

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Optimização da produção do Nitrobenzeno e da Anilina

Tese de Mestrado

de

Carla Raquel da Silva Gomes

Desenvolvida no âmbito da disciplina de Dissertação

realizado em

CUF - Químicos Industriais, S.A.



Orientador na FEUP: Doutor Domingos Barbosa

Orientador na CUF - Químicos Industriais, S.A.: Doutor Alejandro Ribeiro



Universidade do Porto
Faculdade de Engenharia
FEUP

Departamento de Engenharia Química

Julho de 2010

Agradecimentos

No término deste trabalho gostaria de manifestar o meu sincero e profundo agradecimento a todas as pessoas que com o seu apoio, sabedoria, colaboração, palavras de encorajamento, críticas e sugestões contribuíram para a sua construção e sem as quais a concretização do presente trabalho e o esforço nele investido teria sido inútil. A todos o meu convicto agradecimento.

Agradeço à empresa *CUF - Químicos Industriais - QI, S.A.*, pela oportunidade que me proporcionou de realizar este projecto nas suas instalações, pela amabilidade com que me receberam e pela remuneração que me foi facultada.

Ao meu orientador empresarial, o Doutor Alejandro Ribeiro, que orientou este projecto, e de uma forma calorosa me ajudou com a sua sábia orientação, que sempre soube escutar com amizade e compreensão as minhas dificuldades e dúvidas, pela sua extraordinária disponibilidade, pela sua postura perante a vida, pela sua simpatia e pelas palavras de incentivo. Agradeço tudo o que fez e por ser a pessoa que é. Obrigado Alejandro Ribeiro!

Ao meu orientador académico, o Doutor Domingos Barbosa, pela amizade e pela sua preciosa ajuda, disponibilidade e esclarecimentos com que me orientou. Agradeço a sua participação pois foi fundamental para a realização deste trabalho e por todo o seu contributo para o meu crescimento profissional. Obrigado Professor Domingos Barbosa!

Aos colegas do Laboratório de Desenvolvimento e do Laboratório de Analítica, onde realizei este projecto na *CUF-QI*, por me receberem tão bem e me ajudarem na utilização dos equipamentos.

Por fim, quero agradecer aos meus pais e à minha irmã, pela educação recebida e pelo constante apoio, carinho, paciência, incentivo e apoio excepcional que sempre me deram.

A todos o meu sentido e sincero agradecimento...

Resumo

Na presente tese foram abordados quatro casos de estudo focados na optimização da produção do nitrobenzeno e da anilina.

No **caso de estudo 1** foram obtidos experimentalmente a solubilidade e o coeficiente de distribuição dos vários componentes (benzeno, nitrobenzeno, ácido sulfúrico, ácido nítrico e água) presentes no equilíbrio líquido-líquido da nitração do benzeno com ácido misto em distintos estágios consoante o grau de conversão dos reagentes. Os valores típicos de solubilidade foram inferiores a 0,1 % e 0,6 % (percentagens mássicas), para o benzeno e nitrobenzeno na fase aquosa, respectivamente, com correspondentes coeficientes de distribuição da ordem de 10^{-4} e 10^{-3} . A solubilidade do ácido nítrico na fase orgânica atingiu 1,7 % quando esta estava enriquecida em nitrobenzeno com coeficiente de distribuição nestes estágios da ordem de 10^{-1} . A solubilidade do ácido sulfúrico na fase orgânica é bastante inferior à do ácido nítrico, sendo inferior a 0,05 % com coeficiente de distribuição na ordem dos 10^{-5} .

No **caso de estudo 2** foi validado o método analítico para a quantificação de H_2SO_4 numa matriz orgânica processual da etapa de extracção ácida da fábrica de nitrobenzeno.

No **caso de estudo 3** foi demonstrado que o efeito do ião comum faz diminuir a solubilidade dos nitrofenolatos de amónio na etapa de extracção básica da fábrica de nitrobenzeno, tendo sido necessário aumentar cerca de 16 °C a temperatura do sistema para solubilizar totalmente uma corrente contendo estes sais na presença do ião comum.

No **caso de estudo 4** foram obtidos perfis de conversão de ciclohexanona em ciclohexilideno na presença de ácido fosfórico para várias correntes da fábrica em várias condições, tendo-se obtido, para a anilina da base da coluna de destilação D 601A, uma redução de 90 % daquela impureza, a 135 °C, durante 5 min.

Palavras Chave (Tema):

Optimização - Produção - Nitrobenzeno - Anilina

Abstract

In this thesis were discussed four case studies focused on optimizing the production of nitrobenzene and aniline

In **case study 1** were obtained experimentally the solubility and distribution coefficient of the various components (benzene, nitrobenzene, sulfuric acid, nitric acid and water) present in the liquid-liquid equilibrium of benzene nitration with mixed acid at different stages depending on the degree of conversion of reactants. Typical values of solubility were lower than 0.1 % and 0.6 % (percentages by mass) for benzene and nitrobenzene in the aqueous phase, respectively, with corresponding distribution coefficients of the magnitude of 10^{-4} and 10^{-3} . The solubility of nitric acid in the organic phase reached 1.7 % when it was enriched in nitrobenzene with distribution coefficient at these stages of the order of 10^{-1} . The solubility of sulfuric acid in the organic phase is much lower than that of nitric acid, less than 0.05 %, with a distribution coefficient around 10^{-5} .

In **case study 2** was validated the analytical method for quantification of H_2SO_4 in the organic matrix of the acid extraction step of the production of nitrobenzene.

The **case study 3** demonstrated that the effect of the common ion (NH_4^+) decreases is the decrease of the solubility of ammonium nitrophenolates at the basic extraction stage of nitrobenzene plant, requiring an increase of system temperature by about 16 °C to solubilize completely a stream containing these salts in the presence of the common ion.

In **case study 4** were obtained profiles of conversion of cyclohexanone in cyclohexylideno, in the presence of phosphoric acid for various streams of the plant at various conditions, having been obtained for the aniline, the bottom product of the distillation column D 601A, a 90 % reduction of that impurity, at 135 °C for 5 min.

Keywords (Subject):

Optimization - Production - Nitrobenzene - Aniline

Índice

Índice	i
Índice de Tabelas	ii
Índice de Figuras.....	iv
Notação e Glossário	vi
1 Introdução	1
1.1 Enquadramento e Apresentação do Projecto	1
1.2 Contributos do Trabalho.....	5
1.3 Organização da Tese	6
2 Estado da Arte	7
3 Descrição Técnica e Discussão dos Resultados	11
3.1 Descrição Técnica	11
3.1.1 Produtos Químicos	11
3.1.2 Procedimento Experimental	12
3.1.3 Métodos Analíticos	13
3.2 Discssão dos Resultados	14
Caso de estudo 1 - Equilíbrio líquido-líquido na nitração do benzeno com ácido misto	14
Caso de estudo 2 - Validação do método para quantificação de ácido sulfúrico no nitrobenzeno .	33
Caso de estudo 3 - Efeito do ião comum na solubilidade dos nitrofenóis.....	35
Caso de estudo 4 - Remoção da ciclohexanona da anilina.....	39
4 Conclusões.....	50
5 Avaliação do trabalho realizado.....	51
5.1 Objectivos Realizados.....	51
5.2 Outros Trabalhos Realizados	51
5.3 Limitações e Trabalho Futuro	52
5.4 Apreciação final.....	52
Referências	53

Índice de Tabelas

Tabela 3.1.1 - Distribuição dos componentes aromáticos e inorgânicos entre as fases orgânica (F.O.) e ácida (F.A.) em misturas de nitração do benzeno com ácido misto. Condições: tempo de agitação = 15 min; tempo de decantação = 30 min.....	15
Tabela 3.1.2 - Distribuição dos componentes aromáticos e inorgânicos entre as fases orgânica (F.O.) e ácida (F.A.) em misturas de nitração do benzeno com ácido misto. Condições: tempo de decantação = 30 min.....	18
Tabela 3.1.3 - Distribuição dos componentes aromáticos e inorgânicos entre as fases orgânica (F.O.) e ácida (F.A.) numa mistura de nitração do benzeno com ácido misto. Condições: T = 5 °C; tempo de decantação = 30 min.....	27
Tabela 3.1.4 - Distribuição dos componentes aromáticos e inorgânicos entre as fases orgânica (F.O.) e ácida (F.A.) numa mistura de nitração do benzeno com ácido misto. Condições: T = 55 °C; tempo de decantação = 30 min.....	30
Tabela 3.2.1 - Condições de preparação de amostra para IC.....	33
Tabela 3.2.2 - Análise de IC da corrente de nitrobenzeno da etapa de extracção ácida.....	33
Tabela 3.2.3 - Desvios associados à amostragem.....	34
Tabela 3.2.4 - Desvios associados à injeção da amostra.....	34
Tabela 3.2.5 - Segunda extracção da fase orgânica na amostra A1 3.....	34
Tabela 3.3.1 - Concentração de nitrofenolatos de amónio na corrente da extracção básica na ausência de carbonato de amónio.....	36
Tabela 3.3.2 - Concentração de nitrofenolatos de amónio na corrente da extracção básica na presença de carbonato de amónio (2 %)......	37
Tabela 3.4.1 - Ensaio 2: D 601A + ácido fosfórico a 85 % (50 ppm) - adição a 135 °C.....	39
Tabela 3.4.2 - Ensaio 3: D 601A + ácido fosfórico a 85 % (50 ppm) - adição a 90 °C.....	41
Tabela 3.4.3 - Ensaio 4: D 601A + ácido fosfórico a 85 % (50 ppm).....	42
Tabela 3.4.4 - Ensaio 5: Branco da D 601A (50 ppm).....	44
Tabela 3.4.5 - Ensaio 6: D 601A+ácido fosfórico a 85 % (50 ppm).....	44
Tabela 3.4.6 - Ensaio 7: R 131B + ácido fosfórico a 85 % (50 ppm).....	45

Tabela 3.4.7 - Ensaio 8: Anilina Final + Chona a 99,8 % (984 ppm) + ácido fosfórico a 85 % (50 ppm)..... 47

Tabela 3.4.8 - Ensaio 9: D 601A + ácido fosfórico a 85 % (50 ppm)..... 48

Tabela 3.4.9 - Ensaio 10: D 601A + ácido fosfórico a 80 % (50 ppm)..... 49

Índice de Figuras

Figura 1.1 - Diagrama ilustrativo da produção industrial de nitrobenzeno e anilina.....	2
Figura 3.1.1 - Composição da fase orgânica e da fase ácida para o ensaio E5: A - Benzeno, B - Nitrobenzeno, C- Ácido Sulfúrico, D - Ácido Nítrico e E - Água.....	20
Figura 3.1.2 - Coeficientes de distribuição para o ensaio E5: A - compostos aromáticos, B - compostos inorgânicos.....	21
Figura 3.1.3 - Composição da fase orgânica e da fase ácida para o ensaio E6: A - Benzeno, B - Nitrobenzeno, C- Ácido Sulfúrico, D - Ácido Nítrico e E - Água.....	22
Figura 3.1.4 - Coeficientes de distribuição para o ensaio E6: A - compostos aromáticos, B - compostos inorgânicos.....	23
Figura 3.1.5 - Composição da fase orgânica e da fase ácida para o ensaio E7: A - Benzeno, B - Nitrobenzeno, C- Ácido Sulfúrico, D - Ácido Nítrico e E - Água.....	24
Figura 3.1.6 - Coeficientes de distribuição para o ensaio E7: A - compostos aromáticos, B - compostos inorgânicos.....	25
Figura 3.1.7 - Composição da fase orgânica e da fase ácida para o ensaio E8: A - Benzeno, B - Nitrobenzeno, C- Ácido Sulfúrico, D - Ácido Nítrico e E - Água.....	28
Figura 3.1.8 - Coeficientes de distribuição para o ensaio E8: A - compostos aromáticos, B - compostos inorgânicos.....	29
Figura 3.1.9 - Composição da fase orgânica e da fase ácida para o ensaio E9: A - Benzeno, B - Nitrobenzeno, C- Ácido Sulfúrico, D - Ácido Nítrico e E -Água.....	31
Figura 3.1.10 - Coeficientes de distribuição para o ensaio E9: A - compostos aromáticos, B - compostos inorgânicos.....	32
Figura 3.3.1 - Solubilidade de nitrofenolatos de amónio na corrente da extracção básica em função da temperatura, na ausência de carbonato de amónio.....	36
Figura 3.3.2 - Solubilidade de nitrofenolatos de amónio na corrente da extracção básica em função da temperatura, na presença de carbonato de amónio (2 %)......	37
Figura 3.3.3 Solubilidade de nitrofenolatos de amónio na corrente da extracção básica em função da temperatura, na ausência e presença de carbonato de amónio (2 %)......	37

Figura 3.4.1 - Resultados obtidos da anilina com ácido fosfórico da D 601A com adição do ácido aos 135 °C..... 40

Figura 3.4.2 - Resultados obtidos da anilina com ácido fosfórico da D 601A com adição do ácido aos 90 °C..... 41

Figura 3.4.3 - Resultados obtidos da anilina com ácido fosfórico da D 601A com adição do ácido aos 22 °C..... 43

Figura 3.4.4 - Resultados obtidos do branco e com ácido fosfórico da D 601A..... 45

Figura 3.4.5 - Resultados obtidos da anilina com ácido fosfórico da R 131B..... 46

Figura 3.4.6 - Resultados obtidos da Anilina Final + Chona a 99,8 % (984 ppm) + ácido fosfórico a 85 % (50 ppm)..... 47

Figura 3.4.7 - Resultados obtidos D 601A + ácido fosfórico a 85 % (50 ppm)..... 48

Figura 3.4.8 - Resultados obtidos D 601A + ácido fosfórico a 80 % (50 ppm)..... 49

Notação e Glossário

Lista de Siglas

RPA	Reactor Perfeitamente Agitado
HPLC	High Pressure Liquid Chromatography - Cromatografia líquida a alta pressão
GC	Gas Chromatography - Cromatografia Gasosa
IC	Ion Chromatography - Cromatografia Iónica
Chona	Ciclohexanona
Cheno	Ciclohexilideno
Chanil	Ciclohexilanilina
Chol	Ciclohexanol
Dicha	Diciclohexilamina
Cha	Ciclohexilamina
MNB	Nitrobenzeno
Bz	Benzeno
T	Temperatura
F.O.	Fase Orgânica
F.A.	Fase Ácida ou Aquosa
% w/w	Percentagem mássica
F Bz/AN	Fracção molar de benzeno e ácido nítrico
Kd	Coeficiente de Distribuição
(A)	Indicação da composição da fase ácida num determinado composto
(O)	Indicação da composição da fase orgânica num determinado composto
DNF	Dinitrofenolato de amónio
TNF	Trinitrofenolato de amónio
DNF C	Dinitrofenolato com carbonato de amónio
TNF C	Trinitrofenolato com carbonato de amónio
(DNF+TNF)C	(Dinitrofenolato + Trinitrofenolato) com carbonato de amónio

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projecto

O nitrobenzeno e a anilina são produtos químicos orgânicos de base usados como intermediários chave na produção de vários derivados utilizados em diferentes sectores de actividade, como no ramo automóvel, construção civil, tecnologias de informação e farmacêutica. Actualmente, a capacidade mundial de produção de nitrobenzeno ronda as 7 milhões de toneladas por ano, em que 75 % deste intermediário é utilizado na produção de anilina, com expectativas de crescimento na ordem dos 5 % ao ano. A *CUF-QI* destaca-se entre os principais produtores com cerca de 4 % da cota de mercado global.

Na *CUF-QI*, o nitrobenzeno é produzido por reacção de nitração do benzeno com ácido misto (mistura de ácido nítrico e ácido sulfúrico), enquanto a sua hidrogenação catalítica origina a anilina. A nitração e a hidrogenação produzem água na reacção principal, sendo acompanhadas por reacções secundárias de formação de subprodutos indesejáveis para a qualidade dos produtos.

Na Figura 1.1 é apresentado um diagrama simplificado do processo integrado de produção de nitrobenzeno e anilina. A etapa da nitração ocorre de modo adiabático em que o ácido sulfúrico desempenha a dupla função de catalisador e absorvedor do calor libertado pela reacção. O benzeno, usado em excesso relativamente à quantidade estequiométrica de ácido nítrico, é misturado com o ácido misto numa série de reactores RPA (Reactores Perfeitamente Agitados), formando uma dispersão líquido-líquido. A mistura reaccional é então encaminhada para purificação. Primeiro, é conduzida para um separador onde ocorre a separação da fase ácida da fase orgânica. A fase ácida é constituída essencialmente pelo ácido sulfúrico, que se encontra mais diluído do que o usado na reacção devido à libertação de água na nitração, bem como o benzeno e nitrobenzeno dissolvidos nesta fase. Este ácido diluído é concentrado numa etapa de evaporação e reciclado para a nitração. A fase orgânica constituída pelo nitrobenzeno e o excesso estequiométrico de benzeno, também contém os subprodutos formados, nomeadamente nitrofenóis e dinitrobenzeno, bem como pequenas quantidades dos ácidos minerais (HNO_3 e H_2SO_4) usados no processo, que se encontram dissolvidos ou emulsionados nesta fase. Estes ácidos minerais são removidos numa etapa de extracção ácida usando um sistema misturador/decantador, sendo parcialmente recuperados para o processo.

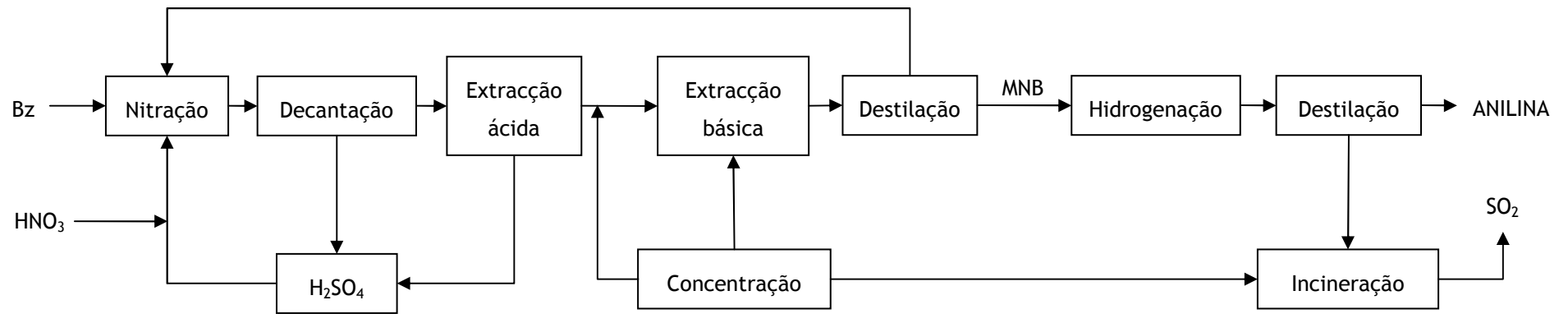


Figura 1.1 - Diagrama ilustrativo da produção industrial de nitrobenzeno e anilina.

Os ácidos orgânicos dissolvidos no nitrobenzeno, i.e., os nitrofenóis, são também removidos num sistema misturador/decantador idêntico mas por extracção básica usando amónia como agente de alcalinização. A amónia converte tais ácidos nos respectivos sais de amónio que apresentam insolubilidade na fase orgânica e solubilidade na fase aquosa amoniaca. Este efluente aquoso é eliminado do processo por incineração. Contudo, por economia energética, primeiro é concentrado num efluente rico em carbono, através de uma etapa de evaporação, sendo a água e o excesso de amónia recuperada para o processo. O excesso de benzeno é removido numa unidade de *stripping* e reciclado para a etapa de nitração, obtendo-se o nitrobenzeno final.

A grande maioria do nitrobenzeno é enviada para a fábrica de anilina e o restante fornecido a diferentes clientes. A hidrogenação do nitrobenzeno é efectuada num sistema agitado trifásico líquido-gás-sólido por catálise heterogénea sob pressão e temperatura. A anilina bruta, contendo a água formada e vários subprodutos de reacções secundárias (ciclohexanol, ciclohexilamina, dicitlohexilamina, ciclohexanona, ciclohexilideno, fenilciclohexilamina) é purificada por duas etapas sequenciais de destilação, obtendo-se assim a anilina final. O efluente contendo os subprodutos é eliminado por incineração.

Desde o início da sua actividade, a *CUF-QI* tem apostado continuamente na optimização dos processos de nitração e hidrogenação, em várias vertentes, desde contributos de investigação de índole mais científica até casos de desenvolvimento e inovação aplicados a casos específicos da produção, proporcionando um crescimento mais sustentável desta área de negócio. Não obstante essas melhorias, foram seleccionados para desenvolver no âmbito desta Tese, os **casos de estudo 1-4**, sendo três enquadrados na fábrica de nitrobenzeno e um relativo à fábrica de anilina.

O **caso de estudo 1** enquadra-se na etapa da reacção de nitração e tem como objectivo medir a solubilidade das várias espécies químicas intervenientes nos equilíbrios líquido-líquido de nitração do benzeno com ácido misto, de modo a disponibilizar dados experimentais para modelação da cinética da reacção e identificar a distribuição dos componentes no sistema, visando o entendimento da ocorrência de reacções secundárias. Apesar da existência de vastos estudos sobre cinética de nitração do benzeno são referidas discrepâncias entre os dados experimentais e de modelação, sendo sugerido que o principal factor deve-se à escassez de informação sobre a distribuição dos componentes no sistema heterogéneo líquido-líquido, onde ocorre a transferência de espécies entre as fases orgânica e ácida.

O **caso de estudo 2** restringe-se à etapa de extracção ácida dos ácidos minerais e tem como objectivo validar um método analítico desenvolvido na *CUF-QI* de medição de H_2SO_4 presente no nitrobenzeno. Como pode ser observado na Figura 1.1, o H_2SO_4 que não seja removido nesta etapa de extracção acompanha o nitrobenzeno para a etapa de extracção

básica e, tal como os nitrofenóis, é aqui extraído por reacção com a amónia, formando o sulfato de amónio. A incineração deste sal liberta SO_2 para o ambiente, que nas fábricas actuais europeias têm limites de emissão impostos. Assim, a quantidade de SO_2 emitido deve-se à eficiência da extracção ácida, e daí a necessidade da existência de um método fiável para monitorizar aquela corrente e controlar o processo.

O **caso de estudo 3** situa-se na etapa de extracção básica e tem como objectivo medir o efeito do ião comum (NH_4^+) na solubilidade dos nitrofenóis. A uma temperatura pré-estabelecida o sistema misturador/decantador da extracção básica opera convenientemente mantendo os nitrofenolatos de amónio solubilizados. A diminuição da solubilidade, a essa temperatura, pode originar a precipitação e levar a um fenómeno de empedramento em equipamentos, levando mesmo à paragem da fábrica. Por outro lado, a diminuição da solubilidade a essa temperatura torna mais baixa a capacidade para a solução aquosa amoniacal extrair os nitrofenóis da fase orgânica. Uma extracção pouco eficiente dos nitrofenóis significa que estes acompanham o nitrobenzeno até ao produto final, tendo consequências na diminuição da qualidade para satisfazer determinados processos a jusante, como por exemplo a produção da anilina. Na sequência de estudos anteriores recentemente desenrolados na *CUF-QI*, foi descoberta a presença de níveis significativos de carbonato de amónio (originário da formação de CO_2 por decomposição oxidativa de matéria orgânica e sua combinação com a amónia) nesta solução amoniacal, tendo-se sugerido como sendo o agente responsável pelo abaixamento da solubilidade dos nitrofenolatos de amónio, à temperatura de operação, pelo efeito do ião comum (NH_4^+), facto este que é pretendido demonstrar neste caso de estudo.

O **caso de estudo 4** enquadra-se na etapa de purificação da anilina e tem como objectivo baixar o nível da ciclohexanona (chona) através da sua conversão em ciclohexilideno (cheno) mediante catálise ácida com ácido fosfórico. A presença de certos níveis da chona na anilina final torna impeditivo a sua utilização em determinados processos a jusante. Apesar da optimização anteriormente efectuada a nível da destilação, a separação desta impureza revelou-se bastante difícil, tendo-se descoberto na literatura numa patente que sob acção do ácido fosfórico é acelerada a transformação da chona em cheno, sendo esta última impureza de fácil separação da anilina por destilação convencional. A informação técnica existente na patente é pouco clara pelo que é pretendido neste caso de estudo investigar a viabilidade técnica de solução proposta.

A concretização dos casos de estudo foi efectuada através da realização de testes experimentais à escala laboratorial, sendo efectuado o controlo dos procedimentos através do recurso a diversas técnicas analíticas, tais como, cromatografia (gasosa - GC, líquida - HPLC, iónica - IC) e titulações ácido/base e oxidação-redução.

1.2 Contributos do Trabalho

A realização deste projecto foi muito gratificante tanto a nível profissional e social, como também para a empresa dado que contribuiu para a aquisição de conhecimento e experiência sobre questões de interesse para a optimização dos seus processos produtivos.

O **caso de estudo 1**, permitiu a obtenção de dados experimentais de solubilidade das várias espécies existentes na nitração do benzeno com ácido misto, sendo um contributo valioso para sustentar estudos de modelação cinética da nitração e perceber os mecanismos da reacção principal e reacções paralelas de que resulta a formação de subprodutos. No **caso de estudo 2**, a validação do método analítico desenvolvido pela empresa para a quantificação de H_2SO_4 na matriz orgânica processual de nitrobenzeno e/ou benzeno permite efectuar a monitorização da eficiência de funcionamento da etapa de extracção ácida e, consequentemente controlar as emissões de SO_2 . No **caso de estudo 3** ficou demonstrado de uma forma clara o efeito do ião comum amónio na diminuição significativa da solubilidade dos nitrofenolatos de amónio na etapa de extracção básica, contribuindo esta prova para a necessidade de implementação de uma solução para a purga adequada daquele ião do processo. O **caso de estudo 4** de remoção da ciclohexanona da anilina por adição de ácido fosfórico, permitiu descobrir diversas informações técnicas que não se encontravam divulgadas na patente que deu origem a este trabalho.

1.3 Organização da Tese

A presente Tese que se intitula “Optimização da produção do Nitrobenzeno e da Anilina” é centrada em quatro casos de estudo aplicados a questões de interesse prático para a *CUF-QI*:

- **Caso de estudo 1** - Equilíbrio líquido-líquido na nitração do benzeno com ácido misto;
- **Caso de estudo 2** - Validação do método para quantificação de ácido sulfúrico no nitrobenzeno;
- **Caso de estudo 3** - Efeito do ião comum na solubilidade dos nitrofenóis;
- **Caso de estudo 4** - Remoção da ciclohexanona da anilina.

No Capítulo 1 estão apresentados e enquadrados os **casos de estudo 1-4** de estudo prático.

No Capítulo 2 é apresentado um resumo do estado da arte relacionado especificamente com os **casos de estudo 1-4**.

No Capítulo 3 é apresentada a descrição técnica, onde se indicam as especificações dos produtos químicos usados, os procedimentos experimentais e os métodos analíticos, seguida pela exposição e discussão sistematizada dos resultados correspondentes aos **casos de estudo 1-4**.

Finaliza-se a tese com as conclusões no capítulo 4 onde é dada a resposta à problemática da investigação, optimização da produção do nitrobenzeno e da anilina, dando um especial realce aos resultados que se consideram mais relevantes.

Posto isto, foi feita uma apreciação global do projecto no capítulo 5, assim como, se faz referência a outros trabalhos a realizar nesta área temática.

2 Estado da Arte

A competitividade sustentável no sector da produção de nitrobenzeno e anilina tem sido um objectivo das várias empresas intervenientes nesta área de negócio, através da optimização dos processos visando a redução de custos, melhoria da qualidade dos produtos e protecção da saúde e do ambiente. Desde o início deste sector de actividade várias fábricas de nitrobenzeno e anilina têm passado por reconversões e inovações tecnológicas resultantes desses processos de optimização.

Actualmente, a tecnologia de nitração do benzeno com ácido misto é efectuada por processo adiabático, tendo sido praticamente abandonado o processo isotérmico. Os reactores tubulares de nitração têm vindo a substituir os convencionais RPA's devido a um melhor desempenho em rendimento e selectividade.

Na *CUF-QI* é usada a tecnologia RPA de nitração e ao longo dos tempos esta empresa tem sido pioneira no processo de optimização da selectividade através da redução de subprodutos, recorrendo a estudos experimentais efectuados à escala piloto e de simulação das cinéticas de reacção [1]. Outros contributos têm sido apresentados na literatura sobre a cinética de nitração do benzeno com ácido misto [2]. Contudo, apesar dos estudos relevantes existentes, é de salientar uma discrepância entre as cinéticas obtidas experimentalmente e a modelização, sendo apontado como um dos factores a escassa informação sobre a quantificação da distribuição dos componentes entre fases. Os raros dados experimentais da distribuição dos componentes foram obtidos em condições não reactivas de nitração, incidindo sobre sistemas em que um dos reagente é inexistente (MNB-H₂SO₄-H₂O, MNB-HNO₃-H₂O, Bz-MNB-H₂SO₄-H₂O, MNB-H₂SO₄-HNO₃-H₂O) ou a temperatura é muito baixa quando todos presentes (Bz-MNB-H₂SO₄-HNO₃-H₂O a 5 °C), de modo a inibir o progresso da reacção, sendo os dados posteriormente extrapolados para a situação real. Por outro lado, a dificuldade analítica para caracterizar o sistema multi-componente tem sido um impedimento à obtenção de dados rigorosos, sendo a solubilidade de alguns parâmetros assumidos ou estimados [2-4]. Assim, no **caso de estudo 1** apresentado foi optado projectar e realizar experiências de determinação da solubilidade em função do grau de avanço da reacção.

O isolamento do nitrobenzeno também tem disponível no mercado diferentes possibilidades e arranjos das etapas de purificação [5]. Existem processos que apenas usam as etapas de extracção básica dos nitrofenóis e a destilação do benzeno e, outras que incluem além destas, a etapa de extracção ácida dos ácidos minerais (Figura 1.1). Na primeira configuração a eliminação do efluente aquoso contendo os nitrofenolatos de amónio é

comummente feita por incineração, acarretando custos elevados devido à evaporação de água e à queima de uma corrente relativamente pobre em carbono. Além disso, este arranjo é ambientalmente ofensivo devido à emissão de níveis elevados de SO_2 resultante do sulfato de amónio removido na etapa da extracção básica. No segundo arranjo, os níveis da emissão de SO_2 são reduzidos, dependendo da eficiência da extracção ácida. Contudo, as fábricas que têm incluído a extracção, passaram a fazer a extracção básica utilizando soda em vez de amónia, impossibilitando a combinação com a incineração devido à danificação dos equipamentos, sendo usado um processo de decomposição térmica a elevada pressão para a eliminação dos nitrofenolatos de amónio.

A *CUF-QI*, no seu recente projecto de *revamping*, foi pioneira na implantação de uma nova configuração competitiva face aos existentes arranjos. A purificação do nitrobenzeno inclui as etapas de extracção ácida, mantendo a extracção básica com amónia, a destilação e uma etapa de concentração do efluente, o qual é posteriormente eliminado por incineração, devido ao uso de amónia no processo. Esta configuração trouxe vantagens e também vários desafios de investigação aplicada. Ao incluir a extracção ácida no processo e após vários estudos de optimização foi possível colocar os níveis de emissão de SO_2 dentro dos limites estabelecidos actualmente na Lei. Para este processo de optimização foi necessário monitorizar a eficiência da remoção de H_2SO_4 na etapa de extracção ácida. Para tal, foi desenvolvido internamente um método analítico de medição de H_2SO_4 presente no nitrobenzeno que é objecto de validação no **caso de estudo 2** apresentado. Nas fábricas que já tinham implantado esta etapa, a quantificação de ácido sulfúrico na corrente orgânica de nitrobenzeno não era efectuada devido à inexistência de meio de diagnóstico. O indicador de desempenho era efectuada com base na estimativa da corrente de compensação de H_2SO_4 alimentado à fábrica para repor a quantidade eliminada no processo, quer dissolvido quer emulsionado no nitrobenzeno.

A introdução de uma etapa de concentração na configuração de purificação permitiu reduzir custos de fabrico porque, por um lado, recupera a água de processo e o excesso de amónia usado, bem como o nitrobenzeno e o benzeno dissolvidos na fase aquosa de efluente e, por outro, a queima de um efluente mais rico em matéria orgânica reduz a quantidade de energia necessária. Contudo, suspeita-se internamente que a introdução da etapa da concentração está na origem da causa de dois problemas que surgiram na etapa de extracção básica, e que se pretende investigar no **caso de estudo 3** apresentado, de modo a solucionar o funcionamento do concentrador. Com efeito, o sistema misturador/decantador da extracção básica opera convenientemente a uma temperatura pré-estabelecida de modo a manter os nitrofenolatos de amónio em solução amoniacal. A diminuição da solubilidade, à

temperatura de funcionamento, pode originar a precipitação e levar a um fenómeno de empedramento em equipamentos, provocando a paragem da fábrica.

Por outro lado, a diminuição da solubilidade a essa temperatura torna mais baixa a capacidade para a solução aquosa amoniacal extrair os nitrofenóis da fase orgânica. Uma extracção pouco eficiente dos nitrofenóis significa que estes acompanham o nitrobenzeno até ao produto final, tendo consequências na diminuição da qualidade para satisfazer determinados processos a jusante, como por exemplo a preparação da anilina. Na sequência de estudos anteriores recentemente realizados na *CUF-QI*, foi descoberta a presença de níveis significativos de carbonato de amónio (originário da formação de CO_2 por decomposição oxidativa de matéria orgânica e sua combinação com a amónia) nesta solução amoniacal [6], esta presença foi sugerida como sendo o agente responsável pelo abaixamento da solubilidade dos nitrofenolatos de amónio, à temperatura de operação, pelo efeito do ião comum (NH_4^+), facto este que se pretende demonstrar neste caso de estudo. O carbonato de amónio é um sal que se decompõem a 60 °C nos gases NH_3 e CO_2 . Uma vez que este composto se encontra presente na corrente alimentada ao concentrador, que opera a 100 °C, este sal decompõem-se e, os gases ao arrefecerem voltam-se a combinar formando carbonato de amónio que é reciclado com a água de processo evaporada para a etapa de extracção básica ocorrendo a sua acumulação na etapa de extracção básica.

Relativamente à tecnologia de hidrogenação do nitrobenzeno, domina o processo em fase líquida em reactores agitados face à fase gasosa em reactores tubulares de leito fluidizado. Ambas as tecnologias de reacção originam vários subprodutos que são separados por duas etapas de destilação. Na primeira etapa de destilação são separados os subprodutos leves, a ciclohexilamina (cha) e o ciclohexanol (chol). Na segunda etapa são separados da anilina os subprodutos pesados, a ciclohexanona (chona), a dicitlohexilamina (dicha), a fenilciclohexilamina (chanil) e o ciclohexilideno (cheno), os quais são eliminados do processo por incineração.

Na literatura aberta podem ser consultados estudos, incluindo os realizados na *CUF-QI*, sobre a optimização da reacção [7] e destilação [8], visando a redução dos níveis destes subprodutos que acompanham a anilina final. Para certas aplicações da anilina, são exigidas especificações com níveis mínimos de chona, que apesar das estratégias de optimização efectuadas, ainda não foi possível satisfazer. A dificuldade reside no facto de em certas condições de destilação de temperatura e humidade, a chona e o cheno se interconverterem de modo reversível. Por outro lado, a chona forma um azeótropo com a anilina prejudicando a separação.

A pesquisa efectuada permitiu descobrir uma patente [5] mostrando que a adição de determinados aditivos químicos ao processo, em certas condições, permite acelerar a

conversão de chona em cheno, reduzindo significativamente os níveis daquela impureza. Entre diferentes aditivos, é indicado que o ácido fosfórico proporciona resultados mais satisfatórios. Contudo, a informação técnica disponibilizada nesse estudo é escassa e pouco clara quanto à corrente processual aditivada, sendo assim pretendido, no **caso de estudo 4** apresentado, averiguar a validade dessas informações.

3 Descrição Técnica e Discussão dos Resultados

O presente capítulo descreve o que foi feito no âmbito desta Tese, tendo em conta vários aspectos como os produtos químicos envolvidos, os equipamentos de ensaios, o procedimento experimental, os métodos analíticos, apresentando-se igualmente os resultados obtidos e a sua discussão.

3.1 Descrição Técnica

3.1.1 Produtos Químicos

Para os ensaios laboratoriais foram utilizados os seguintes reagentes, com grau de pureza (% mássica), em cada caso de estudo:

- **Caso de estudo 1** - Benzeno (grau de pureza 99,99 %), ácido sulfúrico (grau de pureza 96 %), ácido nítrico (grau de pureza 65 %).
- **Caso de estudo 2** - Nitrobenzeno da etapa de extracção ácida da fábrica, água desmineralizada.
- **Caso de estudo 3** - Efluente aquoso da etapa de extracção básica da fábrica, carbonato de amónio 50 % (50 % de humidade).
- **Caso de estudo 4** - Anilina proveniente de diferentes correntes do processo fabril (da corrente de saída do reactor, anilina da base da primeira coluna de destilação e anilina final do processo), ácido fosfórico (grau de pureza 85 %).

Para as técnicas analíticas foram utilizados o reagente de *Karl-Fisher*, sulfato de ferro (titulação de oxidação-redução), hidróxido de sódio (titulação ácido-base), acetonitrilo (HPLC), água (HPLC) e solução tampão de NaHCO_3 (IC).

3.1.2 Procedimento Experimental

Caso de estudo 1 - Para gerar os dados de equilíbrio líquido-líquido várias composições foram escolhidas de forma a obter misturas heterogêneas que representem a nitração nos diversos reactores industriais. Os ensaios foram efectuados em modo descontínuo num reactor em vidro encamisado fechado, com agitador em forma de hélice de material tântalo, resistente aos produtos corrosivos em questão, com velocidade máxima de 1500 rpm. O procedimento usado foi o mesmo para todos os ensaios, alterando-se somente a composição do benzeno e do ácido misto. Após a adição do ácido sulfúrico e da água adicionou-se o ácido nítrico e de seguida o benzeno, iniciando neste momento a contagem do tempo de agitação da mistura. Diversas amostras foram recolhidas ao longo do tempo e colocadas em tubos de centrifuga num banho de água que se encontrava à mesma temperatura que o interior do reactor. Posto isto, centrifugaram-se as amostras durante 1 min a 1500 rpm, e colocaram-se novamente no banho de água a decantar cerca de 30 min.

Caso de estudo 2 - Sobre a corrente de nitrobenzeno da extracção ácida foram efectuadas amostragens em triplicado, preparações de amostra e análises de cromatografia iónica e posterior tratamento estatístico.

Caso de estudo 3 - O efluente aquoso da etapa de extracção básica da fábrica, com e sem carbonato de amónio, foi colocado num vaso de vidro encamisado fechado e sob agitação sujeito a ciclos de aquecimento e arrefecimento. Para diferentes temperaturas, foram efectuadas amostragens e preparações adequadas para medição, por HPLC, da concentração de nitrofenóis na solução.

Casos de estudo 4 - Os ensaios foram executados em diferentes equipamentos. Inicialmente foi utilizado um reactor fechado encamisado com agitação de cerca de 500 rpm, e termostatizado por um banho de óleo com circulação. Tipicamente, a corrente de anilina era colocada no reactor e adicionado o ácido fosfórico a uma dada temperatura, iniciando nesse momento a contagem do tempo de reacção. Foram feitas amostragens ao longo do tempo e colocadas em frascos num banho de gelo para inibir a reacção e analisar por GC. Noutros casos, os ensaios foram realizados num matraz de Erlenmeyer aberto, sob aquecimento através de uma placa de aquecimento, com regulação da temperatura e agitação magnética, adicionando o ácido a diferentes temperaturas, para as diferentes correntes de anilina.

3.1.3 Métodos Analíticos

Caso de estudo 1 - Fizeram-se amostragens da fase ácida e orgânica e as devidas preparações para serem analisadas por diferentes técnicas, tais como, GC, HPLC, IC e titulação. Amostras da fase ácida (cerca de 1 g) foram recolhidas e diluídas com água para análise por HPLC, de forma a determinar a quantidade de orgânicos, benzeno e nitrobenzeno, aí dissolvidos. A concentração de ácido sulfúrico e ácido nítrico na fase ácida foram determinadas por titulações ácido-base com hidróxido de sódio e titulações redução-oxidação com sulfato de ferro, respectivamente. A fase orgânica foi injectada directamente no equipamento de GC para determinar a quantidade dos compostos orgânicos, benzeno e nitrobenzeno. A titulação de *Karl-Fisher* foi utilizada para determinar o teor de água na fase orgânica. Uma amostra de fase orgânica (cerca de 0,5 g) foi colocada num tubo de centrifuga e extraída com água desmineralizada, tendo-se efectuado IC da fase aquosa para determinação da quantidade de sulfatos e de nitratos, ou seja, a quantidade de ácido sulfúrico e ácido nítrico na fase orgânica.

Caso de estudo 2 - IC após preparação adequada tal como no **caso de estudo 1**.

Caso de estudo 3 - HPLC após preparação adequada tal como no **caso de estudo 1**.

Caso de estudo 4 - Análise directa por GC.

3.2 Discussão dos Resultados

Caso de estudo 1 - Equilíbrio líquido-líquido na nitração do benzeno com ácido misto

A Tabela 3.1.1 apresenta a composição e coeficientes de distribuição (K_d) dos componentes aromáticos (benzeno, nitrobenzeno) e inorgânicos (H_2SO_4 , HNO_3 , H_2O) para as misturas heterogêneas (duas fases líquidas) resultantes da nitração do benzeno com ácido misto em várias condições estequiométricas, após agitação da mistura a 1500 rpm durante 15 min, passagem por centrifugação durante 1 min a 1500 rpm e decantação durante 30 min a 25 °C.

Pode verificar-se em todos os ensaios, E1-E4, a presença de nitrobenzeno na mistura resultante da reacção de nitração, com um grau de extensão fortemente dependente das condições estequiométricas dos reagentes (benzeno e HNO_3) e da quantidade de catalisador (H_2SO_4). No ensaio E1 ocorreu a formação de cerca de 0,6 % de nitrobenzeno enquanto que no ensaio E2, foi cerca de 0,3 % devido a uma concentração de HNO_3 e H_2SO_4 ligeiramente inferior às utilizadas em E1. No ensaio E3 a formação de nitrobenzeno foi cerca de 3,9 % devido à concentração mais elevada dos reagentes. No ensaio E4, o teor dos reagentes e catalisador foi tal que ocorreu a conversão completa do ácido nítrico, resultando um estado de equilíbrio em que a fase orgânica é composta pelo nitrobenzeno formado e o excesso estequiométrico de benzeno, e uma fase aquosa contendo apenas o catalisador. Neste ensaio, devido à concentração de catalisador superior à dos ensaios anteriores, a reacção foi mais rápida, e a temperatura da mistura atingiu os 55 °C ao fim de 2 min. O restabelecimento da condição isotérmica de 25 °C só aconteceu ao fim de 15 min, já no fim do tempo ao qual foi parada a agitação.

O diferente grau de conversão da reacção ao fim de 15 min, conseqüente das várias estequiometrias iniciais usadas em cada ensaio, gera distintos valores para os coeficientes de distribuição consoante as composições de equilíbrio resultantes. Com efeito, no ensaio E1 (Tabela 3.1.1), relativamente aos componentes aromáticos, a concentração de benzeno na fase aquosa é 980 ppm e de 80 ppm para o nitrobenzeno, sendo os respectivos coeficientes de distribuição $1,0 \times 10^{-3}$ e $1,3 \times 10^{-2}$. Relativamente aos componentes inorgânicos, a concentração de H_2SO_4 na fase orgânica é 12 ppm e de 1170 ppm para o HNO_3 , sendo os respectivos coeficientes de distribuição $2,0 \times 10^{-5}$ e $5,7 \times 10^{-2}$. Com este resultado é constatada uma facilidade de transferência do ácido nítrico da fase aquosa para a fase orgânica, largamente superior à da transferência do ácido sulfúrico. Este fenómeno de transferência do HNO_3 para a fase orgânica é inconveniente para o processo industrial de nitração porque oxida o benzeno a fenol, sendo este componente o precursor de nitrofenóis que são subprodutos inconvenientes do ponto de vista económico e ambiental.

Tabela 3.1.1 - Distribuição dos componentes aromáticos e inorgânicos entre as fases orgânica (F.O.) e ácida (F.A.) em misturas de nitração do benzeno com ácido misto. Condições: tempo de agitação = 15 min; tempo de decantação = 30 min.

	Ensaio	F Bz/AN (mol/mol)	T reacção (°C)	Benzeno		Ácido Nítrico		Ácido Sulfúrico		Água		Nitrobenzeno	
				F.O.	F.A.	F.O.	F.A.	F.O.	F.A.	F.O.	F.A.	F.O.	F.A.
% inicial	E1	1,5		3,5			1,9		57,5		37,1		
	E2	1,8		4,2			1,9		56,9		37,0		
	E3	2		7,1			2,8		60,4		29,7		
	E4	1,8		10,2			4,5		62,9		22,5		
% w/w	E1	1,5	25	99,24	0,098	0,1170	2,066	0,0012	58,10	0,0400	39,73	0,600	0,008
	E21		25	99,64	0,092	0,0831	2,098	0,0018	58,76	0,0399	39,04	0,234	0,016
	E22	1,8	25	99,57	0,103	0,0721	2,138	0,0046	59,58	0,0390	38,16	0,318	0,017
	E23		25	99,60	0,120	0,0707	2,012	0,0043	57,91	0,0400	39,93	0,287	0,018
	E3	2	25	95,78	0,009	0,2949	2,792	0,0010	62,28	0,0398	34,79	3,887	0,131
	E41	1,8	33	32,10	0,060	0,0014	0,000	0,0065	70,55	0,0399	29,04	67,85	0,354
	E42		33	35,75	0,079	0,0017	0,000	0,0086	70,53	0,0400	29,03	64,20	0,359
Kd	E1	1,5	25	0,0010		0,0566		0,00002		0,0010		0,0133	
	E21		25	0,0009		0,0396		0,00003		0,0010		0,0704	
	E22	1,8	25	0,0010		0,0337		0,00008		0,0010		0,0541	
	E23		25	0,0012		0,0351		0,00007		0,0010		0,0627	
	E3	2	25	0,0001		0,1056		0,00002		0,0011		0,0338	
	E41	1,8	33	0,0019		-		0,00009		0,0014		0,0052	
	E42		33	0,0022		-		0,00012		0,0014		0,0056	

Legenda:

F Bz/NA - Fração molar de benzeno e ácido nítrico

% w/w - percentagem mássica

Kd - Coeficiente de distribuição

A composição do estado de equilíbrio atingida no ensaio E2 foi determinada em triplicado (E21, E22 e E23), permitindo obter uma percepção do grau de variabilidade dos resultados dos ensaios. A concentração da fase aquosa é 1049 ± 144 ppm para o benzeno e 172 ± 8 ppm para o nitrobenzeno, sendo os respectivos coeficientes de distribuição $1,1 \times 10^{-3} \pm 1,4 \times 10^{-4}$ e $6,2 \times 10^{-2} \pm 8 \times 10^{-3}$. Relativamente aos componentes inorgânicos, a concentração de H_2SO_4 na fase orgânica é 36 ± 16 ppm e a de HNO_3 é de 753 ± 68 ppm, sendo os respectivos coeficientes de distribuição $6,0 \times 10^{-5} \pm 2,0 \times 10^{-5}$ e $3,6 \times 10^{-2} \pm 3,1 \times 10^{-3}$. Pode verificar-se que estes resultados são muito semelhantes aos obtidos no ensaio E1 porque, como referido, as condições estequiométricas iniciais são idênticas.

No ensaio E3 a concentração dos componentes aromáticos sofreu uma inversão. O teor de benzeno na fase aquosa passou para 90 ppm enquanto o de nitrobenzeno para 1300 ppm, sendo os respectivos coeficientes de distribuição $1,0 \times 10^{-4}$ e $3,4 \times 10^{-2}$, provavelmente devido à maior quantidade de nitrobenzeno formado, presente na fase orgânica (3,8 %). A concentração de H_2SO_4 na fase orgânica é de 10 ppm e o coeficiente de distribuição $2,0 \times 10^{-5}$, praticamente iguais aos obtidos no ensaio E1. A quantidade de HNO_3 na fase orgânica, que é de 2949 ppm, é bastante significativa, justificando um valor do coeficiente de distribuição de $1,0 \times 10^{-1}$, indicando que 10 % do agente de nitração disponível neste equilíbrio encontra-se na fase orgânica. A explicação para este facto deve-se à presença de um teor de nitrobenzeno na fase orgânica significativamente superior à dos ensaios E1-E2.

O HNO_3 encontra-se em vestígios no equilíbrio do ensaio E4 devido à sua completa conversão a nitrobenzeno. A concentração dos componentes presentes no sistema, determinada em duplicado (E41, E42), deu para o benzeno na fase aquosa 693 ± 137 ppm e 3570 ± 31 ppm para o nitrobenzeno, sendo os respectivos coeficientes de distribuição $2,0 \times 10^{-3} \pm 2,0 \times 10^{-4}$ e $5,4 \times 10^{-3} \pm 2,6 \times 10^{-4}$. A concentração de H_2SO_4 na fase orgânica é 80 ± 15 ppm e o coeficiente de distribuição $1,0 \times 10^{-4} \pm 2,0 \times 10^{-5}$, valores que são marcadamente superiores aos obtidos em E1-E3, devido ao enriquecimento bastante acentuado do sistema em nitrobenzeno que proporciona uma maior afinidade do ácido sulfúrico que o benzeno.

A Tabela 3.1.2 apresenta a concentração e os coeficientes de distribuição resultantes das experiências E5-E7, análogas aos ensaios E1-E4, em que foram analisados vários estados de equilíbrio ao longo do tempo da agitação da mistura de nitração do benzeno com ácido misto, evidenciando-se nas Figuras 3.1.1 a 3.1.6 as evoluções temporais destes parâmetros para cada ensaio. O consumo de benzeno e a formação de nitrobenzeno, que compõem a fase orgânica, ao longo do tempo de reacção, podem ser claramente evidenciados nas Figuras 3.1.1A, 3.1.3A e 3.1.5A e Figuras 3.1.1B, 3.1.3B e 3.1.5B, respectivamente. O grau de avanço da reacção também pode ser monitorizado nas Figuras 3.1.1D, 3.1.3D e 3.1.5D pelo desaparecimento do

ácido nítrico na fase aquosa, sendo bastante notório para o ensaio E7 (Figura 3.1.5D) nas condições mais favoráveis da sua ocorrência.

No ensaio E5, em que ocorre apenas uma ligeira conversão dos reagentes a nitrobenzeno, a composição do sistema multi-componente orgânico-aquoso é muito semelhante ao longo do tempo. Com efeito, a concentração de benzeno na fase aquosa para os cinco estados de equilíbrio mantém-se próximo dos 500 ppm (Figura 3.1.1A) e o coeficiente de distribuição da ordem dos $5,0 \times 10^{-4}$ (Figura 3.1.2A). Apesar do ligeiro enriquecimento da fase orgânica em nitrobenzeno, é verificado que tal afecta pouco a sua solubilidade na fase aquosa, percepcionando-se mesmo uma ligeira diminuição mas que se situa dentro do intervalo de erro das análises químicas, sendo da ordem de 300 ± 20 ppm (Figura 3.1.1B). Em consequência destas variações de concentração, o coeficiente de distribuição do nitrobenzeno decai ao longo do tempo (Figura 3.1.2A). A concentração de H_2SO_4 na fase orgânica mantém-se próxima dos 30 ppm (Figura 3.1.1C) e o coeficiente de distribuição cerca de $5,0 \times 10^{-5}$ (Figura 3.1.2B). O teor de HNO_3 na fase orgânica é de aproximadamente 1500 ppm (Figura 3.1.1D) e o coeficiente de distribuição cerca de $7,0 \times 10^{-2}$ (Figura 3.1.2B).

O impacto que o enriquecimento da fase orgânica em nitrobenzeno tem na solubilidade deste componente e do benzeno na fase aquosa, bem como do HNO_3 na fase orgânica é perceptível no ensaio E6. Este ensaio apresenta semelhança estequiométrica ao ensaio E3 (Tabela 3.1.1), tendo gerado resultados semelhantes, rondando o teor de benzeno e nitrobenzeno na fase aquosa os 100 ppm (Figura 3.1.3A) e 2000 ppm (Figura 3.1.3B), respectivamente. O empobrecimento e enriquecimento da fase orgânica em benzeno e nitrobenzeno, respectivamente, sem alteração significativa da concentração destes parâmetros na fase aquosa, levam a um aumento e diminuição dos correspondentes coeficientes de distribuição (Figura 3.1.4A).

Tabela 3.1.2 - Distribuição dos componentes aromáticos e inorgânicos entre as fases orgânica (F.O.) e ácida (F.A.) em misturas de nitração do benzeno com ácido misto. Condições: tempo de decantação = 30 min.

	Ensaio	tempo agitação (min)	T reacção (°C)	F Bz/AN (mol/mol)	Benzeno		Ácido Nítrico		Ácido Sulfúrico		Água		Nitrobenzeno		
					F.O.	F.A.	F.O.	F.A.	F.O.	F.A.	F.O.	F.A.	F.O.	F.A.	
% inicial	E5			1	2,4			2,0		58,6		37,1			
	E6			1,1	3,9			2,9		62,5		30,7			
	E7			1,2	6,8			4,7		65,1		23,4			
% w/w	E51	1	25	1	99,62	0,049	0,160	2,18	0,0015	59,71	0,045	38,03	0,174	0,031	
	E52	2			99,58	0,057	0,173	2,20	0,0029	59,68	0,064	38,03	0,183	0,032	
	E53	5			99,57	0,048	0,153	2,37	0,0023	59,52	0,056	38,03	0,220	0,029	
	E54	10			99,50	0,049	0,156	2,24	0,0035	59,66	0,065	38,03	0,279	0,028	
	E55	15			99,46	0,055	0,155	2,23	0,0037	59,66	0,048	38,03	0,329	0,027	
	E61	1	25	1,1	96,31	0,005	0,309	3,15	0,0052	63,02	0,120	33,62	3,256	0,212	
	E62	2			95,36	0,005	0,320	2,93	0,0034	63,24	0,097	33,62	4,222	0,201	
	E63	5			93,23	0,006	0,381	3,05	0,0040	63,11	0,101	33,61	6,289	0,225	
	E64	10			90,26	0,011	0,421	3,04	0,0034	63,14	0,089	33,62	9,222	0,195	
	E65	15			87,60	0,012	0,452	2,93	0,0030	63,26	0,116	33,63	11,832	0,171	
	E71	1	45		1,2	41,67	0,005	1,4818	1,67	0,0482	72,03	0,279	25,67	56,52	0,623
	E72	2	57			23,16	0,001	0,8075	0,68	0,1859	72,30	0,152	26,43	75,69	0,584
	E73	5	59			11,94	0,013	0,0032	0,04	0,0272	72,23	0,051	27,06	87,98	0,662
	E74	10	41			11,07	0,027	0,0002	0,01	0,0202	72,46	0,216	26,94	88,69	0,554
	E75	15	32			9,53	0,021	0,0002	0,01	0,0354	72,45	0,128	26,93	90,30	0,590

Continuação da Tabela 3.1.2.

Kd	E51	1	25	1	0,0005	0,07	0,00003	0,0012	0,176
	E52	2			0,0006	0,08	0,00005	0,0017	0,173
	E53	5			0,0005	0,06	0,00004	0,0015	0,134
	E54	10			0,0005	0,07	0,00006	0,0017	0,100
	E55	15			0,0006	0,07	0,00006	0,0013	0,083
	E61	1	25	1,1	0,0001	0,10	0,00008	0,0036	0,065
	E62	2			0,0001	0,11	0,00005	0,0029	0,048
	E63	5			0,0001	0,12	0,00006	0,0030	0,036
	E64	10			0,0001	0,14	0,00005	0,0027	0,021
	E65	15			0,0001	0,15	0,00005	0,0034	0,014
	E71	1	45	1,2	0,0001	0,89	0,00067	0,0109	0,011
	E72	2	57		0,0001	1,18	0,00257	0,0058	0,008
	E73	5	59		0,0011	0,09	0,00038	0,0019	0,008
	E74	10	41		0,0024	0,01	0,00028	0,0080	0,006
	E75	15	32		0,0022	0,04	0,00049	0,0047	0,007

Legenda:

F Bz/NA - Fração molar de benzeno e ácido nítrico

% w/w - percentagem mássica

Kd - Coeficiente de distribuição

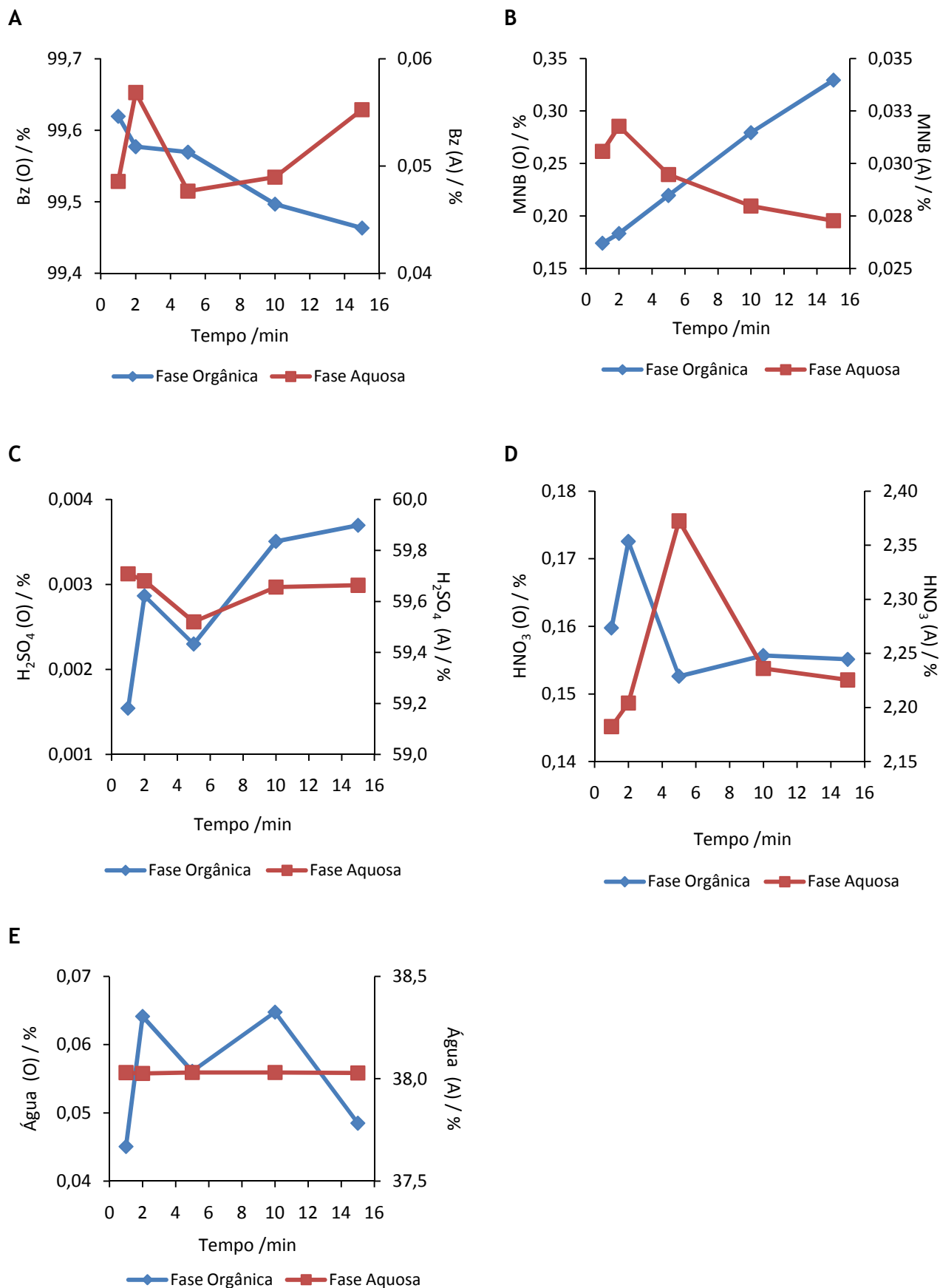


Figura 3.1.1 - Composição da fase orgânica e da fase ácida para o ensaio E5: A - Benzeno, B - Nitrobenzeno, C - Ácido Sulfúrico, D - Ácido Nítrico e E - Água.

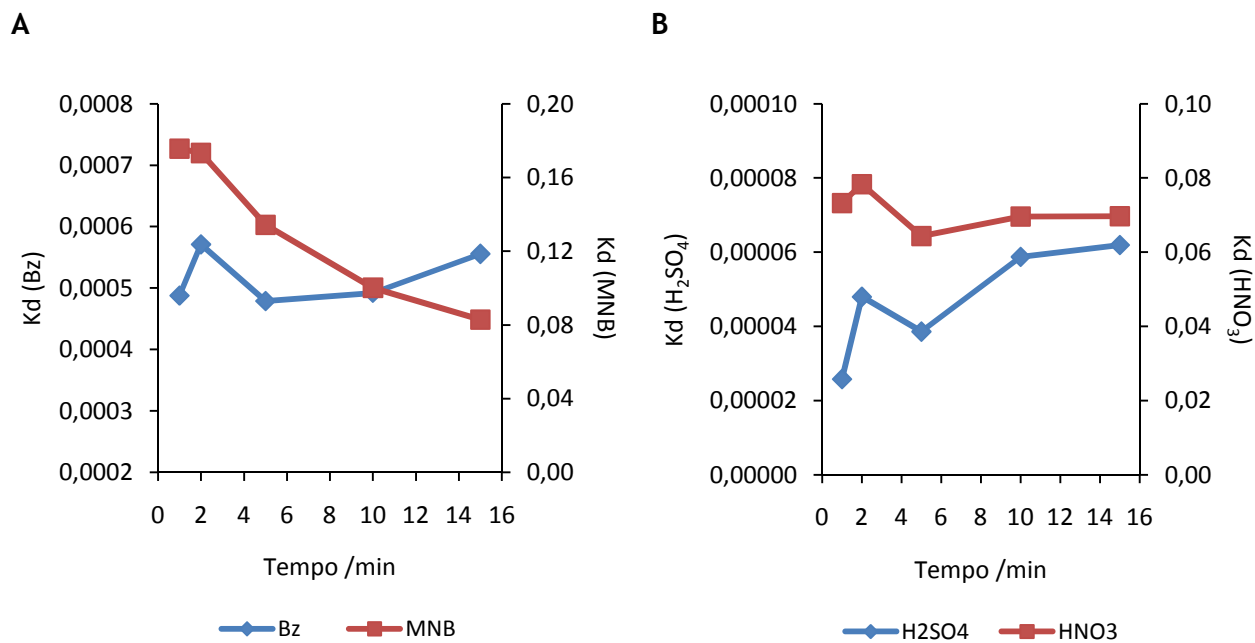


Figura 3.1.2 - Coeficientes de distribuição para o ensaio E5: A - compostos aromáticos, B - compostos inorgânicos.

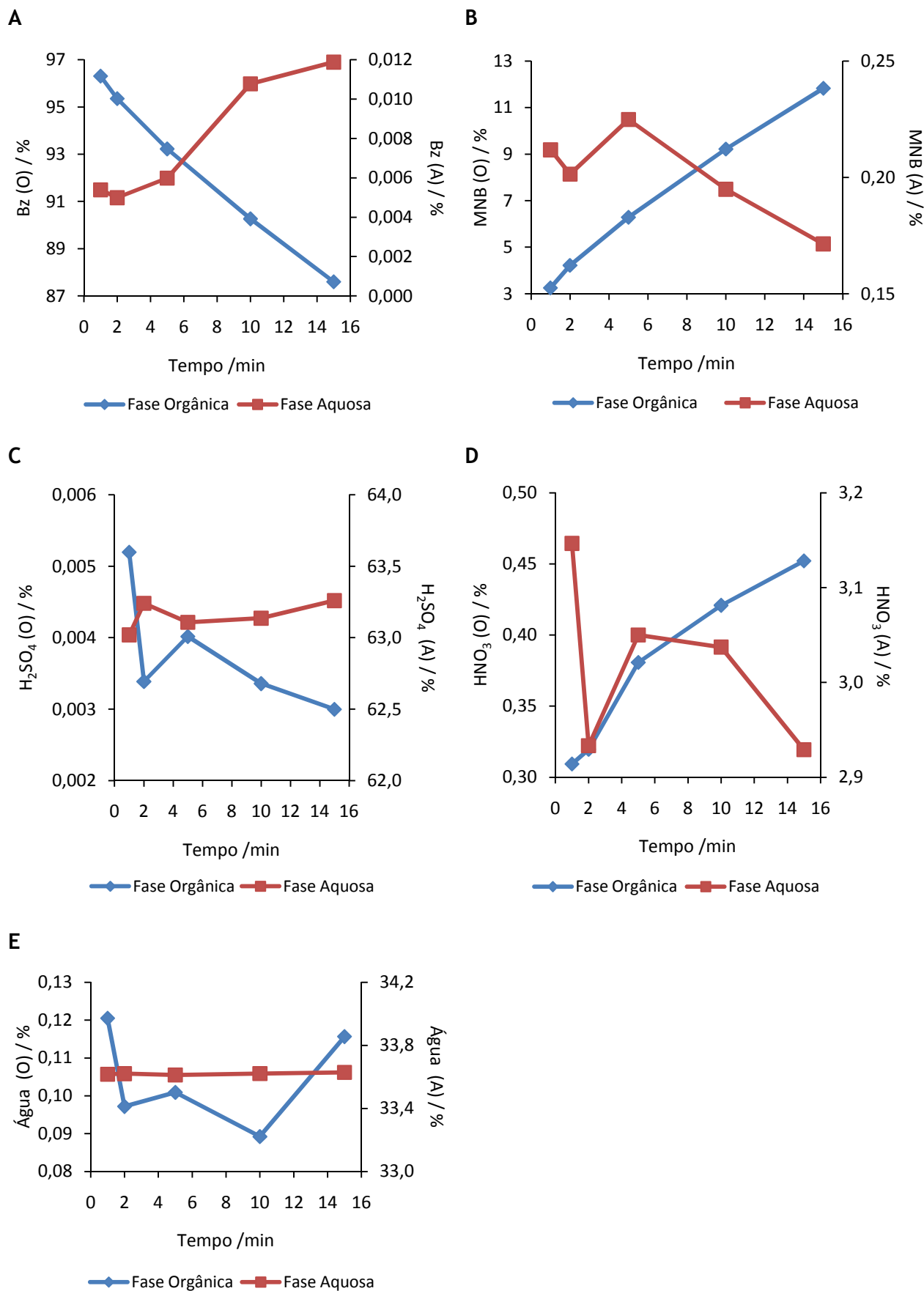


Figura 3.1.3 - Composição da fase orgânica e da fase ácida para o ensaio E6: A - Benzeno, B - Nitrobenzeno, C - Ácido Sulfúrico, D - Ácido Nítrico e E - Água.

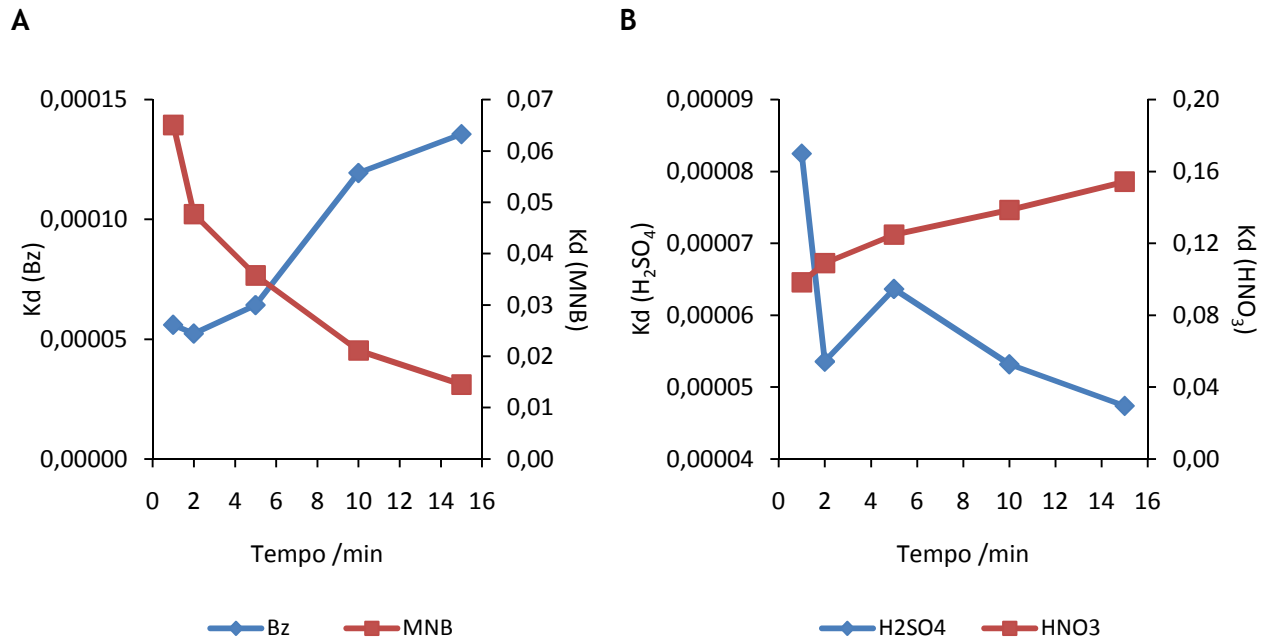


Figura 3.1.4 - Coeficientes de distribuição para o ensaio E6: A - compostos aromáticos, B - compostos inorgânicos.

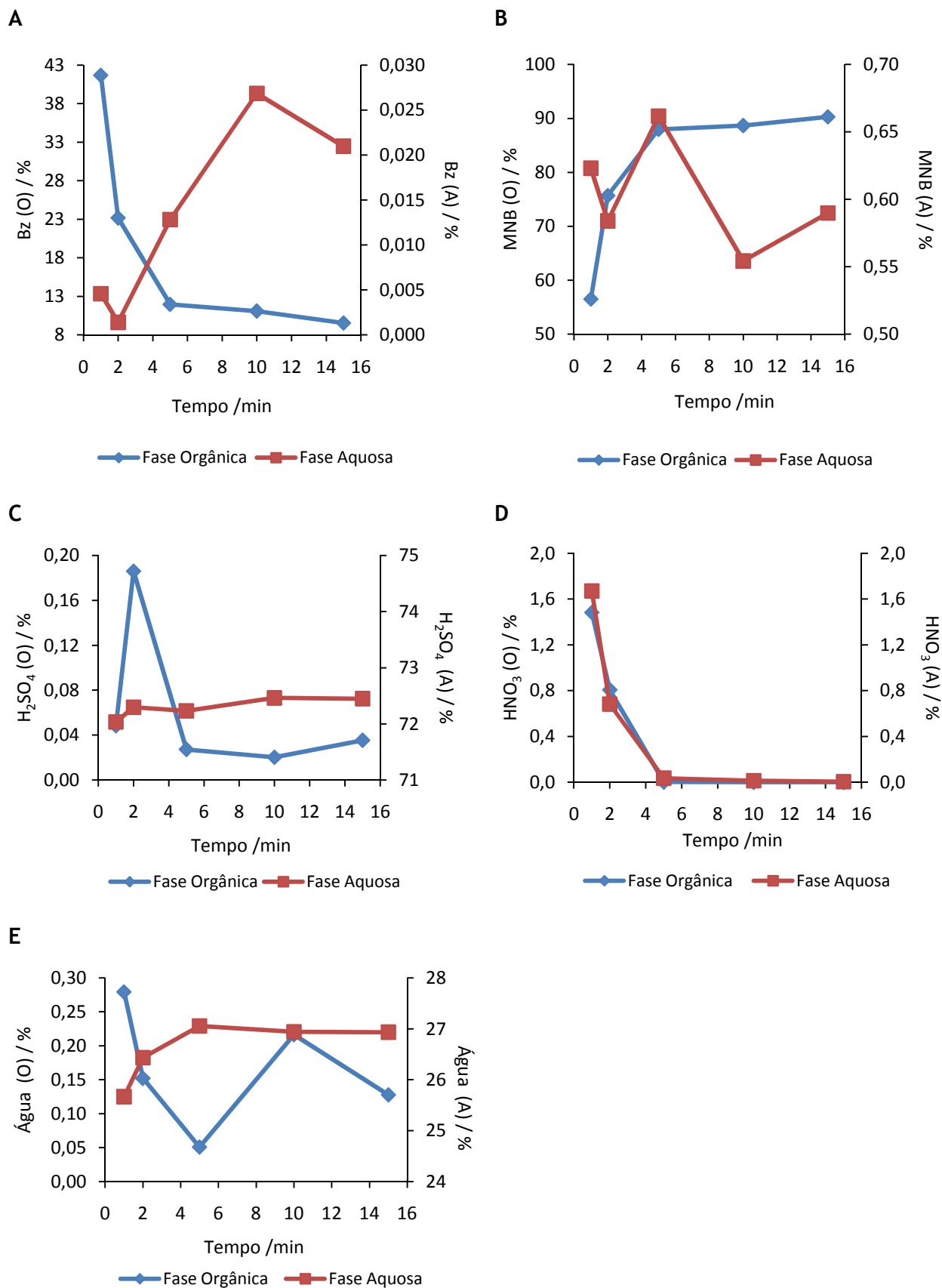


Figura 3.1.5 - Composição da fase orgânica e da fase ácida para o ensaio E7: A - Benzeno, B - Nitrobenzeno, C - Ácido Sulfúrico, D - Ácido Nítrico e E - Água.

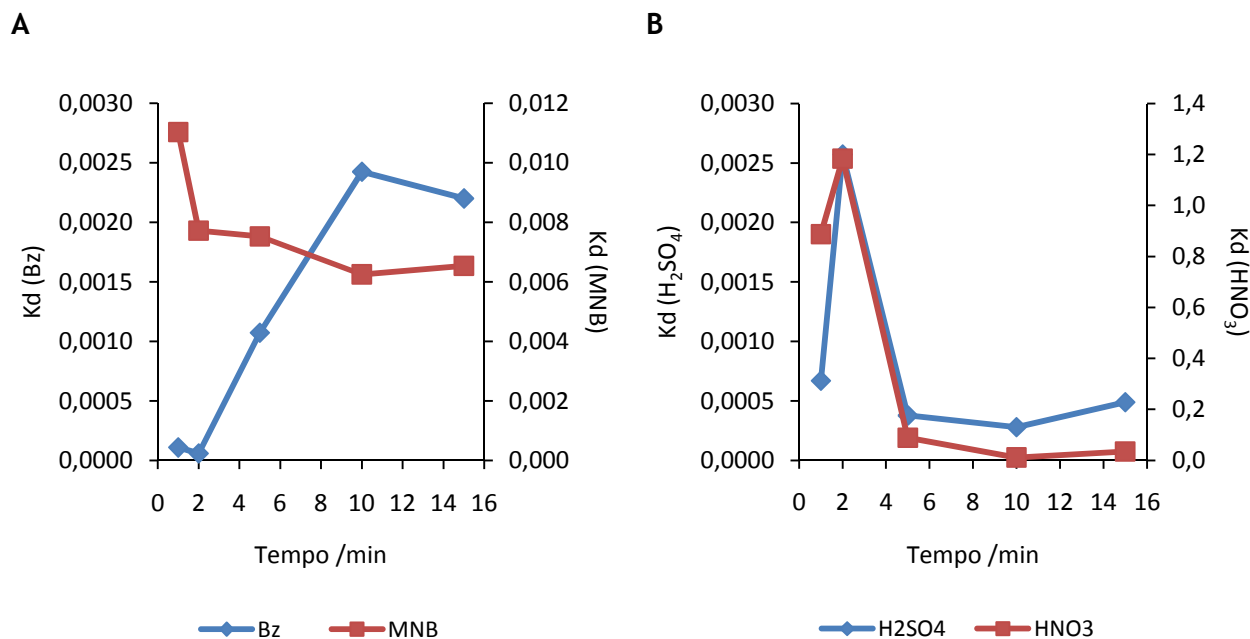


Figura 3.1.6 - Coeficientes de distribuição para o ensaio E7: A - compostos aromáticos, B - compostos inorgânicos.

Para o H_2SO_4 , a sua concentração na fase orgânica mantém-se novamente praticamente inalterada em torno dos 30 ppm (Figura 3.1.3C) e o coeficiente de distribuição cerca de $5,0 \times 10^{-5}$ (Figura 3.1.4B) mas, para o HNO_3 , a sua solubilidade na fase orgânica aumenta com o decurso da reacção à medida que sobe o teor de nitrobenzeno (Figura 3.1.3D), com consequente ligeiro acréscimo do coeficiente de distribuição enquanto permanece significativa quantidade de HNO_3 na fase aquosa (Figura 3.1.4B).

No ensaio E7 a solubilidade do benzeno na fase aquosa varia entre os 50 a 200 ppm (Figura 3.1.5A) enquanto a do nitrobenzeno ronda os 6000 ppm (Figura 3.1.5A), devido aos níveis bastante significativos de formação de nitrobenzeno por reacção, resultando os coeficientes de distribuição da Figura 3.1.6A. Para estes teores de nitrobenzeno, o teor de ácido sulfúrico na fase orgânica revela-se bastante significativo, acima de 200 ppm, quando comparado com os ensaios anteriores, onde eram obtidos valores inferiores a 30 ppm, tornando o seu coeficiente de distribuição uma ordem de grandeza superior. Enquanto existe ácido nítrico por converter e aos níveis de nitrobenzeno que são obtidos nesta experiência, verifica-se que o ácido nítrico apresenta uma afinidade bastante significativa para a fase orgânica. Com efeito, ocorrem situações, como por exemplo, passado 1 min de reacção, em que o teor de ácido nítrico na fase orgânica é cerca de 1,4 % vs 1,7 % na fase aquosa (Figura 3.1.5D), resultando um coeficiente de distribuição de $9,0 \times 10^{-1}$ (Figura 3.1.6B).

Na Tabela 3.1.3 apresenta-se a distribuição dos componentes para uma mistura de nitrção do benzeno (contendo inicialmente 2,5 % de nitrobenzeno) com ácido misto a baixa temperatura (5 °C). A Figura 3.1.7A mostra que a solubilidade do benzeno situa-se à volta dos 1200 ppm, tendo aumentado com o abaixamento da temperatura, quando comparado com o ensaio E5 (500 ppm), que apresenta uma composição semelhante da fase orgânica. O teor de nitrobenzeno, ao contrário do benzeno, diminuiu com o abaixamento da temperatura, rondando os 100 ppm (Figura 3.1.7B) em vez dos 300 ppm obtidos a 25 °C no E5. A solubilidade do ácido nítrico também diminuiu com a diminuição de temperatura, rondando os 400 ppm (Figura 3.1.7D) vs os 1500 ppm no ensaio E5. O ácido sulfúrico é detectado em quantidade vestigial, à volta de 4 ppm (Figura 3.1.7C). Os coeficientes de distribuição dos vários componentes encontram-se dentro os valores típicos que têm sido obtidos (Figuras 3.1.8A e 3.1.8B).

Após estes oito ensaios é possível verificar que na fase aquosa a solubilidade do benzeno e nitrobenzeno rondam os 0,1 % e os 0,6 %, respectivamente, com correspondentes coeficientes de distribuição da ordem dos 10^{-4} e 10^{-3} . Por outro lado, a solubilidade do ácido sulfúrico na fase orgânica é bastante inferior à do ácido nítrico com coeficientes de distribuição na ordem dos 10^{-5} e 10^{-2} , respectivamente.

Tabela 3.1.3 - Distribuição dos componentes aromáticos e inorgânicos entre as fases orgânica (F.O.) e ácida (F.A.) numa mistura de nitração do benzeno com ácido misto. Condições: $T = 5\text{ }^{\circ}\text{C}$; tempo de decantação = 30 min.

	Ensaio	tempo agitação (min)	F Bz/NA (mol/mol)	Benzeno		Ácido Nítrico		Ácido Sulfúrico		Água		Nitrobenzeno	
				F.O.	F.A.	F.O.	F.A.	F.O.	F.A.	F.O.	F.A.	F.O.	F.A.
% inicial	E8		1,0	2,4		1,9		58,6		37,1			
% w/w	E81	1	1,0	97,62	0,129	0,035	2,25	0,0004	58,66	0,0452	38,94	2,2981	0,0135
	E82	2		97,20	0,134	0,042	2,25	0,0004	58,66	0,0642	38,94	2,6971	0,0125
	E83	5		97,49	0,092	0,038	2,25	0,0003	58,69	0,0561	38,96	2,4177	0,0107
	E84	10		97,54	0,115	0,039	2,25	0,0003	58,67	0,0648	38,95	2,3575	0,0099
	E85	15		97,45	0,141	0,036	2,25	0,0008	58,66	0,0486	38,94	2,4679	0,0111
Kd	E81	1	1,0	0,0013		0,0157		0,000006		0,0012		0,0059	
	E82	2		0,0014		0,0185		0,000007		0,0016		0,0046	
	E83	5		0,0009		0,0170		0,000005		0,0014		0,0044	
	E84	10		0,0012		0,0173		0,000006		0,0017		0,0042	
	E85	15		0,0014		0,0161		0,000013		0,0012		0,0045	

Legenda:

F Bz/NA - Fracção molar de benzeno e ácido nítrico

% w/w - percentagem mássica

Kd - Coeficiente de distribuição

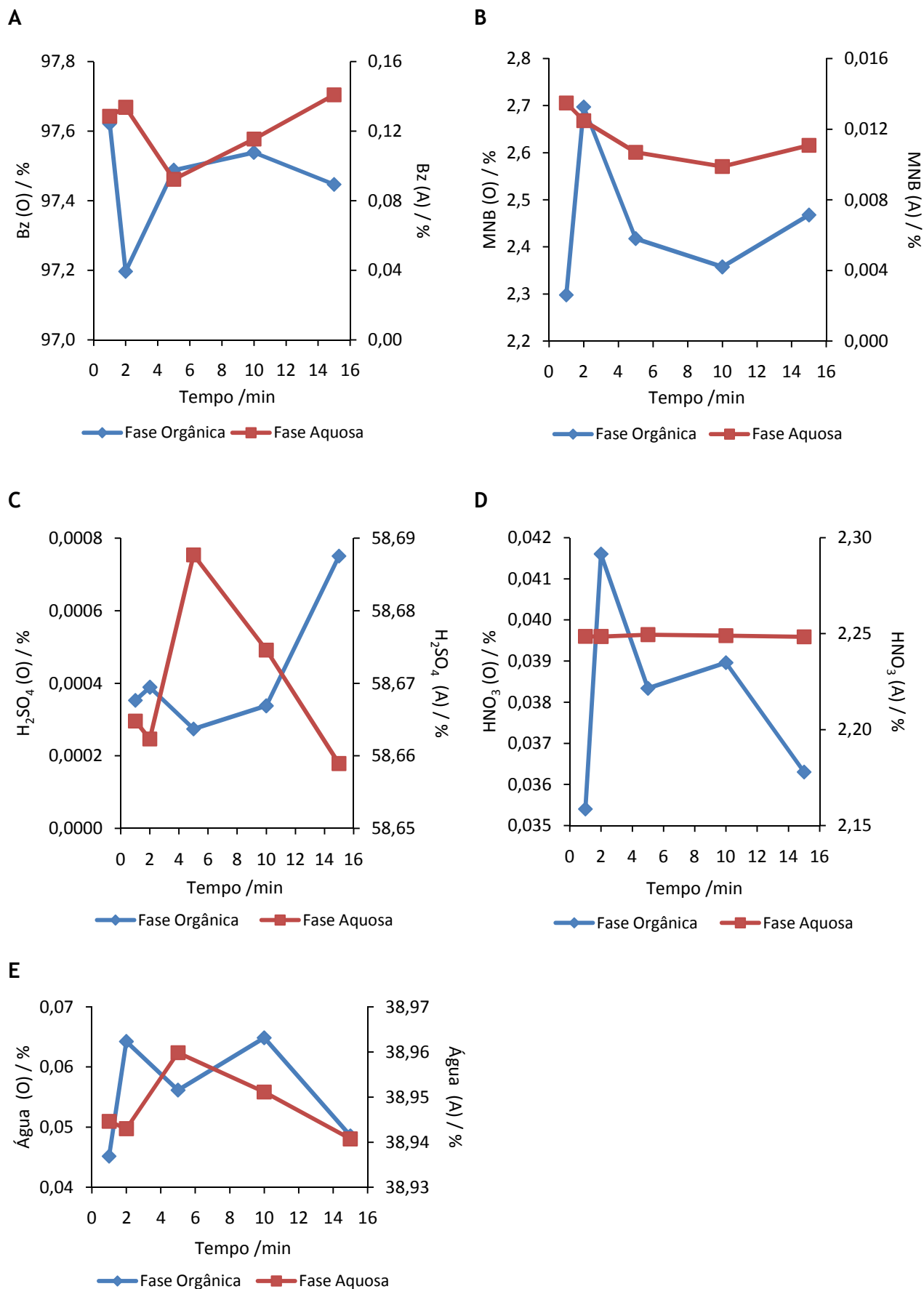


Figura 3.1.7 - Composição da fase orgânica e da fase ácida para o ensaio E8: A - Benzeno, B - Nitrobenzeno, C - Ácido Sulfúrico, D - Ácido Nítrico e E - Água.

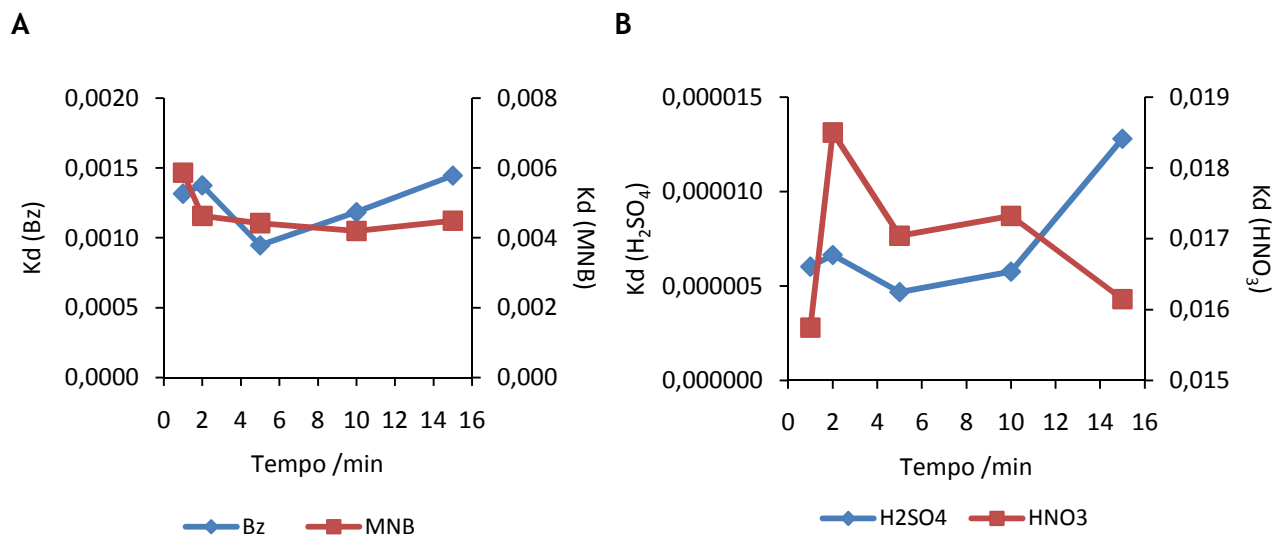


Figura 3.1.8 - Coeficientes de distribuição para o ensaio E8: A - compostos aromáticos, B - compostos inorgânicos.

Na Tabela 3.1.4 apresenta-se a distribuição dos componentes para uma mistura de nitração do benzeno com ácido misto a uma temperatura mais elevada (55 °C). As Figura 3.1.9A e 3.1.9B mostram a variação da composição da fase orgânica em benzeno e nitrobenzeno ao longo do tempo, à medida que ocorre a conversão dos reagentes. A solubilidade do benzeno na fase aquosa (Figura 3.1.9A) situa-se à volta dos 200 ppm, tendo diminuído com o acréscimo da temperatura, quando comparado com o ensaio E5 (500 ppm). Apesar de ser bastante diferente a composição da fase orgânica no ensaio E9 relativamente a E5, é confirmada a tendência observada no ensaio E8, de que a solubilidade do benzeno na fase aquosa diminui com o aumento da temperatura. O teor de nitrobenzeno na fase aquosa ronda os 3000 ppm, notando-se uma tendência de acréscimo com a conversão (Figura 3.1.9B), sendo superior ao obtido a 25 °C no E5 (300 ppm). A solubilidade do ácido nítrico na fase orgânica é bastante significativa, acima de 1 % (Figura 3.1.9C), devido a níveis apreciáveis de nitrobenzeno no sistema, que quando mais elevados mais extraem o agente nitrante da fase aquosa, como pode ser verificado pelo ligeiro acréscimo do coeficiente de distribuição (Figura 3.1.10B). Como já mencionado, este fenómeno é um inconveniente porque proporciona a oxidação do benzeno e inicia as reacções paralelas de formação de subprodutos/contaminantes no processo industrial de produção nitrobenzeno. Também pode constatar-se, ao comparar o ensaio a 25 °C (E5) com o equilíbrio aos 2 min, que apresenta composições similares da fase orgânica em benzeno e nitrobenzeno (Tabela 3.1.2), que a solubilidade do ácido nítrico aumenta com a temperatura, o que é evidenciado pelo valor mais elevado do coeficiente de distribuição (Tabela 3.1.4).

Tabela 3.1.4 - Distribuição dos componentes aromáticos e inorgânicos entre as fases orgânica (F.O.) e ácida (F.A.) numa mistura de nitração do benzeno com ácido misto. Condições: $T = 55\text{ }^{\circ}\text{C}$; tempo de decantação = 30 min.

	Ensaio	tempo agitação (min)	FBz/NA (mol/mol)	Benzeno		Ácido Nítrico		Ácido Sulfúrico		Água		Nitrobenzeno	
				F.O.	F.A.	F.O.	F.A.	F.O.	F.A.	F.O.	F.A.	F.O.	F.A.
% inicial	E9		1,1	6,3		4,7		56,2		32,8			
% w/w	E91	2	1,1	94,06	0,009	1,64	4,80	0,0108	56,45	0,128	38,46	4,16	0,279
	E92	3		91,90	0,024	1,61	4,43	0,0095	56,82	0,143	38,46	6,34	0,259
	E93	6		86,91	0,014	1,55	4,36	0,0066	56,88	0,142	38,45	11,39	0,287
	E94	11		80,29	0,014	1,47	3,91	0,0063	57,32	0,155	38,44	18,08	0,322
	E95	16		72,24	0,019	1,20	3,49	0,0040	57,73	0,164	38,44	26,39	0,324
Kd	E91	2	1,1	0,0001		0,341		0,00019		0,003		0,067	
	E92	3		0,0003		0,363		0,00017		0,004		0,041	
	E93	6		0,0002		0,355		0,00012		0,004		0,025	
	E94	11		0,0002		0,377		0,00011		0,004		0,018	
	E95	16		0,0003		0,345		0,00007		0,004		0,012	

Legenda:

F Bz/NA - Fração molar de benzeno e ácido nítrico

% w/w - percentagem mássica

Kd - Coeficiente de distribuição

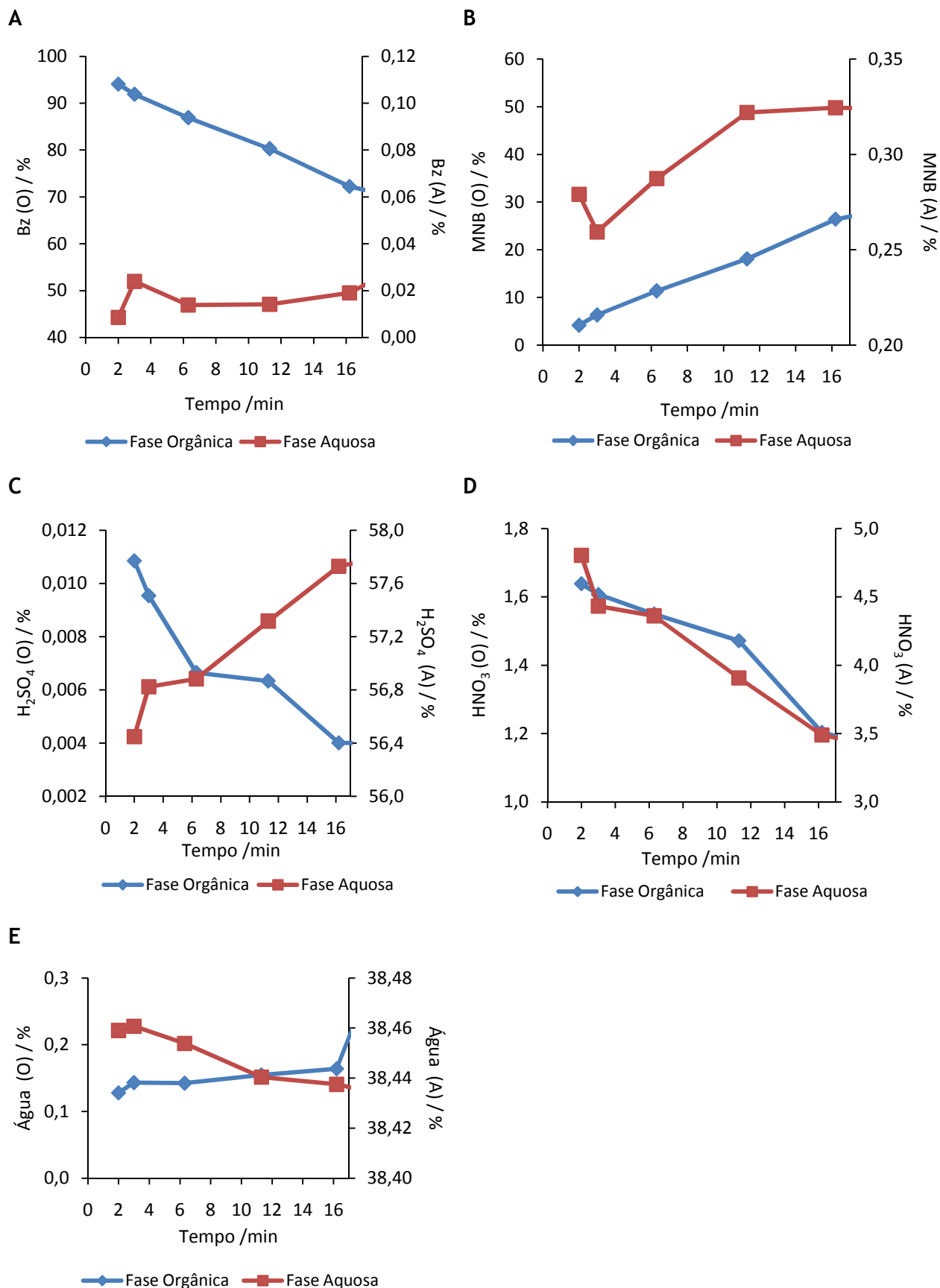


Figura 3.1.9 - Composição da fase orgânica e da fase ácida para o ensaio E9: A - Benzeno, B - Nitrobenzeno, C - Ácido Sulfúrico, D - Ácido Nítrico e E - Água.

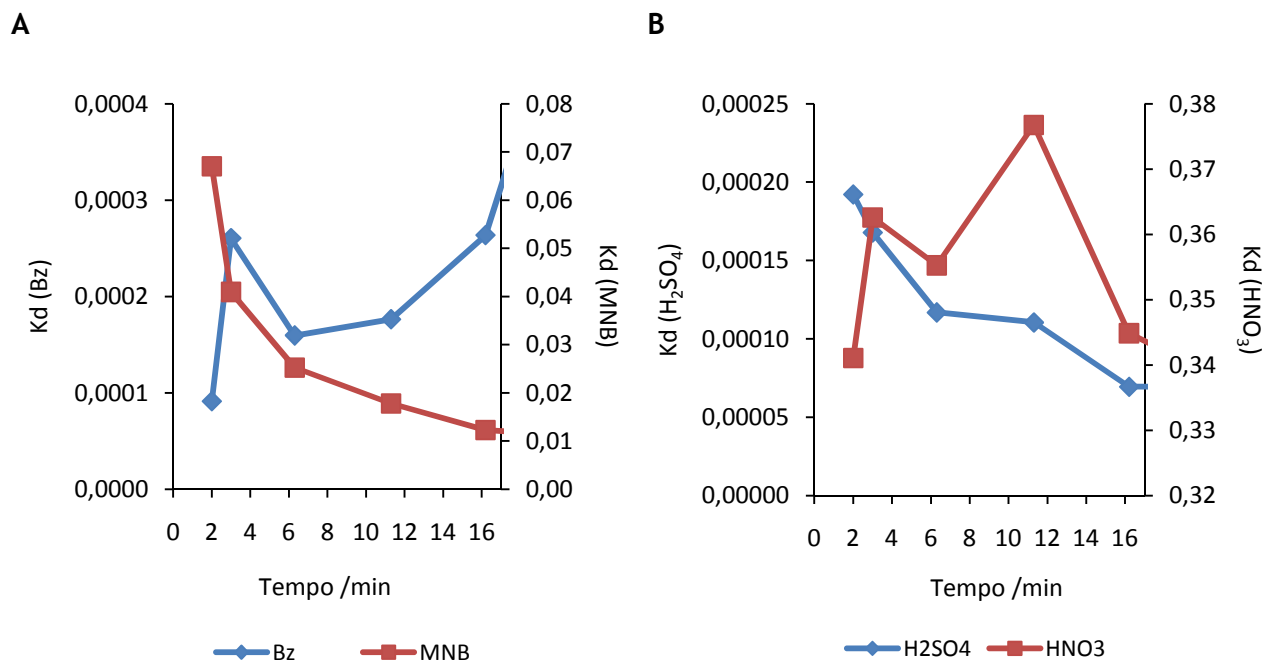


Figura 3.1.10 - Coeficientes de distribuição para o ensaio E9: A - compostos aromáticos, B - compostos inorgânicos.

Os dados obtidos ao longo dos ensaios efectuados permitem resumir que os valores t picos de solubilidade foram inferiores a 0,1 % e 0,6 % para o benzeno e nitrobenzeno na fase aquosa, respectivamente, com correspondentes coeficientes de distribuição da ordem de 10^{-4} e 10^{-3} . A solubilidade do ácido nítrico na fase orgânica atingiu 1,7 % quando esta estava enriquecida em nitrobenzeno com coeficiente de distribuição nestes estágios da ordem de 10^{-1} . A solubilidade do ácido sulfúrico na fase orgânica é bastante inferior   do ácido nítrico, sendo inferior a 0,05 % com coeficiente de distribuição na ordem dos 10^{-5} .

Caso de estudo 2 - Validação do método para quantificação de ácido sulfúrico no nitrobenzeno

Na Tabela 3.2.1 apresentam-se as condições de preparação de amostra para cromatografia iónica, por extracção dos componentes inorgânicos (nitritos, nitratos, sulfatos) presentes na corrente de nitrobenzeno da etapa de extracção ácida, mostrando-se na Tabela 3.2.2 os resultados das análises. É de salientar que A1, A2 e A3 são três amostras recolhidas sequencialmente e tem como objectivo medir o desvio da amostragem. A1 1, A1 2 e A1 3 são três amostras preparadas a partir da amostra A1, para avaliar o desvio da preparação de amostras. A amostra A1 2 foi ainda injectada em triplicado (A1 21, A1 22, A1 23) de modo a verificar o desvio da análise.

Tabela 3.2.1 - Condições de preparação de amostra para IC.

Amostras	A1			A2	A3
Massa (g)	A1 1	A1 2	A1 3	A2 1	A3 1
Amostra	3,36	3,21	3,48	3,70	3,31
Água	17,7	16,2	18,5	23,3	17,6
Total	21,1	19,4	22,0	27,0	20,9

Tabela 3.2.2 - Análise de IC da corrente de nitrobenzeno da etapa de extracção ácida.

Amostra	A1				A2	A3	
Concentração (ppm)	A1 1	A1 2			A1 3	A2 1	A3 1
	A1 1 1	A1 2 1	A1 2 2	A1 2 3	A1 3 1	A2 1 1	A3 1 1
Nitritos	6,7	10,1	9,1	7,0	7,8	13,9	11,4
Nitratos	12,6	18,3	15,8	16,3	11,5	20,0	20,4
Sulfatos	135,4	141,9	134,7	135,3	127,3	145,7	141,5

Na Tabela 3.2.3 apresentam-se os desvios associados à amostragem, podendo ser verificado um teor médio de sulfatos de 140,7 ppm e um desvio de amostragem de 3,9 %, enquanto que para os nitratos a concentração é de 18,4 ppm com um desvio de 16,7 %.

Tabela 3.2.3 - Desvios associados à amostragem.

Concentração (ppm)	A1 médio	A2	A3	Média	Desvio Padrão	Desvio (%)
Nitritos	8,1	13,9	11,4	11,1	2,9	25,9
Nitratos	14,9	19,9	20,4	18,4	3,1	16,7
Sulfatos	134,9	145,7	141,4	140,7	5,4	3,9

Na Tabela 3.2.4 apresentam-se os desvios associados à injeção da amostra no cromatógrafo iónico, podendo ser verificado um teor médio de sulfatos de 137,3 ppm e um desvio de injeção 2,9 %, enquanto que para os nitratos a concentração média é de 16,8 ppm com um desvio de 7,9 %.

Tabela 3.2.4 - Desvios associados à injeção da amostra.

Concentração (ppm)	A1 → A1 2			Média	Desvio Padrão	Desvio (%)
	A1 2 1	A1 2 2	A1 2 3			
Nitritos	10,1	9,1	7,0	8,7	1,6	18,3
Nitratos	18,3	15,8	16,3	16,8	1,3	7,9
Sulfatos	141,9	134,7	135,3	137,3	4,0	2,9

Sob a amostra A1 3 foi efectuada uma 2ª extracção, tendo-se verificado que 1,4 ppm (≈ 1 %) de sulfatos (Tabela 3.2.5) não foram removidos na 1ª extracção.

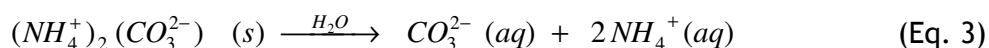
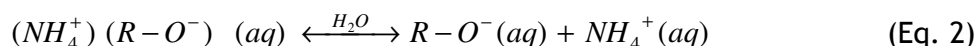
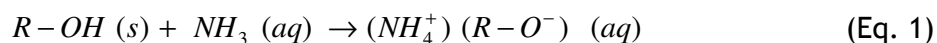
Tabela 3.2.5 - Segunda extracção da fase orgânica na amostra A1 3.

Concentração (ppm)	2ª Extracção	Média da 1ª extracção
Nitritos	0,3	11,1
Nitratos	0,3	18,4
Sulfatos	1,4	140,7

Estes testes simples elucidam a fiabilidade do método que tinha sido desenvolvido internamente. Deste modo, é possível monitorizar a eficiência da etapa de extracção ácida e estabelecer uma ligação com o controlo do processo e as emissões de SO₂.

Caso de estudo 3 - Efeito do ião comum na solubilidade dos nitrofenóis

Na etapa da extracção básica, os nitrofenóis, que são ácidos orgânicos, reagem com as soluções aquosas amoniacais formando os respectivos sais de nitrofenolato de amónio (Eq. 1). Estes sais são solúveis em água, podendo formar soluções saturadas em equilíbrio com os respectivos iões a uma temperatura estabelecida (Eq. 2). A diminuição da temperatura desloca o equilíbrio no sentido inverso ocasionando a diminuição da solubilidade com consequente precipitação do sal. Este é um problema a evitar no processo pois pode ocasionar obstruções em certos equipamentos, além de diminuir a eficiência da etapa de extracção. Outro factor que pode proporcionar a diminuição da solubilidade é efeito do ião comum. Como já mencionado, em trabalhos anteriores realizados internamente, foi detectada a presença de carbonato de amónio na corrente aquosa de nitrofenóis e também já ocorreram problemas de entupimentos com nitrofenolatos de amónio precipitados, tendo sido sugerido como causa deste problema, a diminuição da solubilidade derivada do efeito do ião comum. Neste caso de estudo pretende-se fundamentar convenientemente esta explicação, de modo a validar a implementação de alterações na fábrica que permitam a eliminação do carbonato de amónio do processo.



R = nitro, dinitro, trinitrofenol.

A Tabela 3.3.1 apresenta os resultados da concentração dos nitrofenolatos de amónio (DNF - dinitrofenolato de amónio; TNF - trinitrofenolato de amónio) na corrente da extracção básica na ausência de carbonato de amónio, bem como algumas observações visuais obtidas no decurso da experiência. Na Figura 3.3.1. pode ser observado um aumento da solubilidade com a temperatura. Atingidos os cerca de 42 °C, a concentração total de nitrofenolatos de amónio (DNF+TNF) mantém-se inalterada num patamar à volta de 2,7 %, situação correspondente à dissolução completa.

Tabela 3.3.1 - Concentração de nitrofenolatos de amónio na corrente da extracção básica na ausência de carbonato de amónio.

Temperatura (°C)	Observação	DNF %	TNF %	DNF+TNF %
22,0	Precipitado	0,34	0,35	0,68
27,2	Precipitado	0,45	0,50	0,96
32,1	Precipitado	0,61	0,72	1,34
36,7	Precipitado	0,84	1,02	1,85
39,1	Dissolução parcial	1,01	1,23	2,24
41,6	Dissolução parcial	1,12	1,46	2,59
46,4	Dissolução	1,16	1,54	2,71
51,1	Dissolução	1,15	1,53	2,68
55,9	Dissolução	1,16	1,53	2,68

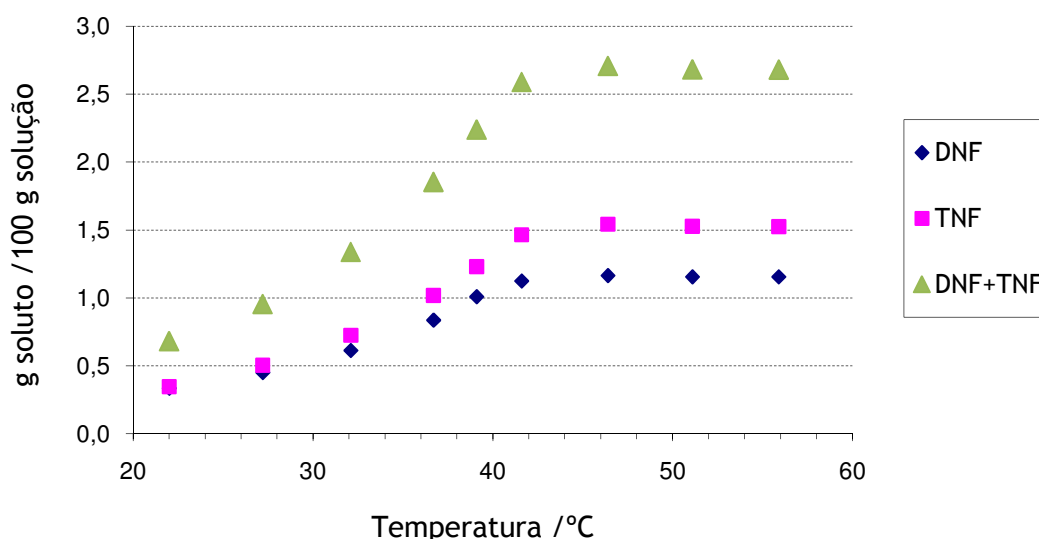


Figura 3.3.1 - Solubilidade de nitrofenolatos de amónio na corrente da extracção básica em função da temperatura, na ausência de carbonato de amónio.

A Tabela 3.3.2 apresenta os resultados da concentração dos nitrofenolatos de amónio na corrente da extracção básica na presença de carbonato de amónio. Tal como na experiência sem carbonatos, na Figura 3.3.2 pode ser observado um aumento da solubilidade com a temperatura. Porém, na presença de carbonato de amónio, a dissolução completa dos nitrofenolatos de amónio ocorre só aos 58 °C, ou seja uma diferença de 16 °C relativamente à ausência de carbonato de amónio.

Tabela 3.3.2 - Concentração de nitrofenolatos de amónio na corrente da extracção básica na presença de carbonato de amónio (2 %).

Temperatura (°C)	Observação	DNF %	TNF %	(DNF+TNF) %
22,3	Precipitado	0,10	0,11	0,21
27,1	Precipitado	0,13	0,14	0,26
32,0	Precipitado	0,17	0,19	0,36
36,8	Precipitado	0,24	0,26	0,51
39,2	Precipitado	0,29	0,31	0,61
41,5	Precipitado	0,34	0,37	0,72
46,2	Precipitado	0,50	0,55	1,04
51,0	Precipitado	0,72	0,82	1,54
55,6	Precipitado	1,03	1,24	2,27
57,9	Dissolução parcial	1,11	1,44	2,55
60,2	Dissolução	1,10	1,44	2,53

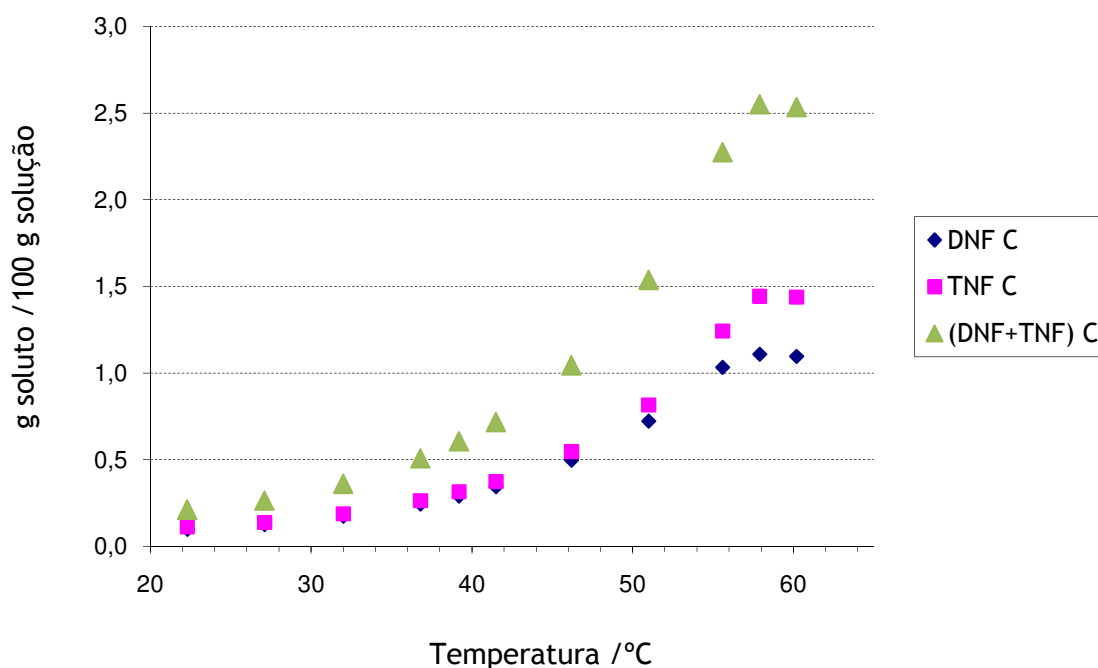


Figura 3.3.2 - Solubilidade de nitrofenolatos de amónio na corrente da extracção básica em função da temperatura, na presença de carbonato de amónio (2 %).

Na Figura 3.3.3 mostram-se as curvas de solubilidade dos nitrofenolatos com e sem carbonatos para melhor visualização do desfasamento entre ambos os casos.

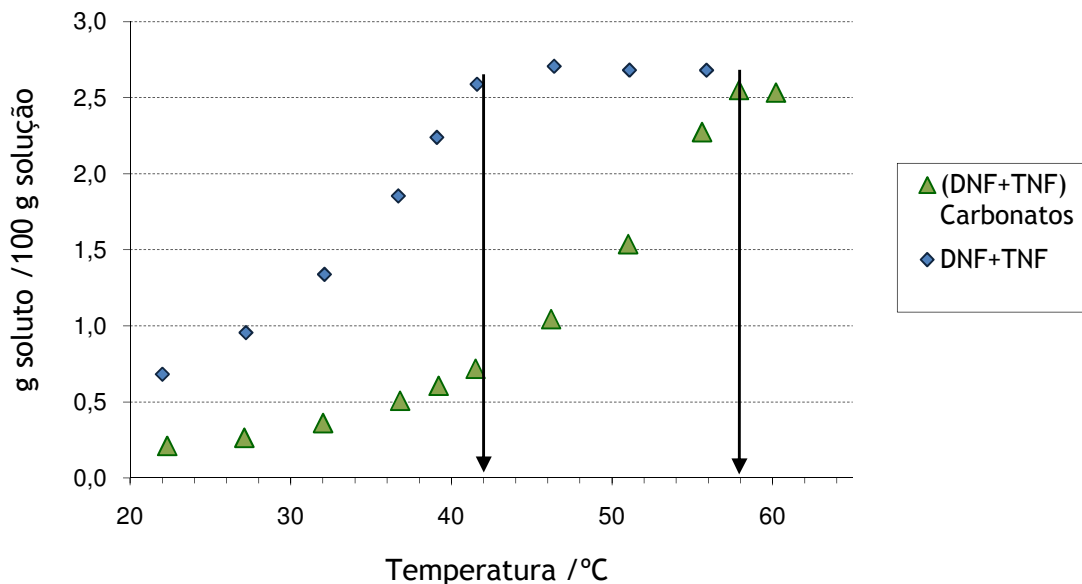


Figura 3.3.3 Solubilidade de nitrofenolatos de amónio na corrente da extracção básica em função da temperatura, na ausência e presença de carbonato de amónio (2 %).

No processo industrial, a temperatura de operação da extracção básica é de cerca de 55 °C e, sendo assim, é conveniente não ter níveis de carbonatos de amónio no sistema como os aqui ensaiados, dado que à referida temperatura ocorre precipitação. Deste modo, foi evidenciada a causa responsável pelo abaixamento da solubilidade dos nitrofenóis na extracção básica o que reforçou a viabilização de implementar uma solução para purgar o carbonato de amónio da fábrica.

Caso de estudo 4 - Remoção da ciclohexanona da anilina

No ensaio 1, realizado a uma corrente de anilina da fábrica, proveniente do separador (S 512), composta por 20 % de água, 610 ppm de chona e 260 ppm de cheno, e os restantes subprodutos típicos (chol, cha, dicha, chanil), que foi colocada num reactor fechado encamisado com agitação, a 132 °C. Após 15 min de reacção com 50 ppm de ácido fosfórico (quantidade esta que foi a utilizada no estudo publicado) foi verificada apenas uma redução de 10 % da chona para 545 ppm.

No ensaio 2 foi usado uma corrente de anilina da fábrica, proveniente da base da coluna de destilação D 601A, contendo níveis de água vestigiais, e realizado de forma análoga ao ensaio 1 mas com amostragens ao longo do tempo. Na Tabela 3.4.1 são apresentadas as condições de ensaio, os resultados obtidos e algumas observações visuais do aspecto da mistura reaccional, podendo observar-se de forma gráfica a evolução da reacção na Figura 3.4.1.

Tabela 3.4.1 - Ensaio 2: D 601A + ácido fosfórico a 85 % (50 ppm) - adição a 135 °C.

Evento	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Chona (ppm)	Cheno (ppm)	Chona Total* (ppm)	Observações
0	----	127	203	768	640	Dissolução completa
Adição do ácido	0	136				Algumas partículas
1	15	137	203	799	658	Algumas partículas
2	29	138	183	914	704	Algumas partículas
3	99	139	160	722	572	Dissolução completa
4	183	140	165	745	590	Dissolução completa

* $Chona\ Total = Chona + 0,57 \times Cheno$

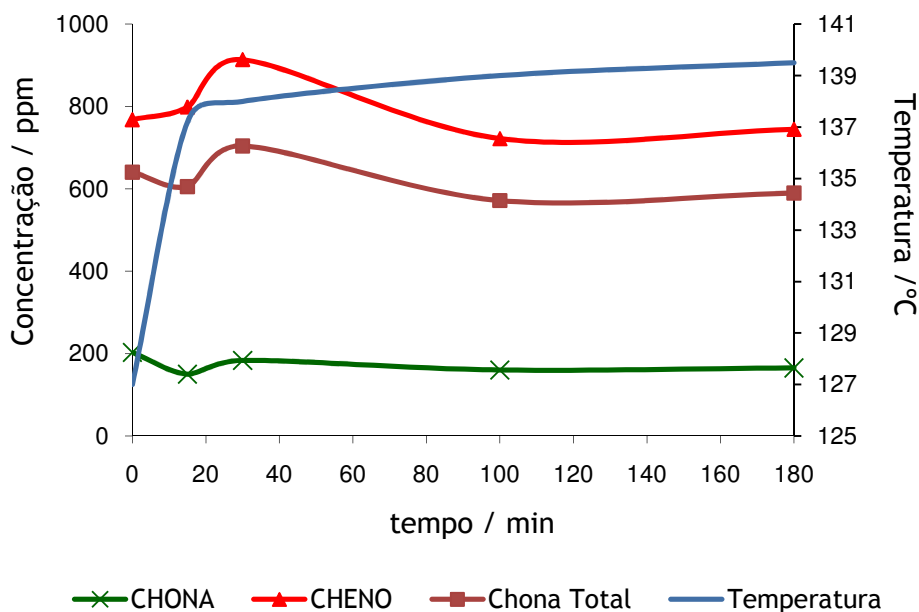


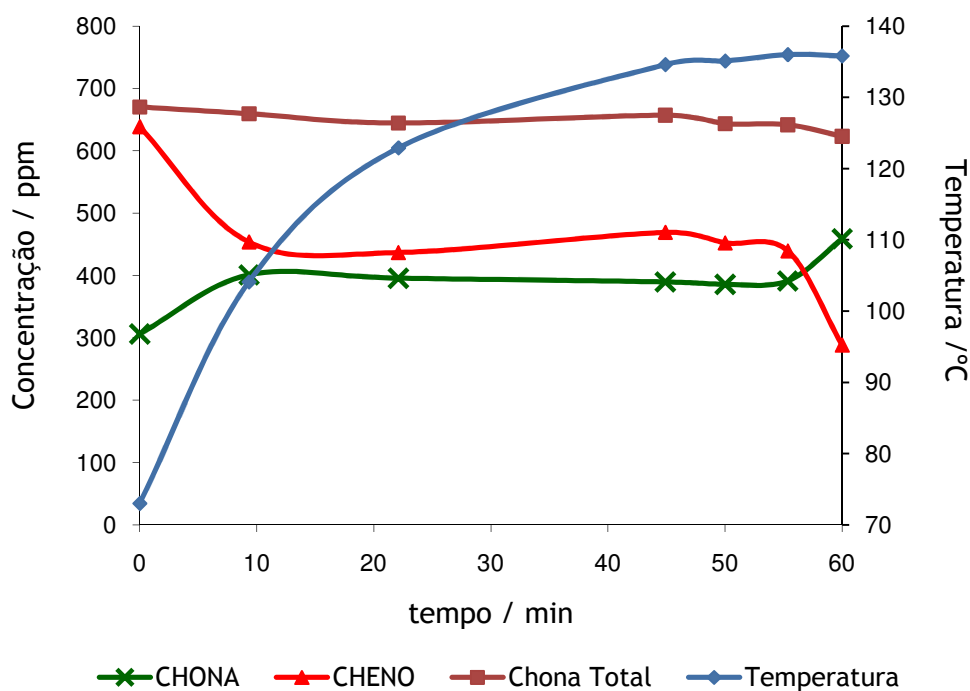
Figura 3.4.1 - Resultados obtidos da anilina com ácido fosfórico da D 601A com adição do ácido aos 135 °C.

Nota-se que ao fim de 30 min ocorreu apenas cerca de 10 % de redução da chona, sendo verificado o aumento em cheno, mantendo-se constante o teor de chona total (dentro dos possíveis erros analíticos). Relativamente ao estudo publicado, esta redução é muito pouco significativa já que eram de esperar remoções da ordem dos 95 % em 30 min. Reduções mais significativas são atingidas na ordem de 20 %, mas ao fim de cerca de 2 horas de reacção. A esta altura, o balanço mássico da reacção de transformação de chona em cheno já não é verificado, obtendo-se níveis inferiores de cheno relativamente ao que seria de esperar correspondente à redução da chona, provavelmente devido a reacções secundárias de transformação do cheno. Também é interessante notar a presença de partículas brancas na mistura reaccional que se atribui à presença do sal de fosfato de anilina formado pela adição do ácido fosfórico. Com o tempo, estas partículas foram desaparecendo devido à sua dissolução ou transformação do sal de anilina outra espécie solúvel no meio, eventualmente em ácido fosfanílico.

Dado não se terem obtido resultados significativos de redução da chona nos ensaios 1 e 2, decidiu-se avaliar se a causa desse facto devia-se à adição do ácido fosfórico a temperaturas relativamente altas, *i.e.*, a cerca de 135 °C. Assim, para explorar esta hipótese, foi realizado um ensaio 3, com uma nova amostra de anilina da corrente D 601A, adicionando o ácido a 90 °C. A Tabela 3.4.2 e o gráfico da Figura 3.4.2 mostram os resultados obtidos.

Tabela 3.4.2 - Ensaio 3: D 601A + ácido fosfórico a 85 % (50 ppm) - adição a 90 °C.

Evento	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Chona (ppm)	Cheno (ppm)	Chona Total (ppm)
0	---	73	306	639	670
Adição do ácido	0	90			
1	9	104	401	454	659
2	22	123	396	437	645
3	45	135	389	469	657
4	50	135	386	452	643
5	55	136	391	439	642
6	60	136	459	289	623


Figura 3.4.2 - Resultados obtidos da anilina com ácido fosfórico da D 601A com adição do ácido aos 90 °C.

Como se pode constatar, nota-se um acréscimo de cerca de 30 % do teor de chona após a adição do ácido fosfórico, passando de 306 ppm para 400 ppm após 22 min de reacção. Simultaneamente é verificado uma diminuição do teor de cheno, indicando que, nestas condições, o equilíbrio foi deslocado no sentido inverso, ou seja, na hidrólise do cheno pela água para formar chona.

Face aos resultados insatisfatórios, foi sugerido que a realização dos testes em sistema fechado impede a libertação da água formada, inibindo a deslocação do equilíbrio no sentido de formação do cheno. Assim, os testes passaram a ser efectuados num sistema aberto. Para tal, e por questões de rapidez de realização dos ensaios, optou-se por aquecer o sistema em placa de aquecimento eléctrica em vez do sistema de termostatização do reactor fechado encamisado em banho de óleo, que era demasiado demoroso, passando a trabalhar com um simples matraz de Erlenmeyer.

A Tabela 3.4.3 e o gráfico da Figura 3.4.3 mostram os resultados obtidos no ensaio 4 realizado num Erlenmeyer aberto, para a reacção de uma nova amostra de anilina recolhida da corrente D 601A com ácido fosfórico adicionado a 22 °C.

Tabela 3.4.3 - Ensaio 4: D 601A + ácido fosfórico a 85 % (50 ppm).

Evento	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Chona (ppm)	Cheno (ppm)	Chona Total (ppm)	Observações
Adição do Ácido	0	22				Sal branco + Solução escura
1	5	23	261	669	642	Dissolução parcial
2	15	29	246	697	643	Dissolução parcial
3	44	75	235	654	607	Dissolução completa
4	49	105	258	647	627	Dissolução completa
5	54	120	422	388	643	Dissolução completa
6	57	135	56	901	569	Dissolução completa
7	60	136	216	642	582	Dissolução completa
8	66	135	66	879	567	Dissolução completa
9	73	135	50	911	569	Dissolução completa

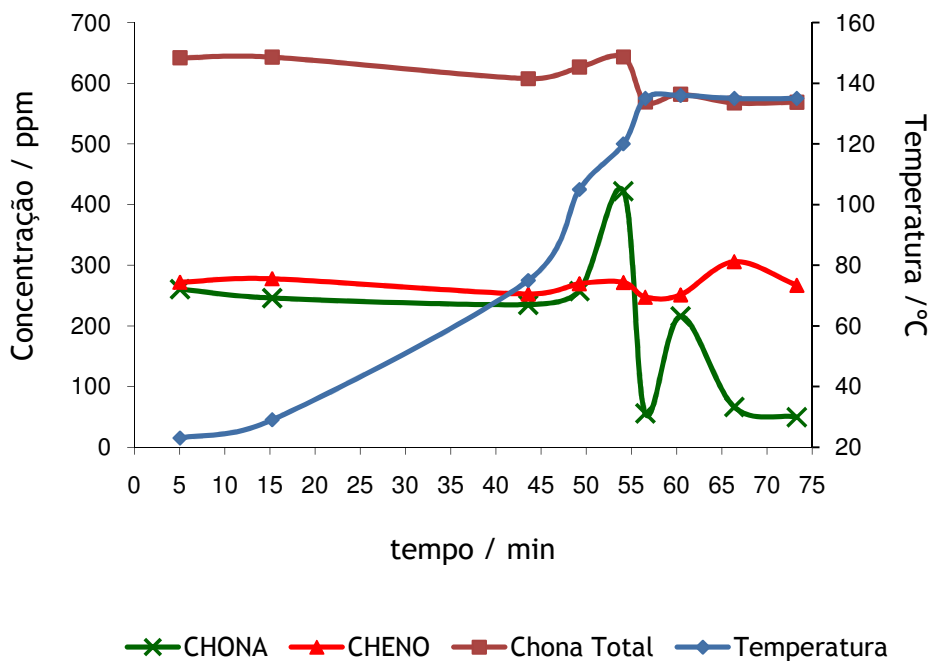


Figura 3.4.3 - Resultados obtidos da anilina com ácido fosfórico da D 601A com adição do ácido aos 22 °C.

Desde a adição do ácido, a 22 °C, até os 49 min a temperatura subiu para os 105 °C (evento 5). Ao longo deste tempo e subida de temperatura praticamente não ocorreu variação da composição do equilíbrio chona/cheno. A partir deste ponto e num período de 5 min, enquanto a temperatura subiu de 105 °C até 120 °C, o teor em chona aumentou e o de cheno diminuiu, mantendo-se a chona total (evento 5). Num período curto, *i.e.*, em 3 min, a temperatura subiu a 135 °C, tendo o teor em chona diminuído drasticamente (evento 6) em cerca de 90 %, passando de 422 ppm (evento 5) para 56 ppm. Simultaneamente ocorreu o aumento acentuado de cheno devido à deslocação do equilíbrio no sentido directo. A partir daqui a temperatura foi mantida constante em torno de 135 °C, permanecendo praticamente inalterada a composição de equilíbrio. Apenas no evento 7 ocorreu novamente o aumento significativo de chona, provavelmente devido à deslocação do equilíbrio no sentido inverso, possivelmente causada pela condensação de humidade nas paredes do Erlenmeyer.

No ensaio 5 não foi adicionado ácido fosfórico à anilina da corrente D 601A enquanto no ensaio 6 foi feita a adição do ácido fosfórico a 135 °C de modo a comparar com o ensaio 4. Nas tabelas 3.4.4 e 3.4.5, assim como nos gráficos da Figura 3.4.4, apresentam-se os resultados obtidos.

Tabela 3.4.4 - Ensaio 5: Branco da D 601A (50 ppm).

Evento	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Chona (ppm)	Cheno (ppm)	Chona Total (ppm)
0	-19	54	305	939	840
1	-13	100	307	995	874
2	-2	135	336	880	837
3	5	136	273	953	816
4	30	135	188	902	703
5	41	135	154	899	666

Tabela 3.4.5 - Ensaio 6: D 601A + ácido fosfórico a 85 % (50 ppm).

Evento	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Chona (ppm)	Cheno (ppm)	Chona Total (ppm)
0	-19	54	305	939	840
1	-13	100	307	995	874
2	-2	135	336	880	837
Adição do ácido	0	135			
3	5	136	220	1018	800
4	10	135	194	1011	770
5	15	135	194	942	731
6	20	135	168	862	659
7	25	135	176	933	707
8	30	135	150	856	638
9	41	135	150	897	661
10	101	135	78	778	522

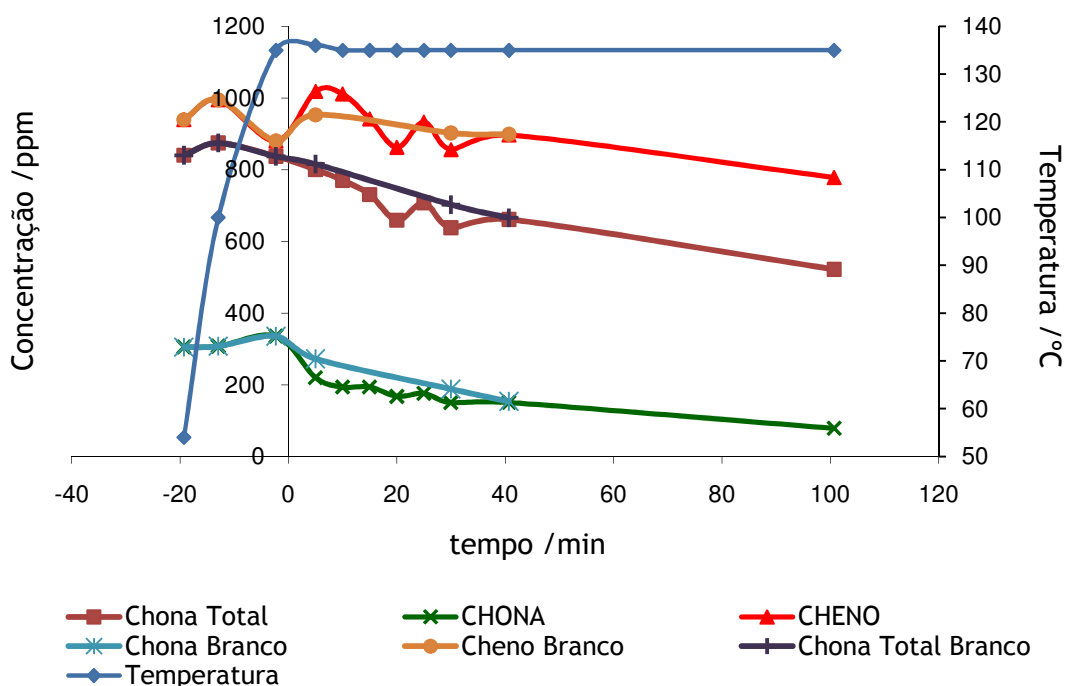


Figura 3.4.4 - Resultados obtidos do branco e com ácido fosfórico da D 601A (nota: $t = 0$ min corresponde à adição do ácido fosfórico).

Comparando o ensaio 5 com o 6 verifica-se que na presença de ácido fosfórico a redução de chona é mais rápida. Comparando o ensaio 6 com o ensaio 4, constata-se que o facto de adicionar o ácido a 135 °C em vez de 22 °C não é relevante para a redução do teor de chona.

O ensaio 7 foi efectuado com anilina da corrente R 131B, que é anilina proveniente dos reactores contendo cerca de 5 % de água e os subprodutos, apresentando-se os resultados na Tabela 3.4.6 e Figura 3.4.5.

Tabela 3.4.6 - Ensaio 7: R 131B + ácido fosfórico a 85 % (50 ppm).

Evento	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Chona (ppm)	Cheno (ppm)	Chona Total (ppm)
0	0	55	764	353	965
Adição do ácido	0	58			
1	115	130	603	597	943
2	142	135	563	626	920
3	176	135	544	695	941
4	195	135	524	598	865

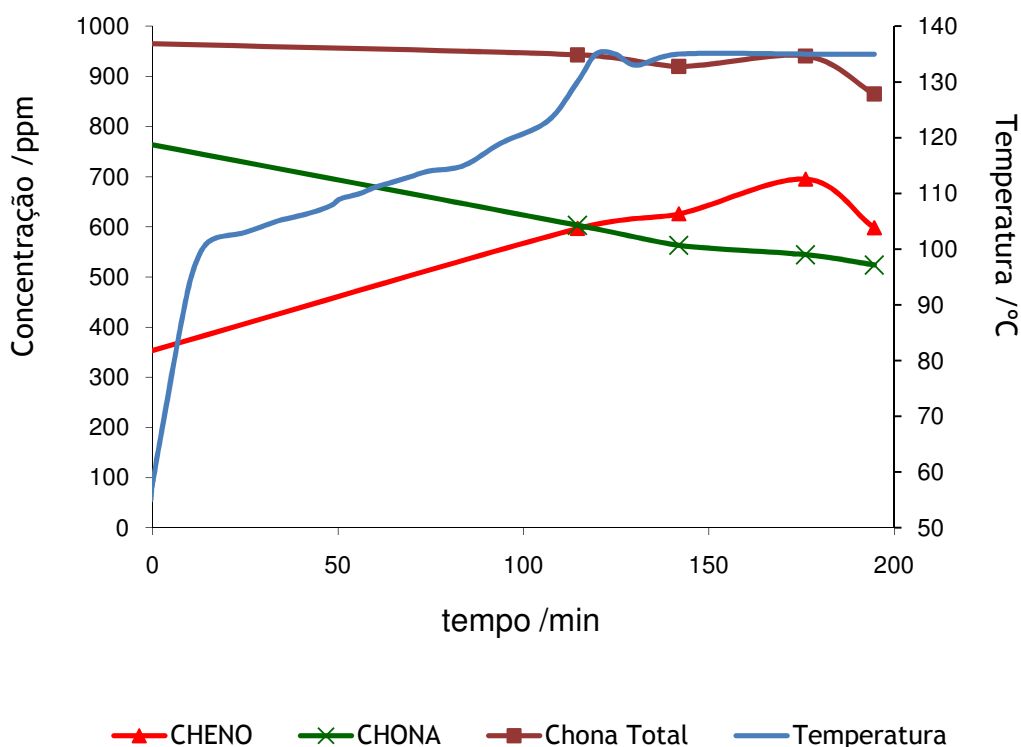


Figura 3.4.5 - Resultados obtidos da anilina com ácido fosfórico da R 131B.

Ao aquecer, o sistema iniciou a ebulição por volta dos 100 °C devido ao elevado teor em água e à presença de subprodutos leves (cha e chol). Adaptou-se um dispositivo de condensação tendo-se destilado esta fracção. Ao fim de cerca de 2 horas, quando a fracção de leves e água foi removida, a temperatura subiu a 135 °C, tendo o teor em chona reduzido de forma pouco significativa neste período (evento 1). Passado mais de 1 h a partir deste ponto a 135 °C, a redução de chona continuou a ser pouco acentuada. Provavelmente durante este período longo, o ácido fosfórico ou a sua forma de sal fosfato, sofreu decomposição ou alteração noutro componente inactivo para a catálise ácida da reacção de conversão da chona no cheno.

No ensaio 8 foi usada anilina final sem humidade e adicionados cerca de 1000 ppm de chona, obtendo-se os resultados apresentados na Tabela 3.4.7 e Figura 3.4.6. Pode verificar-se que ocorreu uma rápida redução drástica da chona e um aumento de cheno no meio, com uma diminuição da ordem de 90 % em 30 min.

Tabela 3.4.7 - Ensaio 8: Anilina Final + Chona a 99,8 % (984 ppm) + ácido fosfórico a 85 % (50 ppm).

Evento	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Chona (ppm)	Cheno (ppm)	Chona Total (ppm)	Observações
0	-20	50				incolor
1	-1	131	984	433	1231	incolor
Adição do ácido	0	132				incolor + partículas
2	5	132	143	1501	998	partículas + amarelo
3	10	132	136	1611	1055	partículas + amarelo
4	20	132	190	1333	949	partículas + laranja
5	25	132	112	1549	995	partículas + laranja
6	30	132	117	1501	972	partículas + laranja
7	40	132	175	1486	1022	sem partículas + escura
8	61	132	161	1182	835	escura
9	80	132	162	1174	831	escura
10	138	120	193	973	748	escura

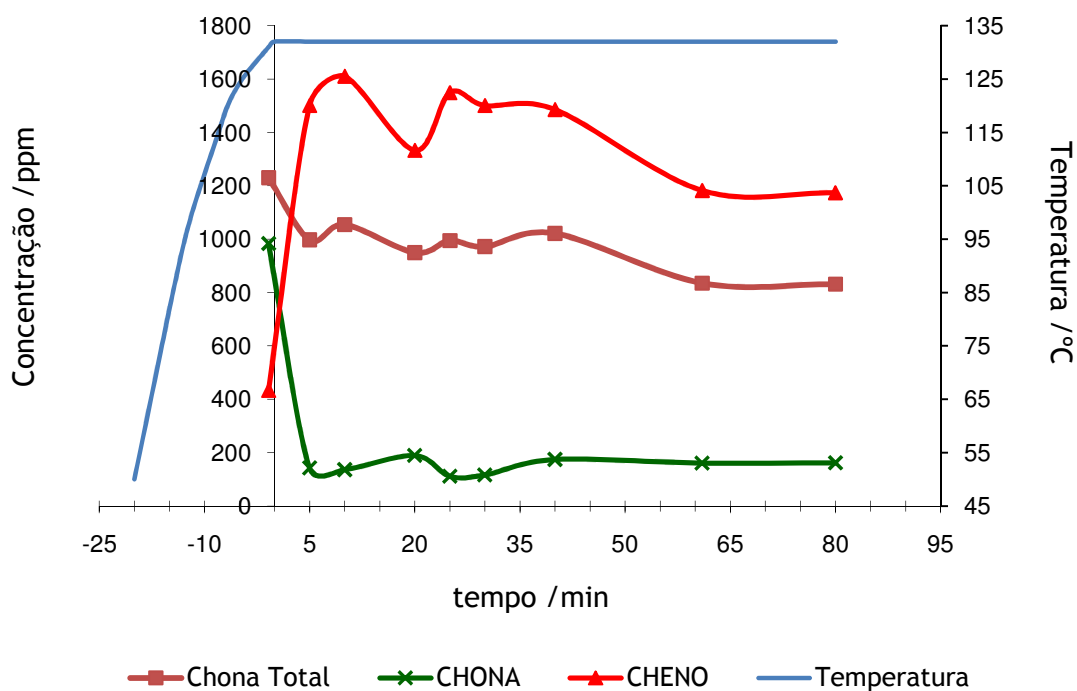


Figura 3.4.6 - Resultados obtidos da Anilina Final + Chona a 99,8 % (984 ppm) + ácido fosfórico a 85 % (50 ppm).

No ensaio 9 usou-se novamente uma amostra de anilina da corrente D 601A, tendo-se obtido uma redução da chona de 90 % em apenas 5 min conforme pode verificar-se na Tabela 3.4.8 e Figura 3.4.7.

Tabela 3.4.8 - Ensaio 9: D 601A + ácido fosfórico a 85 % (50 ppm).

Evento	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Chona (ppm)	Cheno (ppm)	Chona Total (ppm)
0	-14	90	429	785	877
1	-1	134	422	753	852
Adição do ácido	0	135			
2	1	135	286	900	799
3	2	135	110	1236	815
4	3	135	111	1208	799
5	4	135	45	1309	791
6	7	135	99	1209	788
7	10	135	49	1284	781
8	15	135	43	1243	751
9	20	135	65	1122	704
10	30	135	60	1078	675

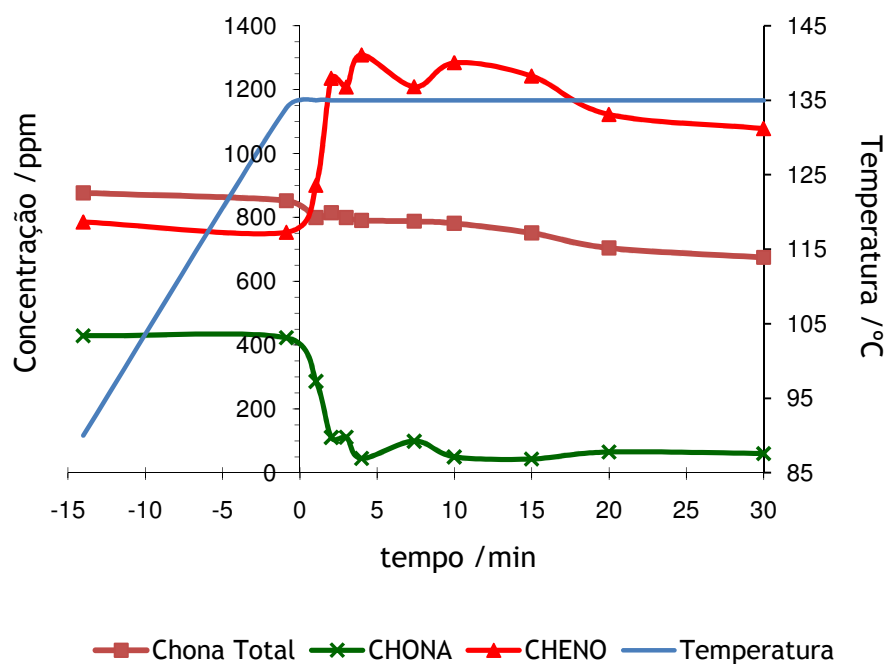


Figura 3.4.7 - Resultados obtidos D 601A + ácido fosfórico a 85 % (50 ppm).

Efectuou-se um ensaio 10 idêntico ao ensaio 9 mas usando ácido fosfórico a 80 % pois esta é a sua forma de comercialização. A análise dos resultados, apresentados na Tabela 3.4.9 e Figura 3.4.8, permite constatar que a velocidade de redução da chona é menor quando comparado com a utilização de ácido a 85 %, provavelmente devido à existência de maior teor de água proveniente do ácido mais diluído que atenua a deslocação da reacção no sentido directo.

Tabela 3.4.9 - Ensaio 10: D 601A + ácido fosfórico a 80 % (50 ppm).

Evento	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Chona (ppm)	Cheno (ppm)	Chona Total (ppm)
0	-10	135			
1	-1	135	574	1001	1145
Adição do ácido					
2	1	135	454	1160	1115
3	2	135	300	1465	1135
4	3	135	247	1498	1101
5	4	135	191	1651	1132
6	5	135	189	1538	1066
8	7	135	134	1635	1066
9	10	135	146	1526	1015
10	15	135	106	1550	990
11	20	135	121	1263	840
12	60	135	84	792	535

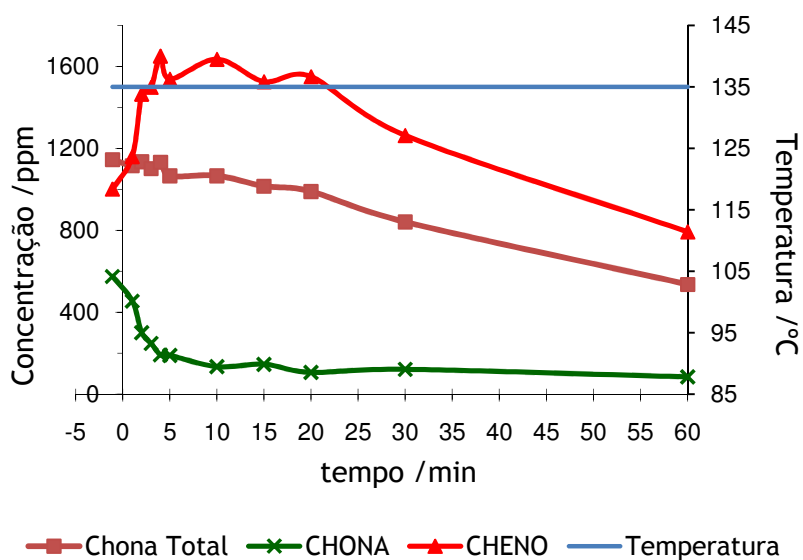


Figura 3.4.8 - Resultados obtidos D 601A + ácido fosfórico a 80 % (50 ppm).

4 Conclusões

O presente trabalho incidiu na optimização da produção do nitrobenzeno e da anilina reflectindo-se num estudo sobre quatro etapas da produção dos referidos compostos orgânicos na empresa *CUF - Químicos Industriais - QI, S.A.*. Quanto ao **caso de estudo 1**, equilíbrio líquido-líquido na nitração do benzeno com ácido misto, foram obtidos resultados experimentais da solubilidade e dos coeficientes de distribuição dos vários componentes em diversos estágios consoante o grau de conversão dos reagentes. Deste modo, o caso 1 de estudo desenvolvido permitiu dar a conhecer a distribuição dos diversos compostos nas fases ácida e orgânica na etapa da nitração. No **caso de estudo 2**, a determinação da fiabilidade do método de análise de ácido sulfúrico em matrizes orgânicas de nitrobenzeno permite controlar a eficiência da etapa de extracção ácida. A demonstração no **caso de estudo 3** da diminuição da solubilidade dos nitrofenolatos de amónio na presença do efeito do ião comum é crucial para estabelecer condições na fábrica de operação da etapa de extracção básica. No **caso de estudo 4**, foram descobertas informações técnicas importantes de remoção da ciclohexanona da anilina sob acção de ácido fosfórico que se revelam cruciais para a possível implementação do processo à escala industrial, trazendo benefícios na qualidade a nível da especificação do produto final.

5 Avaliação do Trabalho Realizado

5.1 Objectivos Realizados

Os objectivos técnicos propostos a atingir no período a que se refere a presente Tese foram abordados nos quatro casos de estudo seguintes, tendo sido cumprido na totalidade a sua realização. Além disso, houve oportunidade para desenvolvimento de capacidades, aquisição de conhecimentos e experiência profissional e enriquecimento cultural e social.

Assim, os objectivos a atingir foram alcançados com sucesso:

- **Caso de estudo 1** - Obter dados experimentais de solubilidade dos vários componentes intervenientes na nitração do benzeno no ácido misto;
- **Caso de estudo 2** - Validar um método para quantificação de ácido sulfúrico presente em matrizes orgânicas proveniente de correntes processuais da fábrica no nitrobenzeno;
- **Caso de estudo 3** - Demonstrar o efeito do ião comum na solubilidade dos nitrofenóis;
- **Caso de estudo 4** - Demonstrar a remoção da ciclohexanona da anilina pela adição de ácido fosfórico.

5.2 Outros Trabalhos Realizados

Após a minha entrada na *CUF-QI* tive conhecimento que a coluna de cromatografia gasosa não estaria a funcionar correctamente devido ao facto de o cromatógrafo estar parado há algum tempo. Assim, surgiu a necessidade de trocar de coluna, ajustar diversos parâmetros, assim como, realizar injeções de diversos componentes para posteriormente se identificar os picos existentes. De seguida preparou-se um padrão apropriado para o projecto/estudo em questão. Procedimento semelhante foi efectuado para a cromatografia líquida, mas desta vez sem trocar de coluna.

Quanto à cromatografia iónica, o equipamento já se encontrava calibrado, de tal modo que só foi necessário recolher as amostras da fábrica para posteriormente serem analisadas.

5.3 Limitações e Trabalho Futuro

Os quatro estudos desenvolvidos neste projecto foram usados para otimizar a produção do nitrobenzeno e da anilina. No entanto, propõe-se que sejam realizados outros estudos para que se conheça a influência de diversos parâmetros nas extracções líquido-líquido. Sugere-se então a análise do efeito do pH na extracção líquido-líquido em meio ácido, assim como, a influência da temperatura, do tempo de agitação e decantação nas três extracções líquido-líquido.

Outra sugestão seria realizar mais ensaios com diferentes condições iniciais quanto ao equilíbrio líquido-líquido na nitração do benzeno com ácido misto.

O presente projecto procura dar uma nova contribuição nas duas áreas de produção, nitrobenzeno e anilina, para que possa servir no futuro como uma boa fonte de consulta e estudo para pessoas interessadas nesta área.

5.4 Apreciação final

Este trabalho sobre a optimização da produção do nitrobenzeno e da anilina, foi bastante benéfico, não só a nível profissional, pessoal como intelectual, em termos de aquisição de conhecimentos e experiência nesta área de trabalho, de cooperação e interacção com colegas, orientadores e demais operários da empresa envolvida.

Foi uma experiência única, bastante enriquecedora, para além do facto de ter sido o primeiro contacto com processos industriais, pois na faculdade é a nível laboratorial, com experiências um pouco limitadas.

Referências

- [1] - Quadros, P. *Nitração de compostos aromáticos: transferência de massa e reacção química*. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, Coimbra, Portugal, 2005.
- [2] - Zaldivar, J.M., Molga, E., Alós, M.A., Hernández, H., Westerterp, K.R. Aromatic nitrations by mixed acid. Slow liquid-liquid reaction regime. Part 3: Solubility of aromatic compounds in mixed acid: measurement and prediction. *Chemical Engineering and Processing*, **34** (1995) 543-559.
- [3] - Suresh, K.R., Ghosh, P., Banerjee, T. Liquid-Liquid Equilibria of Nitrobenzene-Inorganic Acid Systems at 298.15 K". *J. Chem. Eng. Data* 2009, **54**, 1302-1307.
- [4] - Schiefferlel, D.F., Hanson, C.L., Albritght, F. Heterogeneous Nitration of Benzene - Part 11. *Industrial and Laboratory Nitrations*.
- [5] - Graham, A.J., Ibbotson, A., Chemical process for reducing the cyclohexanone content of crude aniline. *Imperial Chemical Industries Limited*, London, England, June 1980.
- [6] - Ribeiro, A. *Identificação dos sólidos brancos depositados no tanque de condensados dos nitrofenóis*. CUF - Químicos Industriais - QI, S.A., Estarreja, Portugal, 2009.
- [7] - Relvas, J. *Modelação cinética da reacção de hidrogenação do nitrobenzeno a anilina num reactor trifásico industrial*. Instituto Superior Técnico, Lisboa, Portugal, 2008.
- [8] - Neves, F. *Modelling and optimization of large-scale processes: application to the liquid-phase aniline production*, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, Coimbra, Portugal, 2007.