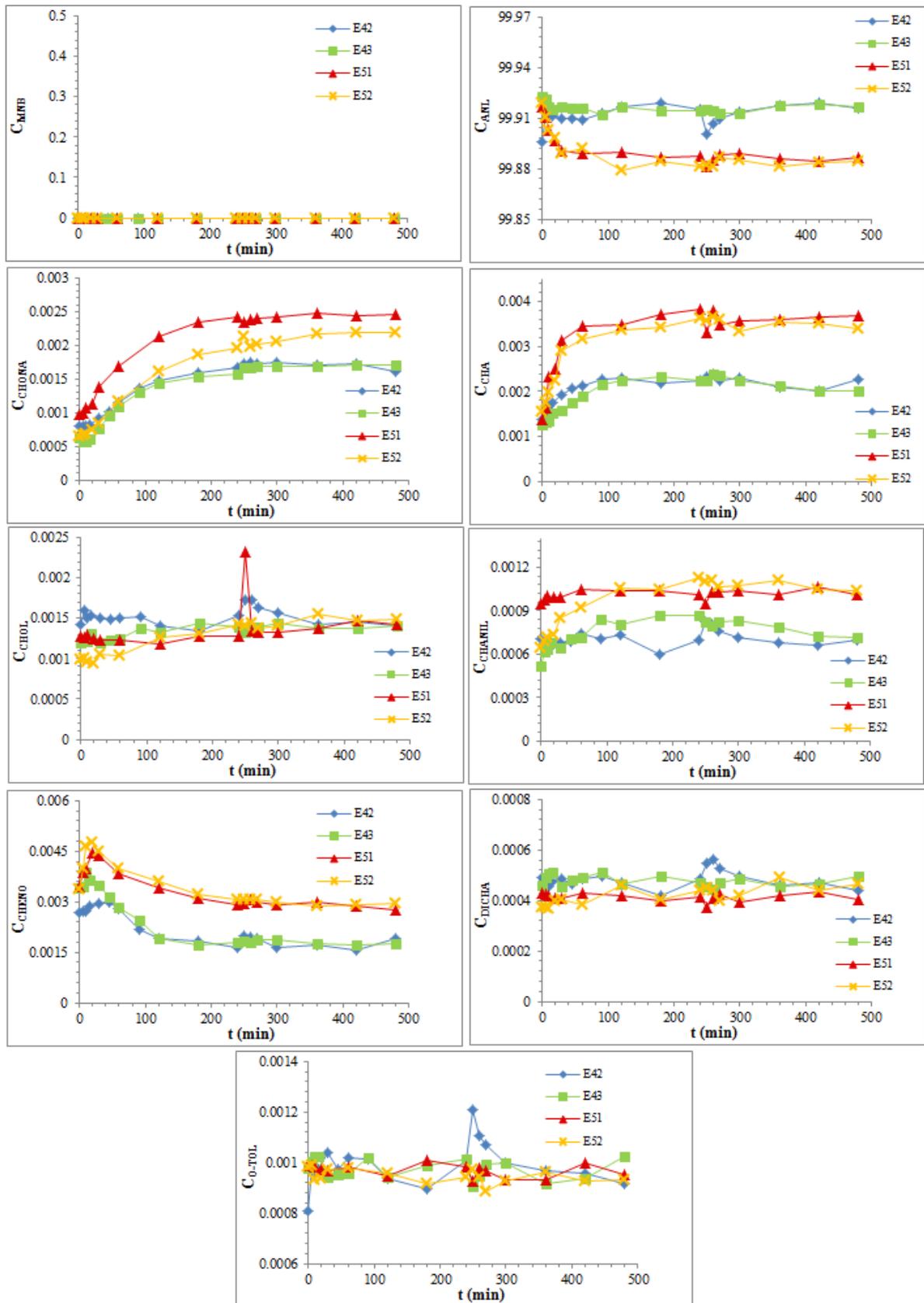


Figura 38 – Evolução da concentração para cada composto dos ensaios E42, E43, E51 e E52.

Apresentação e discussão de resultados

Os diversos perfis apresentados na Figura 38 poderão ser estudados de uma forma quantitativa, uma vez que os potenciais problemas de acumulação de líquido na sistema de amostragem não serão significativos neste caso, dado que o líquido está a ser retirado de forma contínua do interior do reator. É importante realçar que nos diversos perfis, exceto o do MNB, acontece uma perturbação aos 240 min. Essa é provocada pelo corte do H_2 que alimenta o reator, de modo a efetuar a troca das garrafas de gás.

A análise desta, Figura 38, permite observar que todo o MNB que entra no reator é convertido instantaneamente em ANL, demonstrando assim que o catalisador ainda está bastante ativo. Comparando os dois conjuntos de ensaios (E42 e E43; E51 e E52), no primeiro a formação de produtos secundários é menor, uma vez que com o catalisador presente no conjunto de ensaios E42 e E43 teve mais tempo de utilização do que no segundo (E51 e E52). A elevada utilização do catalisador levou a uma estabilização do mesmo, assim como uma maior seletividade em relação à ANL, reduzindo a quantidade de produtos secundários formados.

Em ambos os conjuntos de ensaios é visível que inicialmente a quantidade de ANL diminui ligeiramente e mantém-se estável após 100 min. Isto deve-se ao facto de praticamente toda a ANL, que é formada a partir da conversão do MNB, ser também hidrogenada, havendo assim a formação de produtos secundários como CHA, CHANIL e DICHA. A reação entre o CHENO e a água conduz à formação de CHONA, que por sua vez, será hidrogenada para formar CHOL.

Nos resultados referentes ao consumo de hidrogénio, Figura 39 a), estão representados os consumos entre os 200 e 300 minutos. Tal como na Figura 38, não se observam diferenças significativas causadas pela troca da garrafa de hidrogénio ($\alpha 1$) com hidrogénio contaminado com CO e CO_2 .

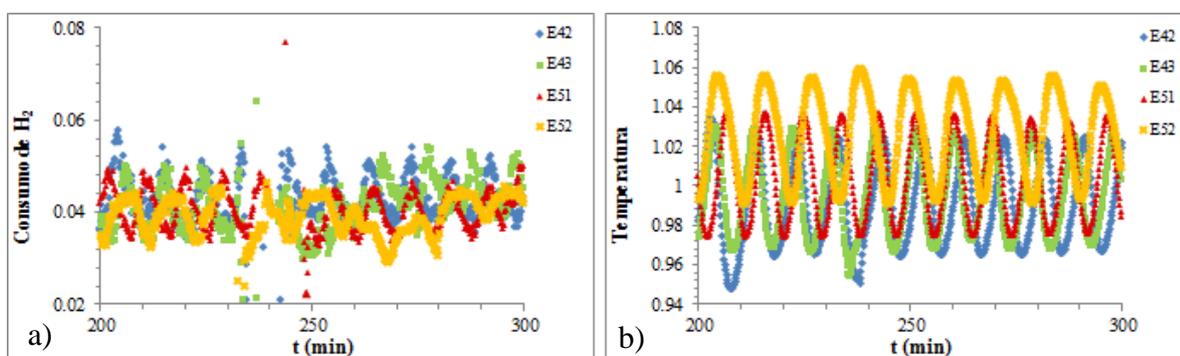


Figura 39 – a) Consumo de hidrogénio (200 min - 300 min) do ensaio E42, E43, E51 e E52; b) Evolução da temperatura (200 min - 300 min) do ensaio E42, E43, E51 e E52.

Uma vez mais estes resultados vêm confirmar que ambas as impurezas nas quantidades testadas (5 e 50 ppm), não têm influência significativa na conversão observada de MNB em ANL, bem como na quantidade de compostos secundários formados. Isto é facilmente observável, na medida em que os diversos compostos não sofrem alterações nos seus perfis, aquando da troca das garrafas de H₂ sem contaminações para as garrafas contaminadas.

Deste modo, o hidrogénio utilizado no processo de produção de ANL poderá conter contaminações nas gamas estudadas anteriormente, sem que a conversão de MNB em ANL seja afetada. De notar que o estudo do efeito para ambas as contaminações (CO e CO₂) foi realizado em separado, não sendo conhecido qual será o efeito caso a mesma garrafa de hidrogénio contenha 50 ppm de CO e 50 ppm de CO₂. Deve, no entanto, ainda ter sido em consideração o potencial efeito resultante da acumulação de compostos gasosos inertes na atmosfera gasosa no interior dos reatores descritos na secção 1.1, sobretudo em reatores que operam em regime contínuo.

4.6. Estudo da influência do cloro em regime contínuo na presença de catalisador industrial

Por sugestão da CUF-QI, foram executados diversos ensaios com distintas quantidades de cloro, de forma a poder dissipar algumas dúvidas sobre a influência deste na conversão de MNB em ANL. Na Tabela 4.7 são detalhadas as diferentes composições da alimentação para cada ensaio, bem como as restantes condições operacionais estudadas.

Foram executados diferentes procedimentos nos diversos ensaios realizados. Nos primeiros ensaios (E4 e E5) a água clorada (concentração de cloro = 1,4 g/L) foi inserida na alimentação aos 240 min. Nos restantes ensaios, a água clorada foi inserida na alimentação antes do início da reação. As informações relativas às quantidades de cloro presente em cada ensaio encontram-se em anexo (Anexo E).

Para os ensaios E10 e E11 utilizou-se uma nova amostra de catalisador (CI1N) proveniente da mesma recolha do catalisador utilizado nos restantes ensaios (E4, E5 e E9). No entanto, esta amostra esteve uma semana em contacto com ANL e cloro. A finalidade da utilização destes procedimentos será explicada posteriormente.

Na Figura 40 são representados os diversos perfis obtidos nos ensaios realizados na presença de cloro.

Apresentação e discussão de resultados

Tabela 4.7 – Condições experimentais dos ensaios E4, E5, E9, E10 e E11.

Ensaio	Composição da Alimentação	Caudal (ml/min)	ANL Inicial (g)	Massa Catalisador (g)	Observações	Origem do catalisador
E4	95% ANL + 5% MNB	Q_E	M_{ANL}	$0.99 M_C$	Adição de 20 ml de água clorada (2% alimentação) aos 240 minutos	CI1
E5	95% ANL + 5% MNB	Q_E	M_{ANL}	$0.99 M_C$	Adição de 50 ml de água clorada (4% alimentação) aos 240 minutos	CI1
E9	93% ANL + 5% MNB + 2% Água Clorada	Q_E	$0.95 M_{ANL}$	$0.99 M_C$	-	CI1
E10	92% ANL + 5% MNB + 3% Água Clorada	Q_E	$0.85 M_{ANL}$	$1.05 M_C$	-	CI1N
E11	90% ANL + 5% MNB + 5% Água Clorada	Q_E	$0.85 M_{ANL}$	$1.05 M_C$	-	CI1N

Efetuada uma análise detalhada aos diferentes perfis da Figura 40, verifica-se que tal como sucedeu nos ensaios em contínuo no carbonato de amónio, o MNB não foi totalmente convertido ao longo da reação. De modo a contornar esta situação seria, mais uma vez, proposta a diminuição do caudal de entrada (Q_E) para que o tempo de residência do MNB aumentasse.

Nos ensaios E4 e E5, a água clorada foi inserida na alimentação após a estabilização do sistema, com o intuito de averiguar se a quantidade de cloro inserida teria alguma influência na reação principal e nas reações secundárias. O que se conclui, em primeira instância, é que as quantidades utilizadas não apresentam uma influência significativa.

Analisando, em simultâneo, os três primeiros ensaios (E4, E5 e E9), verifica-se uma diminuição da velocidade da reação, levando a crer que a presença de cloro no reator possui uma influência negativa na hidrogenação do MNB. Outra das hipóteses a ser considerada será a possível diminuição de atividade do catalisador, com uma conversão de MNB cada vez mais lenta.

Deste modo, e para dissipar as dúvidas, colocou-se durante uma semana, a massa de catalisador necessária para realizar um novo conjunto de ensaios (CI1N), num recipiente que continha água clorada e ANL. Para estes novos ensaios também se aumentou a concentração de cloro na alimentação (Anexo E).

Apresentação de discussão de resultados

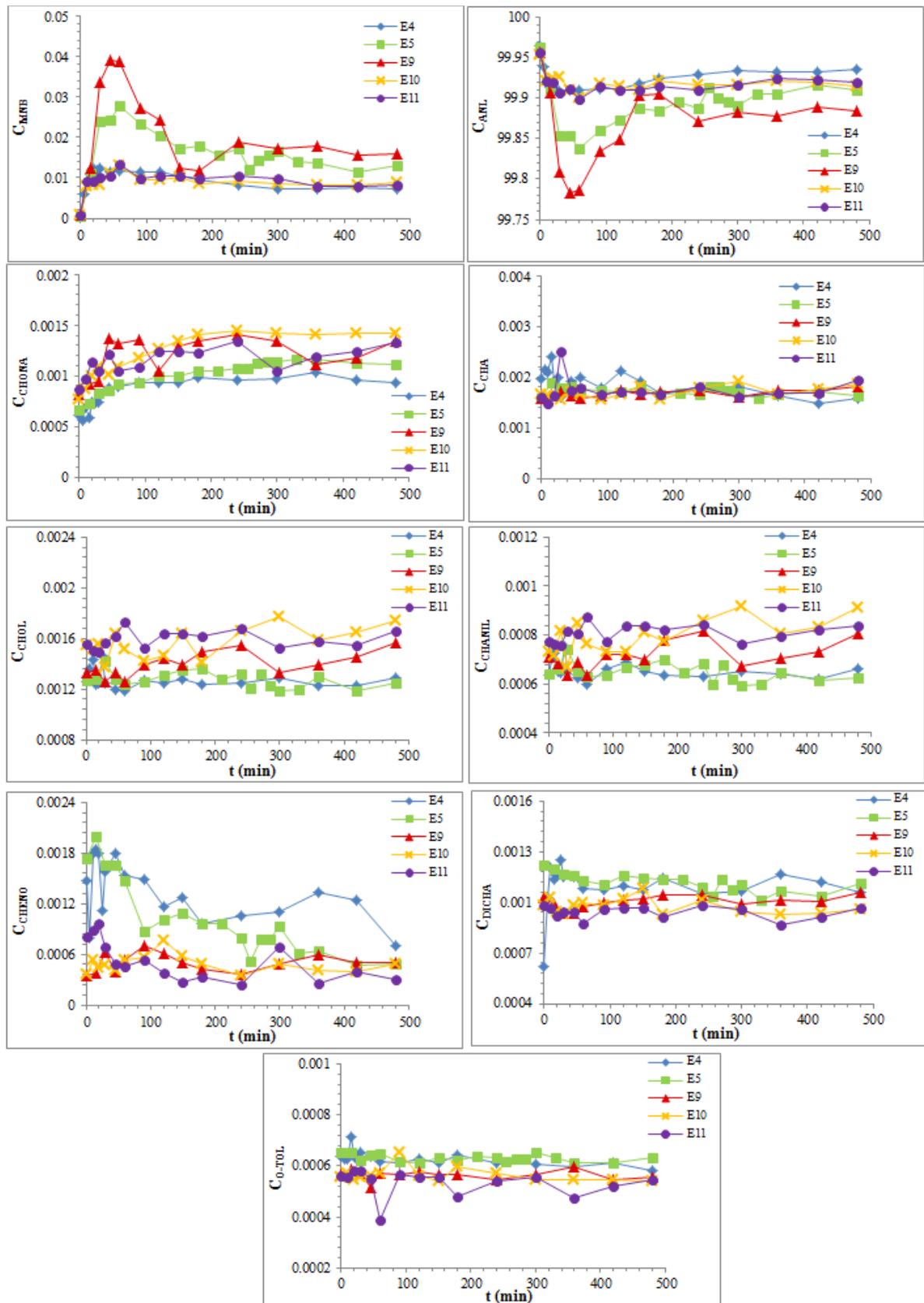


Figura 40 – Evolução da concentração para cada composto do ensaio E4, E5, E9, E10 e E11.

Apresentação e discussão de resultados

Comparando os novos ensaios (E10 e E11) com os anteriores (E4, E5, E9), conclui-se que a diminuição da velocidade de reação se deve a um decréscimo de atividade, por parte do catalisador e não devido à presença de cloro, uma vez que os perfis dos ensaios E10 e E11 (relativos ao MNB) são idênticos ao do E4.

É de salientar que com um aumento de água na alimentação, se verifica um aumento da quantidade de CHONA e uma diminuição de CHENO. Isto deve-se à reação entre CHENO e água em que o equilíbrio químico CHONA/CHENO se dá no sentido da formação da CHONA.

Em suma, a presença de cloro nas quantidades utilizadas, não apresenta um efeito significativo, tanto na reação principal como nas secundárias. Todavia, devido aos resultados obtidos para o ensaio E4, E5 e E9 é aconselhável a realização de estudos complementares com este contaminante, usando cloro na faz gasosa juntamente com o H₂.

5. CONCLUSÃO

A caracterização química e física do catalisador industrial permitiu constatar que ao longo do seu tempo de utilização e nas condições operatórias aplicadas, este sofre profundas alterações a nível físico e químico. As alterações mais significativas que foram observadas estão relacionadas com a diminuição da área BET, a perda do suporte (SiO_2) e a formação de espécies cataliticamente inativas revelada por análise de raios-X, bem como o aparecimento de uma morfologia de partículas pouco porosas e de estrutura regular demonstrada na análise de microscopia eletrónica de varrimento (MEV). Estes resultados revelam a importância da adição de catalisador fresco aos reatores industriais, para substituição do catalisador degradado.

O efeito dos contaminantes CO_2 e CO mostrou não ser significativamente prejudicial tanto na reação principal como nas secundárias, uma vez que as quantidades de contaminantes utilizadas nos ensaios realizados nos dois regimes de operação não interferem negativamente no processo de hidrogenação do MNB a ANL. Estas conclusões têm como base os perfis obtidos para os diversos compostos utilizados nos ensaios de referência, que apresentam concordância com os perfis dos ensaios realizados na presença de contaminantes. Foi verificado que caso as purgas não fossem realizadas no fim de cada ensaio, a acumulação de CO_2 e CO poderia ter um impacto negativo na operação do reator, ao provocar uma diminuição de pressão parcial do hidrogénio. Assim, é de extrema importância para o processo a realização periódica de purgas da atmosfera gasosa dos reatores industriais, com o intuito de não permitir a acumulação de gases inertes, com a consequente diminuição da pressão parcial do hidrogénio no interior dos reatores.

Relativamente ao outro contaminante testado nos ensaios realizados, o cloro, foram obtidas conclusões semelhantes, não interferindo este composto negativamente na hidrogenação do MNB. Um aspeto não menos importante reside na formação de produtos secundários (CHONA e CHOL) que aumentam quando a quantidade de água na alimentação sofre um acréscimo. A reação entre o CHENO e a água leva à formação de CHONA, um produto secundário.

Conclusão

Face aos resultados obtidos, será importante a realização de estudos adicionais, para responder a algumas das questões levantadas no decurso deste trabalho. Entre outras sugestões surgem como particularmente relevantes o esclarecimento dos seguintes aspetos:

- Diagnosticar o sistema de amostragem, procurando esclarecer a existência de eventuais pontos de retenção de líquido o tubo de saída/filtro. Neste caso deverão ser esclarecidas as atuais discrepâncias entre o desaparecimento de H_2 e a parte final dos perfis da concentração do MNB, bem como a repetição do ensaio realizado com MCH;
- Avaliar o efeito de novos contaminantes, como por exemplo o amoníaco;
- Determinar os limites máximos de acumulação de CO e CO_2 no sistema, sem que a presença destas substâncias afete o processo de hidrogenação.

6. BIBLIOGRAFIA

Agilent Technologies. (2002). *Agilent Gas Chromatographs - Fundamentals of Gas Chromatography*. United States.

Amini, B. Lowenkron, S. (2004). Amines, Aromatic, Aniline and Its Derivatives. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* (Vol. 2, pág. 783 - 809). New York: John Wiley & Sons, Inc.

Bartholomew, C. H. (2001). Mechanisms of catalyst deactivation. *Applied Catalysis A: General*, 212, 17-60.

Birkenstock, U., Lachmann, B., Metten, J. Schmidt, H. (1981). *U.S. Patent No. 4265834*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

Birkholz, M. (2006). *Principles of X-ray Diffraction*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

Biro, P., Brezny, B., Chovanec, S., Horak, J., Kralik, M., Macak, I., Stefanko, M. Uhlár, J. (2012). *WO Patent No. 2012018310 A1*. Geneva: World Intellectual Property Organization.

Chem Systems. (2003). *Nitrobenzene/Aniline*. Consultado em 16 de Abril de 2013: <http://www.chemsystems.com/reports/search/docs/abstracts/0203-2-abs.pdf>.

Chemical Industry News & Chemical Market Intelligence. (2004). *Aniline the builder*. Consultado em 15 de Abril de 2013: <http://www.icis.com/Articles/2004/02/27/560820/aniline-the-builder.html>.

Cooke, E. Thurlow, H. (1966). *U.S. Patent No. 3270057*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

CUF-QI Relatório interno não publicado (2013).

Cullo, L. Schutz, A. (1993). *U.S. Patent No. 5214210*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

Downing, R. S., Kunkeler, P. J. Van Bekkum, H. (1997). Catalytic syntheses of aromatic amines. *Catalysis Today*, 37, 121-136.

Dunn, K. M. (2003). *Caveman Chemistry: 28 Projects, from the Creation of Fire to the Production of Plastics*. Universal Publishers.

Figueiredo, J. Ribeiro, F. (2007). *Catálise Heterogénea* Lisboa Fundação Calouste Gulbenkian.

Forezi, L. (2011). Anilina. *Virtual Journal of Chemistry*, 3, 496-503.

Frikha, N., Schaer, E. Houzelot, J.-L. (2006). Methodology of multiphase reaction kinetics and hydrodynamics identification: Application to catalyzed nitrobenzene hydrogenation. *Chemical Engineering Journal*, 124, 19-28.

Bibliografia

- Gelder, E. (2005). *The hydrogenation of nitrobenzene over metal catalysts*. Tese de doutoramento. University of Glasgow.
- Gelder, E. A., Jackson, S. D., Lok, C. M. (2005). The hydrogenation of nitrobenzene to aniline: a new mechanism. *Chemical Communications*, 522-524.
- Grupo José de Mello (2013). *CUF duplica produção em Estarreja*. Consultado em 8 de Abril de 2013: http://www.josedemello.pt/gjm_tdf_01.asp?lang=pt&artigo=567.
- Hasan, M. Ghanad, A. (2005). Catalytic oxidation of aniline by aqueous hydrogen peroxide in the presence of some heteropolyoxometalates. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 16, 108-111.
- Höganäs, (2013). *Sintered Stainless Steel Filters*. Consultado em 20 de Agosto de 2013: <http://www.hoganas.com/en/Countries/USA/Powder-Applications/Sintered-Stainless-Steel-Filters/>.
- Kahl, T., Marshall, W. J., Schröder, K.-W., Lawrence, F. R., Höke, H., Jäckh, R. (2011). Aniline. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (Vol. A2, pág. 302-312), New York: John Wiley & Sons.
- Kent, J. (2007). *Kent and Riegel's Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology*. New York: Springer.
- Kellogg, Brown and Root, (2012). *Petrochemical*. United States.
- Kobayashi, T., Kono, Y., Nagata, T., Tamaki, A., Watanabe, K. (1994). *U.S. Patent No. 5283365*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Lee, S.-P., Chen, Y.-W. (2000). Nitrobenzene hydrogenation on Ni-P, Ni-B and Ni-P-B ultrafine materials. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 152, 213-223.
- Linde Gases. (2013). *Gas Chromatography*. Consultado em 23 de Maio de 2013: http://www.lindeus.com/en/industries/laboratories/analysis_and_measurement/gas_chromatography/index.html.
- Lowell, S., Shields, J. E. (1991). *Powder Surface Area and Porosity*. Amsterdam Springer.
- Lowenbach, W., Schlesinger, J., King, J. (1979). *Toxic Pollutant Identification: Nitrobenzene/aniline Manufacturing*. Washington U.S. Environmental Protection Agency.
- Ma, Z.-L., Jia, R.-L., Liu, C.-J. (2004). Production of hydrogen peroxide from carbon monoxide, water and oxygen over alumina-supported Ni catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 210, 157-163.
- Machado, R. M. (2007). *Fundamentals of Mass Transfer and Kinetics for the Hydrogenation of Nitrobenzene to Aniline*. No 1, 1 - 14.
- Mahata, N., Cunha, A. F., Órfão, J. J. M., Figueiredo, J. L. (2008). Hydrogenation of nitrobenzene over nickel nanoparticles stabilized by filamentous carbon. *Applied Catalysis A: General*, 351, 204-209.

- Malvern, (2013). *Mastersizer 3000*. Consultado em 20 de Junho de 2013: <http://www.malvern.com/labeng/products/mastersizer/mastersizer3000/mastersizer3000.htm>.
- Marinas, J. M., Campelo, J. M. Luna, D. (1986). New Supported Metallic Nickel Systems. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 27, 411-457.
- Marion, P. (2002). *U.S. Patent No. 6423872 B2*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Meng, X., Cheng, H., Akiyama, Y., Hao, Y., Qiao, W., Yu, Y., Zhao, F., Fujita, S.-i. Arai, M. (2009). Selective hydrogenation of nitrobenzene to aniline in dense phase carbon dioxide over Ni/ γ -Al₂O₃: Significance of molecular interactions. *Journal of Catalysis*, 264, 1-10.
- Narayanan, S., Unnikrishnan, R. Vishwanathan, V. (1995). Nickel-alumina prepared by constant and varying pH method: Evaluation by hydrogen-oxygen chemisorption and aniline hydrogenation. *Applied Catalysis A: General*, 129, 9-19.
- Narayanan, S., Unnikrishnan, R. P. (1997). Comparison of hydrogen adsorption and aniline hydrogenation over co-precipitated Co/Al₂O₃ and Ni/Al₂O₃ catalysts. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 93, 2009-2013.
- Nele, M., Vidal, A., Bhering, D. L., Carlos Pinto, J. Salim, V. M. M. (1999). Preparation of high loading silica supported nickel catalyst: simultaneous analysis of the precipitation and aging steps. *Applied Catalysis A: General*, 178, 177-189.
- Oliveira, N. (2008). *Synthesis and characterization of highly ordered mesoporous silica supported nickel catalysts for the hydrogenation of vegetable oils*. Tese de mestrado. Universidade de São Paulo.
- Poehler, G., Sperber, H., Pistor, H. Wegerich, A. (1964). *U.S. Patent No. 3136818*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Pombeiro, A. (2003). *Técnicas e Operações Unitárias em Química Laboratorial*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian.
- Rappoport, Z. (2007). *The Chemistry of Anilines - Part 1*. Chichester: John Wiley & Sons.
- Reimann, M. (1868). *Aniline and its derivatives*.
- Relvas, J. (2008). *Modelação cinética da reacção de hidrogenação do nitrobenzeno a anilina num reactor trifásico industrial* Tese de doutoramento. Universidade Técnica de Lisboa.
- Relvas, J., Andrade, R., Freire, F. G., Lemos, F., Araújo, P., Pinho, M. J., Nunes, C. P. Ribeiro, F. R. (2008). Liquid Phase hydrogenation of nitrobenzene over an industrial Ni/SiO₂ supported catalyst. *Catalysis Today*, 133-135, 828-835.
- Royal Society of Chemistry (2013). *Organic Chemists Contributing to Dyes and Colours*. Consultado em 21 de Maio de 2013: <http://www.rsc.org/Membership/Networking/InterestGroups/OrganicDivision/organic-chemistry-case-studies/organic-chemistry-colour-dyes.asp>.
- Ueckert, T., Lamber, R., Jaeger, N. I. Schubert, U. (1997). Strong metal support interactions in a Ni/SiO₂ catalyst prepared via sol-gel synthesis. *Applied Catalysis A: General*, 155, 75-85.

Bibliografia

U.S. Environmental Protection Agency (2011). *Methylene Diphenyl Diisocyanate (MDI) And Related Compounds*. Consultado em 16 de Julho de 2013: <http://www.epa.gov/oppt/existingchemicals/pubs/actionplans/mdi.pdf>.

Vernon-Parry, K. D. (2000). Scanning electron microscopy: an introduction. *III-Vs Review*, 13, 40-44.

Wisniak, J.Klein, M. (1984). Reduction of nitrobenzene to aniline. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 23, 44-50.

Yu, X., Wang, M.Li, H. (2000). Study on the nitrobenzene hydrogenation over a Pd-B/SiO₂ amorphous catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 202, 17-22.

ANEXOS

ANEXO A. Curvas de Calibração

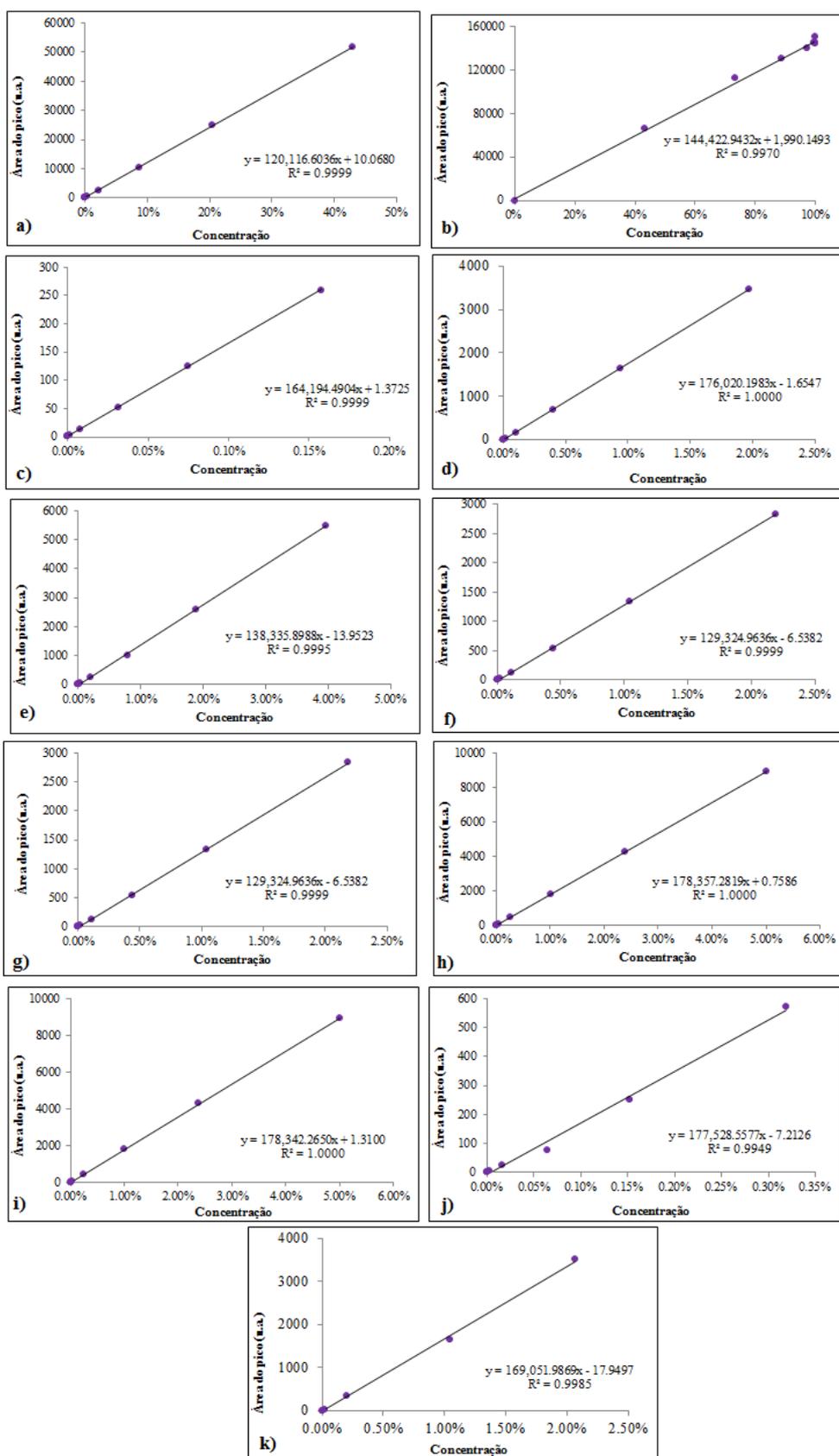


Figura A.1 – Curvas de calibração para os diferentes compostos (a) – MNB; b) – ANL; c) – O-TOL; d) – DICHA; e) – CHA; f) – CHOL; g) – CHONA; h) – CHENO; i) – CHANIL; j) – Benzeno; k) – MCH).

Anexos

Tabela A.1 – Concentrações dos compostos das soluções padrão.

Solução	MNB	ANL	CHA	CHOL	Toluidina	DICHA	CHANIL	BZ	MCH
S1	62890.27	44.31	4167.10	4346.42	277.66	3161.22	4146.33	573.68	2947.14
S2	31958.94	71.69	2117.60	2208.72	141.10	1606.44	2107.04	291.53	1488.57
S3	8657.26	92.32	573.63	598.31	38.22	435.16	570.77	78.97	33.71
S4	1830.48	98.37	121.29	126.51	8.08	92.01	120.68	16.70	5.86
S5	342.14	99.69	22.67	23.65	1.51	17.20	22.56	3.12	1.00
S6	48.74	99.95	3.23	3.37	0.22	2.45	3.21	0.44	-
S7	5.85	99.98	0.39	0.40	0.03	0.29	0.39	0.05	-

ANEXO B. Cálculo da pressão parcial do dióxido de carbono

A decomposição química de uma mole de carbonato de amónio (Equação 3) dá origem a uma mole de dióxido de carbono, duas moles de amoníaco e uma mole de água:



No ensaio E14, a quantidade de carbonato de amónio utilizada corresponde a 0,5 g ou 0,005 mol, que estequiometricamente origina 0,005 mol de CO₂. No ensaio E15 forma-se 0,010 mol de CO₂.

Antes de calcular a P_{parcial} exercida pelo CO₂ é necessário calcular o total de moles que estão presentes no volume disponível (0,0004 m³), recorrendo à equação dos gases perfeitos:

$$n_{\text{total}} = \frac{R \cdot T}{P \cdot V} \Leftrightarrow n_{\text{total}} = 0,17 \text{ moles} \quad \text{Equação 4}$$

Os parâmetros utilizados para o cálculo da P_{parcial} do CO₂ são enunciados na tabela B.1.

Por fim a P_{parcial} do CO₂ é calculada com base na equação $P_{\text{parcial}} = \frac{n_{\text{CO}_2}}{n_{\text{total}}} \cdot P_{\text{ref}}$

Para o ensaio E14 a P_{parcial} do CO₂ corresponde a 3% da P_{ref}, enquanto no ensaio E15 a P_{parcial} é 6 % da P_{ref}.

Tabela B.1 – Parâmetros utilizados para o cálculo da P_{parcial} do CO₂.

Parâmetros	Valores
<i>R</i> – Constante gases perfeitos	8,314 (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
<i>P</i> – Pressão	P _{ref} . (Pa)
<i>T</i> – Temperatura	T _{ref} . (K)
<i>V</i> – Volume	0,0004 (m ³)

ANEXO C. Cálculo do consumo de hidrogênio

Para o cálculo da massa de hidrogênio necessária para atingir uma conversão completa do MNB adicionado ao reator ($H_2^{\text{teórico}}$), considerou-se que todo o MNB enviado para o reator reage e que o H_2 não era consumido em reações secundárias.

De acordo com a Figura C.1 para a conversão de cada mole de MNB são necessárias três moles de H_2 :



Figura C.1 – Processo de hidrogenação do MNB em ANL.

A Tabela C.1 lista a massa molecular das diferentes espécies:

Tabela C.1 – Propriedades dos compostos.

Composto	Massa Molecular (g/mol)
MNB	123,06
ANL	93,13
H ₂	2,02

A metodologia de cálculo de $H_2^{\text{teórico}}$ é exemplificada em seguida, para o ensaio E1. Conhecida a quantidade de MNB_{inicial} enviada para o reator (59 g), calcula-se a quantidade de moles correspondente, que corresponde a 0,48 mol de MNB_{inicial} . Pela estequiometria da reação, são necessários 3 moles de H_2 para a conversão, o que perfaz um total de 1,44 mol de H_2 . Convertendo este valor para gramas, conclui-se que são necessárias 2,90 g de H_2 para a conversão do MNB_{inicial} .

O consumo real de H_2 registado (H_2^{real}) foi calculado com base nos valores médios registados pelo caudalímetro.

Na Tabela C.2, são representados os diversos valores dos consumos de H_2 (teórico e real), dos ensaios E19 a E25. Em todos os casos os valores de H_2^{real} são superiores aos valores de $H_2^{\text{teórico}}$ correspondente.

Anexos

Tabela C.2 – Valores dos consumos de hidrogénio real e teórico.

Ensaio	MNB_{inicial} (g)	H₂^{teórico} (g)	H₂^{real} (g)
E19	59	2,91	3,63
E20	57	2,81	3,71
E21	55	2,71	3,85
E22	58	2,86	4,07
E23	58	2,86	4,15
E24	58	2,86	4,31
E25	55	2,71	4,31

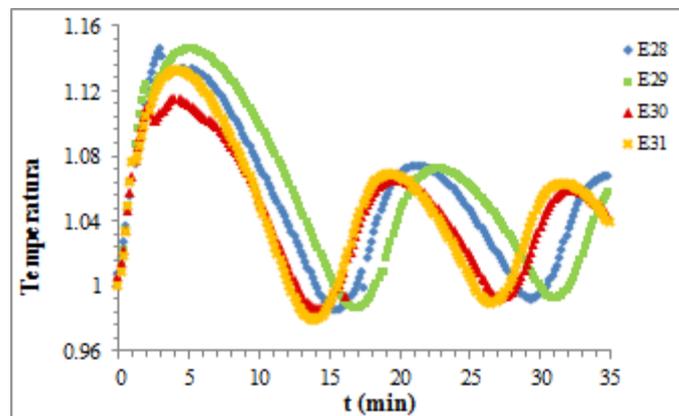
ANEXO D. Resultados do conjunto de ensaios E28 a E31

Figura D.1 – Evolução da temperatura (0 min - 35 min) dos ensaios E28 a E31.

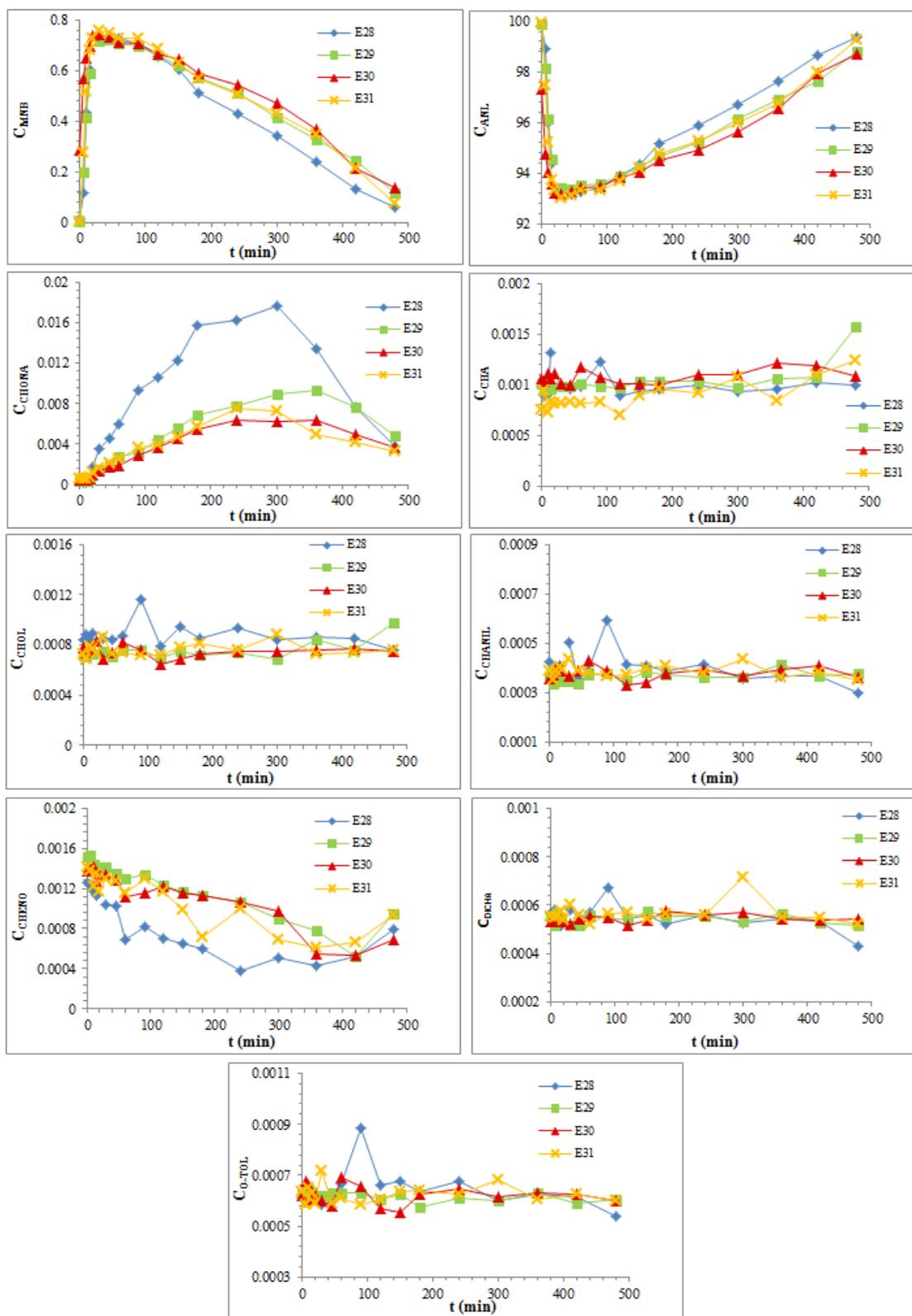


Figura D.2 – Evolução da concentração para cada composto dos ensaios E28, E29, E30 e E31.

ANEXO E. Cálculo da concentração de cloro na alimentação do reator

Para a realização de ensaios na presença de cloro, utilizou-se água clorada, com uma concentração de 1,4 (g/L) de cloro.

Exemplifica-se o cálculo do cloro em ppm, na alimentação do reator para o ensaio E4: Pela equação 5 é possível calcular a massa de cloro presente na água clorada. Sabendo a concentração de cloro (1,4 g/L) e o volume de água clorada (21 mL), obtém-se 0,0292 g de cloro. A alimentação é composta por MNB + ANL + água clorada, assim num volume total de 1,22 L, a concentração de cloro é de 24 ppm.

Na tabela E.1 são enunciados os valores obtidos para os diversos ensaios.

$$C = \frac{m}{v}$$

Equação 5

Tabela E.1 – Valores de concentração de cloro na alimentação do reator.

Ensaio	Água clorada (mL)	Cloro (g)	Alimentação (MNB + ANL + Água clorada) (L)	Concentração de cloro na alimentação (ppm)
E4	20	0,0292	1,221	23
E5	50	0,0704	1,250	56
E9	50	0,07	2,450	29
E10	75	0,105	2,475	42
E11	125	0,175	2,525	69