

**Mestrado Integrado em Engenharia Química**

***Avaliação do envelhecimento de catalisadores industriais***

**Tese de Mestrado**

de

**Juliana Patrícia da Silva Soares**

**Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação**

realizado em

**CUF - Químicos Industriais, SA**



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

**Orientador na CUF-QI: Eng. Rui Manuel Andrade**



Universidade do Porto  
Faculdade de Engenharia  
**FEUP**

**Departamento de Engenharia Química**

**Outubro de 2015**



## Agradecimentos

A realização deste trabalho é fruto da cooperação e apoio de várias pessoas, a quem gostaria de expressar os meus sinceros agradecimentos:

Ao meu orientador académico, Professor Luís Miguel Madeira, e aos meus orientadores empresarial, Doutor Paulo Araújo e Engenheiro Rui Manuel Andrade, pela orientação, ajuda e por todos os conhecimentos transmitidos.

À CUF-Químicos Industriais pela disponibilização das instalações para a realização do trabalho.

Ao Engenheiro João Martins, pela disponibilidade na realização dos testes laboratoriais, por todos os conhecimentos transmitidos, pela discussão de ideias, conselhos, dedicação e paciência.

À Engenheira Clara Sá Couto, pela disponibilidade na realização dos testes laboratoriais e pelos conhecimentos transmitidos.

À Família do Palacete (Joana Duarte, Joana Azevedo, Daniel Marcos, Tiago Couchinho, João Silva, Lourenço de Azevedo Coutinho, Ana Lopes, Anabela Nogueira, Sérgio Terras, Mariana Cardoso, Adriana Fernandes e Joana Sousa), pelo fantástico acolhimento, companheirismo, momentos de descontração e conselhos que guardarei para o resto da vida.

Ao Pedro Martins, por ouvir os meus desabafos, pela sua amizade, paciência, conselhos e palavras de motivação.

Aos meus amigos, pela amizade, palavras de motivação, todo carinho e pelos momentos de descontração proporcionados.

Aos meus pais e irmão, Rafael, pelo exemplo de força que demonstraram ao longo da vida, pela sua preocupação, paciência, carinho e apoio incondicional não só nesta etapa da minha vida, mas todos os dias.

---

## Resumo

Na empresa CUF-QI é utilizado o processo de hidrogenação catalítica em fase líquida do mononitrobenzeno para obtenção da anilina. Sendo que uma das principais preocupações inerentes à utilização de catalisadores industriais neste processo é a desativação catalítica, neste trabalho pretende-se avaliar o envelhecimento de catalisadores industriais.

Este trabalho foi iniciado com a recolha e armazenamento de três amostras de catalisador industrial em diferentes datas; posteriormente realizaram-se os testes laboratoriais (ensaios *batch*) que permitiram avaliar a atividade dos mesmos. Verificou-se que de ensaio para ensaio a atividade aumentava, até se manter constante, evidenciando uma ativação das amostras previamente armazenadas na mistura reacional. Para melhor compreensão do comportamento das amostras de catalisador, estas foram caracterizadas quer quimicamente, por ICP-MS, quer fisicamente, por análise granulométrica e área BET.

Ao longo dos testes realizados em reator *batch*, procedeu-se à recolha de amostras da mistura reacional e analisaram-se por cromatografia gasosa. Esta análise permitiu avaliar a evolução da concentração dos produtos secundários e conversão do mononitrobenzeno no interior do reator.

Partindo dos resultados dos testes laboratoriais e da caracterização das amostras de catalisador, concluiu-se que poderá haver efeito das condições de armazenamento na atividade catalítica. Quanto mais ativo for o catalisador, menor é o efeito. Sendo assim para fazer medições da atividade catalítica, deve-se recolher o catalisador do reator industrial e testar. Por outro lado, através das análises por cromatografia gasosa, concluiu-se que o catalisador se torna mais seletivo para a formação da anilina com o aumento da atividade catalítica.

**Palavras-chave:** Anilina, hidrogenação, catalisador industrial, envelhecimento, armazenamento.

---

## Abstract

At CUF-QI, the liquid phase catalytic hydrogenation process is used to convert mononitrobenzene into aniline. Since one of the main concerns related to the use of industrial catalysts in this process is their deactivation, this study intends to evaluate the aging of industrial catalysts.

This work began with the gathering and storage of three industrial catalyst samples at different times; subsequently laboratory tests took place that allowed the evaluation of their activity. It was observed that, from test to test, catalytic activity increased, until reaching a constant value, demonstrating the activation of the samples previously stored in the reaction mixture. To better understand the behavior of the catalyst samples, they were characterized both chemically, by ICP-MS, and physically, by particle size analysis and BET area.

Throughout the tests in batch reactor, sampling of the reaction mixture was carried out. These samples were analyzed by gas chromatography. This analysis enabled an evaluation of the progression of the concentration of byproducts and the conversion of mononitrobenzene inside the reactor.

Based on the results of laboratory tests and characterization of the catalyst samples, it was concluded that the different storage conditions can have an effect on the catalytic activity. The more active a catalyst is, the lower the effect. Therefore to make measurements of catalytic activity, the catalyst should be from the industrial reactor and tested. On the other hand, through the analysis by gas chromatography, it was found that the catalyst becomes more selective towards the formation of aniline with increased catalytic performance.

**Key-words:**

Aniline, hydrogenation, industrial catalyst, aging, storage.

---

## Declaração

Declara, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

Porto, 14 de Outubro de 2015

---

(Juliana Patrícia da Silva Soares)

---

# Índice

Índice .....	i
Índice de Figuras.....	iv
Índice de Tabelas .....	vi
Notação e Glossário .....	vii
<i>Lista de Siglas</i> .....	vii
<b>1 Introdução.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Características, aplicações e estudo de mercado da Anilina .....</b>	<b>1</b>
1.1.1 Principais características da anilina .....	1
1.1.2 Aplicações da anilina .....	3
1.1.3 Mercado atual da anilina .....	3
<b>1.2 Apresentação da Empresa .....</b>	<b>5</b>
<b>1.3 Contributos do Trabalho.....</b>	<b>6</b>
<b>1.4 Organização da Tese .....</b>	<b>7</b>
<b>2 Contexto e Estado da Arte .....</b>	<b>8</b>
<b>2.1 Esquemas Reacionais de Formação da Anilina .....</b>	<b>8</b>
<b>2.2 Esquemas de Formação de Produtos Secundários .....</b>	<b>10</b>
<b>2.3 Processos de Produção de Anilina .....</b>	<b>12</b>
2.3.1 Hidrogenação do mononitrobenzeno em Fase Gasosa .....	13
2.3.2 Hidrogenação do mononitrobenzeno em Fase Líquida .....	14
<b>2.4 Utilização de catalisadores.....</b>	<b>15</b>
2.4.1 Propriedades dos catalisadores.....	15
2.4.2 Catalisador industrial utilizado na CUF-QI (níquel suportado em sílica) .....	19
<b>3 Descrição Técnica.....</b>	<b>20</b>
<b>3.1 Reator Laboratorial.....</b>	<b>20</b>
<b>3.2 Análise das Amostras Recolhidas por Cromatografia Gasosa.....</b>	<b>22</b>
<b>3.3 Recolha e Tratamento do Catalisador Industrial .....</b>	<b>24</b>
<b>3.4 Caraterização dos catalisadores industriais.....</b>	<b>25</b>

---

3.4.1	ICP-MS .....	25
3.4.2	Área BET .....	25
3.4.3	Análise granulométrica.....	26
<b>4</b>	<b>Apresentação e Discussão de Resultados.....</b>	<b>27</b>
4.1	Testes laboratoriais da atividade catalítica .....	27
4.2	Caraterização dos Catalisadores Industriais .....	29
4.2.1	ICP-MS.....	30
4.2.2	Área BET .....	31
4.2.3	Análise Granulométrica .....	32
4.3	Principais conclusões dos testes laboratoriais e caraterização do catalisador industrial .....	36
4.4	Análise por Cromatografia Gasosa .....	37
4.4.1	Conversão do MNB no interior do reator .....	37
4.4.2	Análise da formação de produtos secundários .....	38
<b>5</b>	<b>Conclusões .....</b>	<b>41</b>
5.1	Objetivos Realizados .....	41
5.2	Limitações e Trabalho Futuro .....	42
5.3	Apreciação final .....	42
	Referências .....	43
Anexo A	Concentrações dos compostos das soluções padrão .....	46
Anexo B	Retas de Calibração do GC-FID .....	47
Anexo C	Consumo de H <sub>2</sub> vs tempo .....	48
a.	Catalisador do reator A (AM 1550).....	48
b.	Catalisador do reator B .....	48
i.	AM 1598 .....	48
ii.	AM 15100.....	49
Anexo D	Cálculo do consumo de MNB no interior do reator .....	50
Anexo E	Cálculo da conversão de MNB calculada no interior do reator .....	51
Anexo F	Conversão calculada vs conversão experimental no interior do reator .....	52

---

---

a. AM 1550 .....	52
b. AM 15100 .....	52
<b>Anexo G Evolução da concentração dos produtos secundários (GC-FID).....</b>	<b>53</b>
a. AM 1550 .....	53
I. 1ª Série .....	53
II. 2ª Série .....	54
b. AM 15100 .....	56
I. 1ª Série .....	56
II. 2ª Série .....	57
III. 3ª Série .....	59

# Índice de Figuras

<i>Figura 1.1 - Representação esquemática da molécula de ANL. ....</i>	<i>1</i>
<i>Figura 1.2 - Empresas produtoras de ANL [7]. ....</i>	<i>4</i>
<i>Figura 1.3 - Distribuição regional da produção de ANL em 2011 [7]. ....</i>	<i>5</i>
<i>Figura 1.4 - Capacidade global estimada de cada produtor de ANL. ....</i>	<i>5</i>
<i>Figura 1.5 - Esquema do Complexo Químico de Estarreja. ....</i>	<i>6</i>
<i>Figura 2.1 - Esquema de Haber [9]. ....</i>	<i>8</i>
<i>Figura 2.2 - Esquema proposto por Wisniak et Klein [10]. ....</i>	<i>9</i>
<i>Figura 2.3 - Esquema proposto por Gelder et al. [11]. ....</i>	<i>9</i>
<i>Figura 2.4 - Esquema de formação de secundários proposto por Nagata et al. [12]. ....</i>	<i>10</i>
<i>Figura 2.5 - Esquema proposto por Narayanan et al. [12, 13]. ....</i>	<i>11</i>
<i>Figura 2.6 - Esquema proposto por Relvas et. al [15]. ....</i>	<i>11</i>
<i>Figura 2.7 - Esquema proposto por Sá Couto et al. [16]. ....</i>	<i>12</i>
<i>Figura 2.8 - Redução do MNB em fase líquida - Processo de Bechamp [3, 17]. ....</i>	<i>12</i>
<i>Figura 2.9 - Reação de aminação do fenol [3]. ....</i>	<i>13</i>
<i>Figura 2.10 - Fluxograma simplificado da hidrogenação catalítica do MNB [3]. ....</i>	<i>13</i>
<i>Figura 2.11 - Perfil de concentrações durante a hidrogenação do MNB (adaptado de [17]). ....</i>	<i>19</i>
<i>Figura 3.1 - Esquema do reator laboratorial. ....</i>	<i>21</i>
<i>Figura 3.2 - Perfil de temperaturas ao longo da coluna cromatográfica. ....</i>	<i>22</i>
<i>Figura 3.3 - Planeamento do armazenamento de amostras e realização de testes catalíticos. ....</i>	<i>25</i>
<i>Figura 4.1 - Resultados da atividade catalítica na 3ª Série com a amostra AM 1550. ....</i>	<i>27</i>
<i>Figura 4.2 - a) Distribuição granulométrica dos catalisadores provenientes do reator A; ....</i>	<i>33</i>
<i>Figura 4.3 - a) Distribuição granulométrica dos catalisadores provenientes do reator B; ....</i>	<i>34</i>
<i>Figura 4.4 - a) Distribuição granulométrica das amostras associadas ao início da 1ª série de testes em cada reator e amostra de catalisador fresco; ....</i>	<i>35</i>
<i>Figura 4.5 - Comparação entre a conversão calculada e a experimental da 3ª série de testes da amostra AM 1550. ....</i>	<i>37</i>
<i>Figura 4.6 - Evolução da concentração de cada composto da 3ª série de testes da amostra AM 1550 (reator A). ....</i>	<i>39</i>

---

<i>Figura B.1 - Retas de calibração do GC-FID para a) ANL; b) MNB; c) CHA; d) BZ; e) CHOL/CHONA; f) CHANIL/CHENO; g) DICHA; h) O-TOL. ....</i>	<i>47</i>
<i>Figura C.1 - Resultados da atividade catalítica na a) 1ª Série; b) 2ª Série com a amostra AM 1550. ...</i>	<i>48</i>
<i>Figura C.2 - Resultados da atividade catalítica na 1ª Série com a amostra AM 1598.....</i>	<i>48</i>
<i>Figura C.3 - Resultados da atividade catalítica na a) 1ª Série; b) 2ª Série; c) 3ª Série com a amostra AM 15100. ....</i>	<i>49</i>
<i>Figura D.1 - Processo de hidrogenação do MNB. ....</i>	<i>50</i>
<i>Figura F.1 - Comparação entre a conversão calculada e a experimental da a) 1ª série; b) 2ª série de testes da amostra AM 1550. ....</i>	<i>52</i>
<i>Figura F.2 - Comparação entre a conversão calculada e conversão experimental da a) 1ª série; b) 2ª série; c) 3ª série de testes da amostra AM 15100. ....</i>	<i>52</i>
<i>Figura G.1 - Evolução da concentração para cada composto da 1ª série de testes da amostra AM 1550. ....</i>	<i>54</i>
<i>Figura G.2 - Evolução da concentração para cada composto da 2ª série de testes da amostra AM 1550. ....</i>	<i>55</i>
<i>Figura G.3- Evolução da concentração para cada composto da 1ª série de testes da amostra AM 15100. ....</i>	<i>57</i>
<i>Figura G.4 - Evolução da concentração para cada composto da 2ª série de testes da amostra AM 15100. ....</i>	<i>58</i>
<i>Figura G.5 - Evolução da concentração para cada composto da 3ª série de testes da amostra AM 15100. ....</i>	<i>60</i>

# Índice de Tabelas

<i>Tabela 1.1 - Propriedades físicas e químicas da ANL[3].</i> .....	2
<i>Tabela 1.2 - Especificações típicas da ANL[3].</i> .....	3
<i>Tabela 1.3 - Principais produtores de ANL, processo e capacidade de produção em 2011 [7].</i> .....	4
<i>Tabela 2.1 - Esquemas de desativação catalítica e sua descrição [25].</i> .....	17
<i>Tabela 3.1 - Tempos médios de retenção dos componentes.</i> .....	23
<i>Tabela 3.2 - Massa de catalisador pesada e tempo de armazenamento para cada série de ensaios.</i> ....	24
<i>Tabela 4.1 - Resultados da atividade de cada catalisador (g H<sub>2</sub>/(h g<sub>cat</sub>)).</i> .....	28
<i>Tabela 4.2 - Especificações médias do catalisador fresco.</i> .....	29
<i>Tabela 4.3 - Análise por ICP-MS das amostras de catalisador do reator A e do reator B.</i> .....	30
<i>Tabela 4.4 - Área BET das amostras de catalisador.</i> .....	31
<i>Tabela A.1 - Concentrações dos compostos das soluções padrão.</i> .....	46
<i>Tabela D.1 - Massa Molar dos compostos.</i> .....	50

## Notação e Glossário

m	Caudal mássico	g/h
C	Concentração	ppm
$M_{ANL}$	Massa de ANL	g
$M_C$	Massa de catalisador	g
$M_{MNB 1}$	Massa de MNB convertida até ao momento t	g
$M_{MNB T}$	Massa de MNB convertida no total	g
$M_M$	Massa molar	g/mol
P	Pressão	bar
T	Temperatura	°C

Nota: as unidades apresentadas foram normalizadas por um dado fator adimensional.

### *Lista de Siglas*

ANL	Anilina
AZB	Azobenzeno
AZXB	Azoxibenzeno
BZ	Benzeno
CH	Ciclo-hexano
CHA	Ciclo-hexilamina
CHANIL	Fenilciclo-hexilamina
CHENO	Ciclo-hexilidenoanilina
CHOL	Ciclo-hexanol
CHONA	Ciclo-hexanona
DICHA	Diciclo-hexilamina
GC	Cromatografia Gasosa
HABZ	Hidroazobenzeno
MDA	Difenilmetano diamina
MDI	p,p-metileno difenil diisocianato
MNB	Mononitrobenzeno
NSB	Nitrosobenzeno

O-TOL o-Toluidina  
PHA Fenil-hidroxilamina

# 1 Introdução

## 1.1 Características, aplicações e estudo de mercado da Anilina

### 1.1.1 Principais características da anilina

A anilina (ANL) [CAS No 62-53-3], também denominada por fenilamina ou aminobenzeno, é uma amina primária com fórmula química  $C_6H_5NH_2$ , e que se encontra no estado líquido à temperatura ambiente e pressão atmosférica. A sua estrutura, representada na Figura 1.1, consiste num grupo amino ( $-NH_2$ ) ligado a um grupo fenilo ( $-C_6H_5$ ) [1].

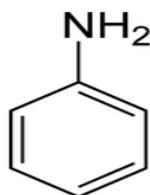


Figura 1.1 - Representação esquemática da molécula de ANL.

A ANL é um líquido oleoso incolor que, devido à sua sensibilidade relativamente à luz e ao ar, pode variar para um tom amarelado ou acastanhado, com um odor característico das aminas que faz lembrar o cheiro a “peixe”. A nível industrial, a mudança de cor poderá ser minimizada através da inertização dos tanques e outros equipamentos.

Esta molécula orgânica é uma base fraca, apresentando um valor de  $pKa$  de 4,60, sendo parcialmente solúvel em água e miscível com muitos solventes orgânicos, tais como o etanol, acetona e benzeno (BZ).

As principais propriedades físico-químicas da ANL encontram-se na Tabela 1.1 [2, 3].

Tabela 1.1 - Propriedades físicas e químicas da ANL[3].

Massa Molar	93,13 g/mol
Massa Volúmica (a 20°C)	1,022 kg/L
Temperatura de Solidificação/cristalização	-6,2 °C
Temperatura de Ebulição	184,4 °C (a 760 Torr)
Solubilidade na água	3,66% em peso (a 25 °C)
Solubilidade da água na ANL	5,22% em peso (a 25 °C)
Temperatura de ignição	617 °C
Viscosidade	3,8x10 <sup>-3</sup> Pa.s (a 25°C)
Pureza	>99,9%

A ANL é quimicamente estável nas condições normais e de armazenagem, porém é incompatível com fortes agentes oxidantes como o ácido nítrico ou o ácido perclórico e se for misturada com algum deles pode oxidar espontaneamente. Também pode intervir em diversos tipos de reações químicas como:

- **Acilação:** aminas aromáticas reagem com ácidos, cloreto de ácido, anidridos e ésteres para formar amidas. Normalmente, para se obter ANL com um rendimento elevado utiliza-se cloreto de ácido no seu estado puro. Exemplo é a reação da ANL com ácido carboxílico formando acetanilida.
- **Oxidação:** aminas aromáticas podem submeter-se a várias reações de oxidação, dependendo do agente oxidante bem como das condições reacionais. Por exemplo, a oxidação da ANL pode levar à formação de fenil-hidroxilamina (PHA), nitrosobenzeno (NSB), nitrobenzeno (MNB), azobenzeno (AZB) ou azoxibenzeno (AZXB).
- **Sulfonação:** a ANL reage com o ácido sulfúrico a temperaturas elevadas para produzir o ácido sulfanílico; esta reação trata-se de uma substituição eletrofílica. O ácido sulfanílico pode ser convertido em sulfanilamida, que era utilizada como um agente antibacteriano no século XX.
- **Redução:** a hidrogenação de aminas aromáticas leva à formação de ciclo-alquilaminas e/ou diciclo-alquilaminas dependendo das condições reacionais e do catalisador utilizado.

Para poder ser comercializada, a ANL tem de respeitar certas especificações, conforme discriminado na Tabela 1.2.

Tabela 1.2 - Especificações típicas da ANL[3].

Cor, máximo (APHA)	100
Ponto de Congelamento (seco)	- 6,2 °C
Pureza, mínima	99,9 %
MNB, máximo	2 ppm
Água, máximo	0,15 %

Para determinados casos, a concentração de outras impurezas como ciclo-hexilamina (CHA), ciclo-hexanol (CHOL), ciclo-hexanona (CHONA), toluidinas, fenol, fenilciclo-hexilamina (CHANIL) e dicitlo-hexilamina (DICHA) poderão ser especificadas [4].

### 1.1.2 Aplicações da anilina

A ANL é uma matéria-prima muito importante na indústria química uma vez que tem múltiplas aplicações, principalmente na produção de p,p-metileno difenil diisocianato (MDI) que é um produto intermediário para a produção de difenilmetano diamina (MDA). O MDI é responsável pelo consumo de cerca de 80% da produção mundial de ANL [5].

A ANL serve ainda de base ao fabrico de vários produtos químicos como espumas de poliuretano, reagentes fotográficos, tintas sintéticas, produtos químico-agrícolas como por exemplo fungicidas e herbicidas, e ainda substâncias antioxidantes e explosivos. Também é largamente utilizada na indústria de fabrico da borracha, na indústria farmacêutica e na produção de corantes [1, 2, 5, 6].

### 1.1.3 Mercado atual da anilina

A capacidade global de produção de ANL em 2011 foi estimada em cerca de 5 357 000 ton/ano, sendo que existem cerca de 39 empresas produtoras, das quais sete detêm 62% da produção mundial. A distribuição da capacidade de produção dos principais produtores de ANL está representada na Figura 1.2. Na Tabela 1.3 estão discriminados os seus processos de produção e sua capacidade produtiva em 2011 [7].

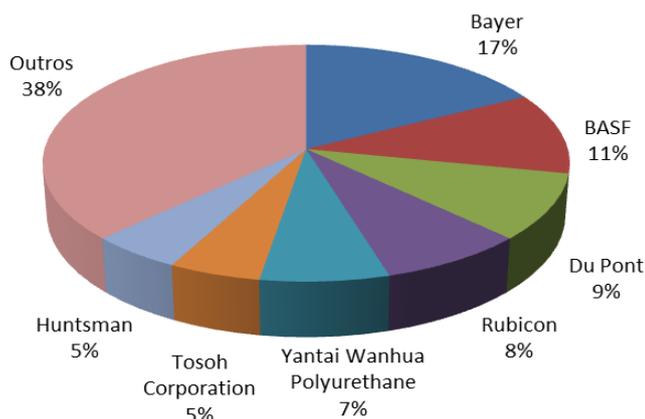


Figura 1.2 - Empresas produtoras de ANL [7].

Tabela 1.3 - Principais produtores de ANL, processo e capacidade de produção em 2011 [7].

Empresa	Processo	Produção em 2011 (ton/ano)
<b>BASF</b>	Hidrogenação em fase vapor do MNB	608 000
<b>BAYER</b>	Hidrogenação em fase vapor do MNB	912 000
<b>DUPONT</b>	Hidrogenação adiabática em fase líquida do MNB	467 000
<b>HUNTSMAN</b>	Hidrogenação em fase líquida do MNB	300 000
<b>YANTAI WANHUA</b>	Hidrogenação em fase vapor do MNB	550 000

Ao longo dos anos, a China tem-se revelado a região com maior capacidade de produção de ANL, cerca de 1 767 000 ton/ano em 2011. Neste país existem 19 produtores sendo a produtora de referência a *Yantai Wanhua*, com 20% da capacidade de produção da região. Em 2011, a Europa Ocidental teve a capacidade de produzir 1 494 000 ton/ano. Nesta região destaca-se a *Bayer* com 40% da produção, seguida pela *BASF* com 23% e depois a *Hunstman* com 20%. A *CUF-QI* e a *Dow* perfazem o restante painel. Relativamente à América do Norte, esta produziu cerca de 1 114 000 ton/ano em 2011. A *DuPont* deteve cerca de 41% da capacidade de produção seguida da *Rubicon* com 37%. O Japão produziu cerca de 448 000 ton/ano e o principal produtor é a *Tosoh Corporation* (67%). Na Figura 1.3 está representada a distribuição da produção de ANL por regiões [7].

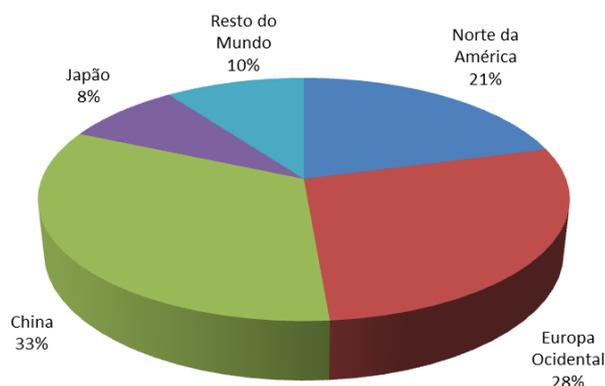


Figura 1.3 - Distribuição regional da produção de ANL em 2011 [7].

## 1.2 Apresentação da Empresa

A CUF-Químicos Industriais S.A. é umas das empresas pertencentes ao Grupo José de Mello e encontra-se inserida no Complexo Químico de Estarreja. A CUF-QI produz e comercializa produtos orgânicos e inorgânicos, como ANL, MNB, ácido nítrico, ácido sulfanílico, ciclo-hexilamina (CHA), cloro, soda cáustica e hipoclorito de sódio. Estes produtos são obtidos através de matérias-primas como o benzeno, amoníaco, hidrogénio e cloreto de sódio, tendo aplicações em várias indústrias como a química, a farmacêutica, a alimentar, o tratamento de águas, etc [8].

Até 2009, a CUF-QI produzia 120 000 ton/ano de ANL. Com a finalização do processo de expansão em 2009, aumentou a sua capacidade de produção, através da hidrogenação catalítica em fase líquida do MNB, para cerca de 200 000 ton/ano [7]. A empresa tem uma quota global da produção mundial estimada de 3,7%, como se pode verificar na Figura 1.4. Alguns destes produtores têm integrado a produção de MDI no seu processo, tal como a *Bayer*, a *BASF*, a *Yantai Wanhua*, a *Huntsman* e a *Tosoh Corporation*.

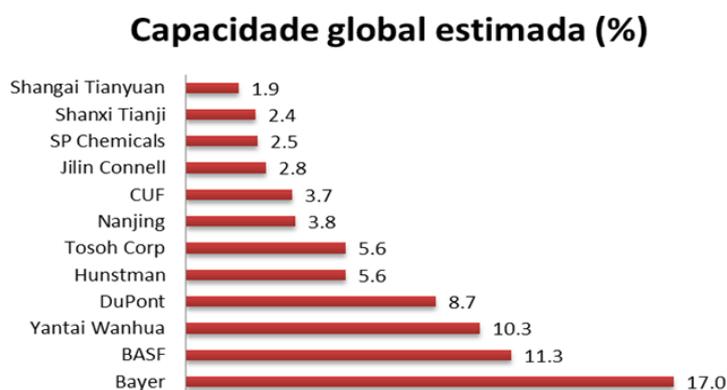


Figura 1.4 - Capacidade global estimada de cada produtor de ANL.

A CUF-QJ tem integrado, no seu sistema de produção de ANL, o passo anterior de nitração do benzeno para obtenção do MNB e abastece a *Dow Chemicals*, empresa também localizada em Estarreja, para a sua conversão em MDI; na Figura 1.5 está representado o fluxo de matéria no Complexo Químico de Estarreja.

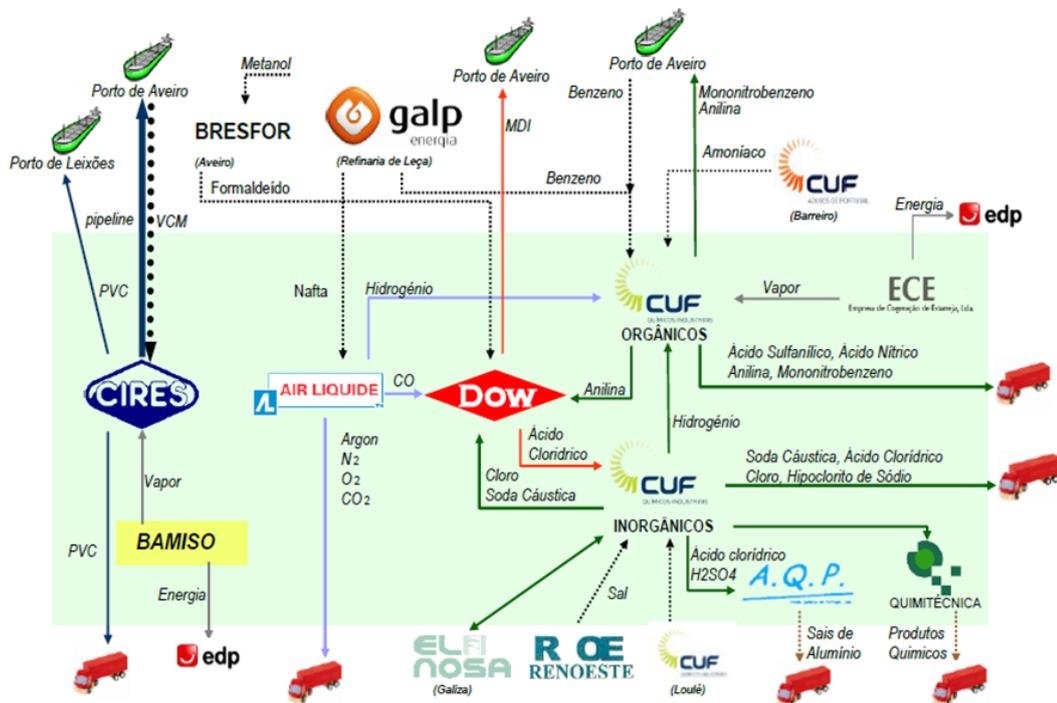


Figura 1.5 - Esquema do Complexo Químico de Estarreja.

### 1.3 Contributos do Trabalho

O principal objetivo desta tese é a avaliação do envelhecimento de catalisadores industriais, em particular, o estudo do efeito das condições do armazenamento dos mesmos. Para tal, efetuaram-se testes de análise de reprodutibilidade com catalisador retirado do reator industrial que permaneceu armazenado na mistura reacional (ANL, MNB, água e produtos secundários). No final de cada série de testes, procedeu-se à caracterização química e física do catalisador. Em paralelo com os testes laboratoriais de análise do consumo de H<sub>2</sub>, procedeu-se à recolha de amostras da mistura reacional as quais foram analisadas por cromatografia gasosa (GC-FID).

## 1.4 Organização da Tese

Esta tese encontra-se dividida em 5 capítulos e diversos subcapítulos.

No capítulo 1 são apresentadas as principais características do produto desejado, a ANL, bem como as suas principais aplicações e o mercado global, situando a *CUF-QI, SA* nesse mercado.

No capítulo 2 são abordados os esquemas reacionais, os esquemas de formação de produtos secundários e principais vias de produção da ANL. Na segunda parte deste capítulo contextualiza-se a utilização de catalisadores industriais, tendo em conta as suas propriedades e limitações.

No capítulo 3 são descritos os protocolos experimentais adotados quer a nível do reator laboratorial quer a nível da cromatografia gasosa. Posteriormente, serão descritos os procedimentos adotados para recolha e tratamento das amostras de catalisador. Neste capítulo também se refere as técnicas utilizadas para caracterização química e física das amostras de catalisador.

No capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados dos testes laboratoriais no que diz respeito ao consumo de  $H_2$  e da caracterização química e física dos catalisadores utilizados. Na segunda parte deste capítulo são apresentados e discutidos os resultados da análise por GC, nomeadamente a conversão do MNB no interior do reator e a formação de produtos secundários.

No capítulo 5 são apresentadas e discutidas as principais conclusões e limitações desta tese. Neste capítulo ainda se propõem futuros trabalhos neste domínio. Neste trabalho de modo a garantir a confidencialidade dos resultados obtidos, todos os valores reais, exceto os valores do tempo, foram divididos por um fator adimensional.

## 2 Contexto e Estado da Arte

Em 1826, *Unverdorben* produziu ANL pela primeira vez por destilação seca da planta de índigo. Em 1840, o mesmo líquido oleoso foi obtido por aquecimento do índigo com cloreto de potássio e foi chamado de ANL. Por fim, a sua estrutura foi estabelecida em 1843 por *Von Hofmann* com a demonstração de que poderia ser obtida através da redução do MNB [4].

### 2.1 Esquemas Reacionais de Formação da Anilina

Em 1898, *Haber* propôs um esquema de 3 fases que descreve a redução eletroquímica do MNB em ANL, envolvendo o nitrosobenzeno (NSB) e a fenil-hidroxilamina (PHA) como intermediários. Este esquema pressupunha ainda a formação de produtos diméricos, azobenzeno (AZB), azobenzeno (AZXB) e hidroazobenzeno (HABZ) que ocorriam por via da reação dos produtos intermediários. Este esquema está representado na Figura 2.1 [9].

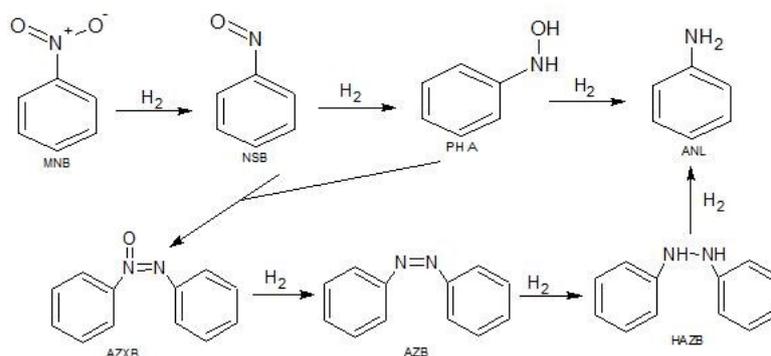


Figura 2.1 - Esquema de Haber [9].

*Wisniak e Klein (1984)* investigaram a reação em fase líquida com catalisador *níquel Raney* e concluíram que o esquema proposto por *Haber* não era válido face aos seus resultados experimentais. Assim, propuseram um novo esquema (Figura 2.2) em que a hidrogenação era mais complexa e surge como extensão ao esquema proposto por *Debus e Jungers (1959)*. Porém, não obtiveram resultados conclusivos com este esquema, salientado que o esquema real poderá ser mais complexo do que o proposto e dever-se-á considerar fenômenos na superfície do catalisador [10].

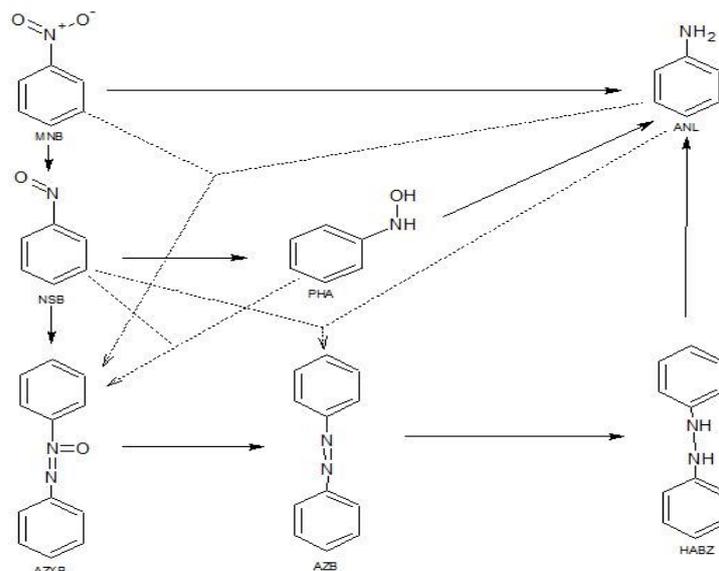


Figura 2.2 - Esquema proposto por Wisniak et Klein [10].

Em 2005, Gelder *et al* propuseram outro esquema, descrito na Figura 2.3, onde o NSB não se comporta como intermediário uma vez que verificaram que a velocidade da reação de hidrogenação da ANL a partir do NSB era baixa e existiam diferentes efeitos cinéticos isotópicos [11].

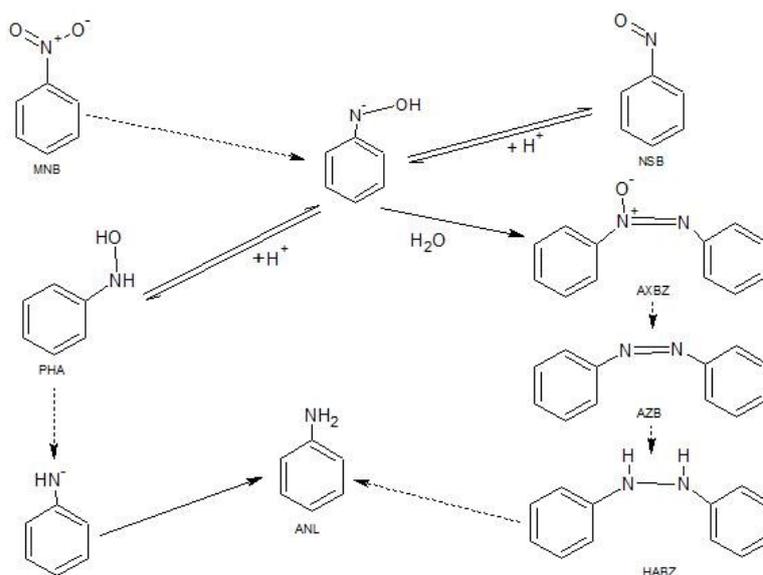


Figura 2.3 - Esquema proposto por Gelder et al. [11].

## 2.2 Esquemas de Formação de Produtos Secundários

Como acontece em vários processos químicos, para além da formação do produto desejado, existem outras reações que levam à formação de produtos secundários. Contudo, ainda não existe muita informação sobre o esquema de formação de secundários inerente à hidrogenação do MNB.

Em 1994, *Nagata et al.* publicaram um estudo sobre a formação de secundários da reação de hidrogenação na fase gasosa do MNB na presença de um catalisador de paládio ou paládio/platina. O esquema de formação de secundários encontra-se na Figura 2.4 [12].

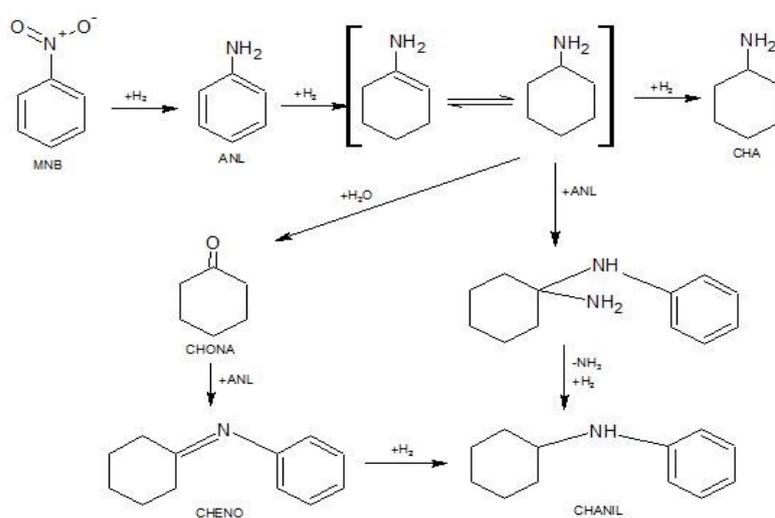


Figura 2.4 - Esquema de formação de secundários proposto por Nagata et al. [12].

Posteriormente, em 1997, *Narayanan e Pillai Unnikrishnan* propuseram um novo esquema a partir da hidrogenação do MNB comparando dois catalisadores, níquel suportado em alumina ( $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e cobalto suportado em alumina ( $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ), concluindo-se que o primeiro catalisador apresenta uma conversão elevada (cerca de 85%). Com o catalisador de  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  observaram a formação aproximadamente igual de CHA, CHANIL e DICHA e de uma pequena quantidade ciclo-hexano (CH), bem como que era mais seletivo para o CHANIL. Relativamente ao catalisador de cobalto, este apresentou elevada seletividade para o CHA. O esquema proposto encontra-se na Figura 2.5 [12, 13].

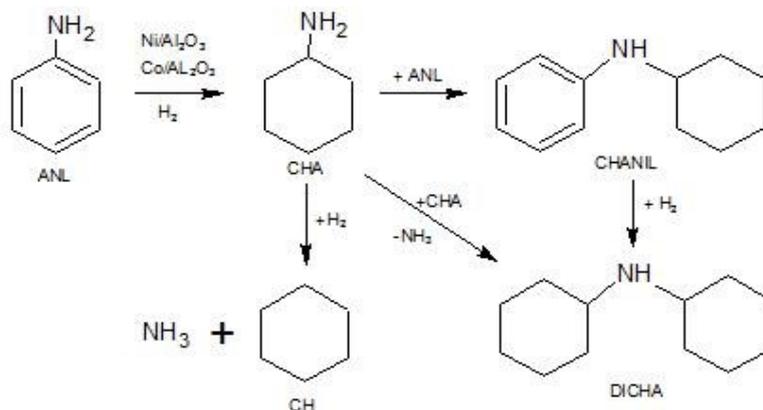


Figura 2.5 - Esquema proposto por Narayanan et al. [12, 13].

No entanto, em 2008, *Relvas* propôs um esquema com base no de *Nagata*. Este esquema resulta de testes laboratoriais com vista ao estudo do efeito de parâmetros como a temperatura, pressão, concentração de MNB e de catalisador. O esquema explica a formação da DICHA e do CHOL devido à hidrogenação da CHONA bem como, a relação de equilíbrio que se estabelece entre a CHONA e o ciclo-hexilidenoanilina (CHENO). A proposta de *Relvas* encontra-se na Figura 2.6 [15].

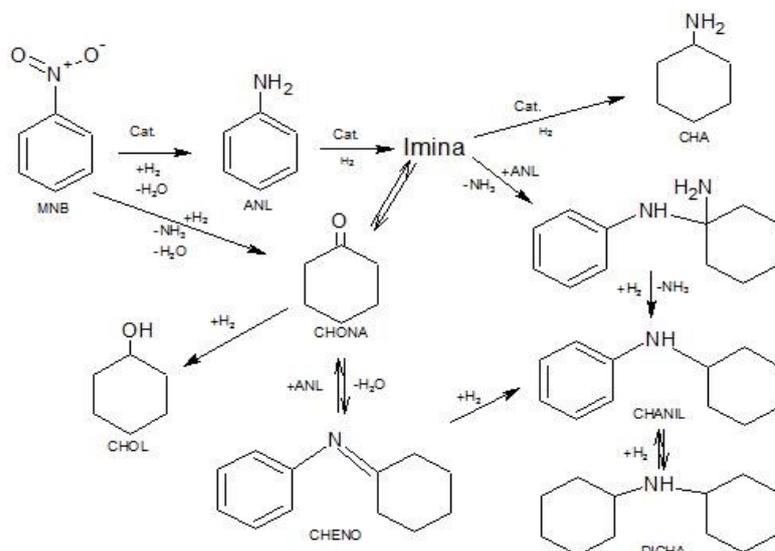


Figura 2.6 - Esquema proposto por Relvas et. al [15].

Um outro esquema de formação de produtos secundários foi proposto por *Sá Couto et al.*, Figura 2.7. Através do estudo do efeito de algumas condições de operação, como a concentração inicial de MNB, temperatura e pressão, concluíram que na reação de hidrogenação do MNB há formação de mais produtos secundários para além dos descritos na literatura. Este esquema explica a formação do benzeno (BZ) [16].

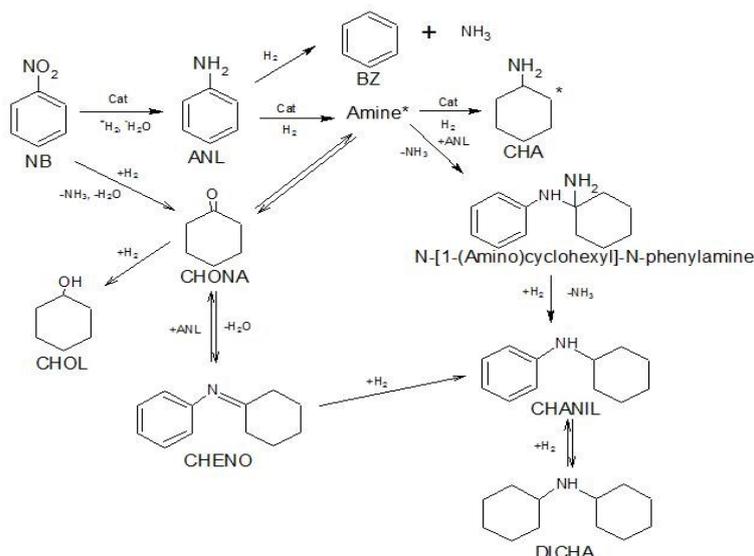


Figura 2.7 - Esquema proposto por Sá Couto et al. [16].

### 2.3 Processos de Produção de Anilina

A ANL pode ser produzida por vários processos consoante as matérias-primas, sendo que o MNB é a mais habitual. Em 1854, o processo de *Bechamp* foi o primeiro a ser usado na produção de aminas aromáticas a nível industrial e tinha a vantagem de obter pigmentos de óxido de ferro como produto secundário, a partir dos seus resíduos. Industrialmente este processo é utilizado em pequena escala. Primeiramente o MNB é obtido a partir da nitração do benzeno misturado com ácido sulfúrico e ácido nítrico. De seguida, o MNB reage com o ferro disperso na presença de ácido clorídrico para produzir ANL e uma lama de óxido de ferro num reator agitado (Figura 2.8) [3, 17].

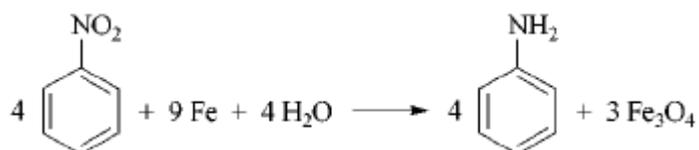


Figura 2.8 - Redução do MNB em fase líquida - Processo de *Bechamp* [3, 17].

A grande desvantagem deste processo é a produção de elevadas quantidades de resíduos bem como a baixa velocidade de reacção, difícil separação do produto e impurezas e corrosão do equipamento. A única empresa a utilizar esta técnica é a *Bayer* em West Virgínia devido ao grande interesse na produção de pigmentos de óxido de ferro [7].

Atualmente o processo de produção de ANL realiza-se predominantemente por via catalítica. Um destes tipos de processo é a aminação do fenol. Este processo dá-se na fase de vapor, onde o grupo hidroxilo do fenol reage com o excesso de amoníaco (razão molar 20:1)

na presença de um catalisador de sílica-alumina ( $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) a cerca de  $370\text{ }^\circ\text{C}$  e  $1,7\text{ MPa}$ ; tratando-se de uma reacção exotérmica, liberta cerca de  $8,4\text{ kJ/mol}$  (Figura 2.9). Nessas condições, a conversão do fenol é cerca de 98% e a seletividade para a ANL é cerca de 90% [3]. A reacção dá-se num único passo sendo um processo interessante na química orgânica moderna com elevado potencial para aplicações a nível académico e industrial [18].

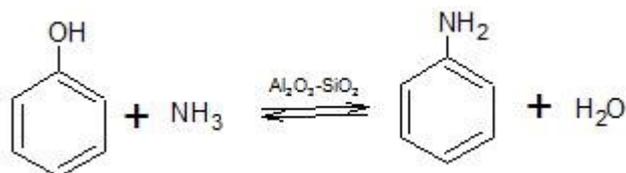


Figura 2.9 - Reacção de aaminação do fenol [3].

Este processo não é todavia comercialmente viável e por essa razão a *Sunoco* e a *Mitsui* deixaram de usar esta via. Esta via de produção de ANL promove a longevidade do catalisador, produz menos desperdícios e tem um custo de capital baixo. Contudo, a aaminação do fenol produz pequenas quantidades de ANL e, para além do seu baixo rendimento e velocidade de reacção, é difícil a recuperação dos produtos [7].

O processo de produção de ANL realiza-se principalmente através da hidrogenação ou redução catalítica do MNB quer em fase líquida quer em fase gasosa, sendo uma das reacções mais importantes a nível industrial [19]. Através da utilização deste processo, ilustrado na Figura 2.10, é possível produzir ANL com mais de 99% de seletividade; esta é a via mais económica, pois trata-se de uma reacção altamente exotérmica e há reaproveitamento energético [20].

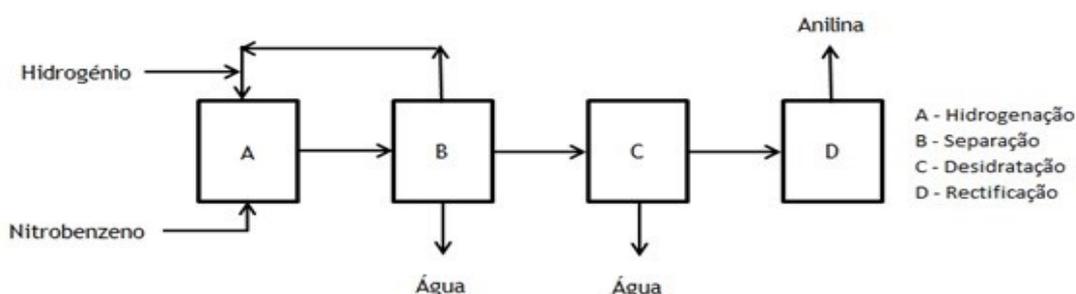


Figura 2.10 - Fluxograma simplificado da hidrogenação catalítica do MNB [3].

### 2.3.1 Hidrogenação do mononitrobenzeno em Fase Gasosa

Neste processo o MNB é reduzido na presença de um catalisador num reator com leito fixo ou leito fluidizado, com um rendimento superior a 99%. Geralmente, o catalisador é metálico com capacidade de aguentar altas temperaturas, sendo exemplo, o cobre e o paládio

combinados com outros metais (Pb, V, P, Cr) como promotores ou modificadores de forma a atingir elevada seletividade e atividade [3].

- *Bayer*

A *Bayer* desenvolveu o processo adiabático de hidrogenação do MNB, operando em reatores de leito fixo. A reação realiza-se na presença de um catalisador de paládio (1,5 a 4% em peso) suportado em sílica, entre 250 e 350 °C e entre 1 a 7 bar. A mistura de MNB vaporizado e H<sub>2</sub> (razão molar 1:120 a 1:200) é alimentada aos 3 reatores paralelos adiabáticos. Os produtos da reação saem do reator a uma temperatura máxima de 460 °C e a energia libertada durante a reação é usada para a produção de vapor de alta pressão [21].

- *BASF*

A *BASF* desenvolveu o processo de hidrogenação do MNB em leito fluidizado. O MNB é parcialmente vaporizado com a ajuda de uma corrente de H<sub>2</sub> comprimido, sendo posteriormente injetado em vários pontos do leito. A corrente gasosa circula na presença de catalisador fluidizado; os produtos de reação são condensados e a ANL é isolada da corrente. A reação ocorre na presença de um catalisador de cobre (aproximadamente 15% em peso) suportado em sílica com promotores de Cr, Ba e Zn, entre 250-300 °C e numa gama de pressões de 4 a 10 bar, com H<sub>2</sub> em excesso proveniente do gás natural. O calor da reação é usado para produção de vapor [3].

### 2.3.2 Hidrogenação do mononitrobenzeno em Fase Líquida

A reacção pode ser feita com o catalisador em suspensão ou em leito fluidizado com elevadas conversões do MNB.

- *DuPont*

A hidrogenação em fase líquida do MNB, resultante do processo de nitração, consiste na sua alimentação com H<sub>2</sub> num reator pistão na presença de catalisador de platina-paládio num suporte de carbono com ferro como modificador. O modificador promove o tempo de vida do catalisador, elevada seletividade e não permite a hidrogenação do anel aromático. Este sistema da *DuPont* é muito simples, eficiente, compacto e robusto [3, 7].

- *Huntsman*

As primeiras patentes da *ICI Polyurethanes* descreviam o processo de produção em fase líquida em contínuo no qual utilizavam uma suspensão de catalisador com 95% em peso de ANL. O H<sub>2</sub> e o MNB são alimentados ao reator agitado e a reação ocorre a cerca de 165 a 170 °C e a pressões <5 bar [3].

- *CUF-QI*

Como já foi referido anteriormente, a *CUF-QI* utiliza esta via (hidrogenação em fase líquida) para a produção de ANL. Apesar do aumento da capacidade de produção e de modo a que o catalisador industrial mantenha a sua performance, uma vez que este está sujeito a elevadas concentrações de MNB no interior do reator, a empresa manteve a sua produção com reatores *slurry* em paralelo. A reação ocorre na presença de catalisador de níquel a temperatura e pressão superiores, respetivamente, a 140 °C e a 10 bar. O processo ocorre em duas fases sucessivas: a hidrogenação (o MNB é hidrogenado sob pressão, em fase líquida) e a destilação (que permite obter, a partir da ANL bruta, a ANL retificada pura, após a eliminação da água de reação e das impurezas leves e pesadas, como o CHA, CHOL, CHENO, CHANIL, CHONA e a DICHA). Outras reações secundárias podem ocorrer, mas são evitadas através de um rigoroso controlo da temperatura de reação.

Apesar de não haver diferenças significativas no rendimento e na qualidade do produto em ambos os processos, a hidrogenação em fase líquida do MNB é eficiente, compacta, robusta e tem um maior rendimento espaço-tempo em comparação com a hidrogenação em fase gasosa. A hidrogenação em fase líquida implica que existam no reator três fases distintas e não necessita de uma corrente de reciclagem da fase gasosa. Por outro lado, o processo em fase vapor é mais vantajoso do ponto de vista da reutilização do calor libertado durante a reação e não necessita da separação catalisador-produto, implicando um tempo de vida útil mais longo [4, 7].

## 2.4 Utilização de catalisadores

O catalisador tem como função principal acelerar a reação de tal forma que o novo percurso reacional seja energeticamente mais favorável, traduzindo-se numa menor energia de ativação e num conseqüente aumento da velocidade da reação, sem nunca afetar o equilíbrio da mesma [22, 23].

### 2.4.1 Propriedades dos catalisadores

As principais propriedades dos catalisadores estão intimamente ligadas à sua composição e tecnologia de preparação. As alterações das propriedades intrínsecas do catalisador estão relacionadas, entre outros aspetos, com as limitações difusionais que intervêm no interior e/ou exterior das partículas de catalisador. Estas limitações difusionais poderão afetar o livre acesso dos reagentes aos centros ativos localizados na superfície dos poros. A forma mais

eficaz para atingir esse objetivo é a diminuição do tamanho das partículas de catalisador e o aumento da sua porosidade [22].

A hidrogenação do MNB é uma reação de catálise heterogênea, uma vez que os reagentes e o catalisador se encontram em fases diferentes, ocorrendo assim a reação na sua interface. Em engenharia das reações, é conhecido que os catalisadores heterogêneos se comportam como espécies dinâmicas ao longo do seu tempo de vida. Para além da existência de centros ativos na superfície do catalisador, os catalisadores têm três propriedades importantes: atividade, seletividade e estabilidade [23, 24].

- Atividade

A atividade de um catalisador está associada ao favorecimento de uma reação de entre várias possíveis na sua presença. Esta mede-se pelo seu efeito sobre a velocidade de reação, constante de velocidade (equação de *Arrhenius*) e energia de ativação ( $E_a$ ). Geralmente é difícil exprimir a atividade, que depende do número de centros ativos. Todavia, o número de centros ativos por unidade de massa ou volume de catalisador pode ser determinado indiretamente por experiências de quimissorção [24]. Normalmente a atividade catalítica aumenta com o aumento do tamanho da superfície do catalisador. O seu declínio durante o processo pode resultar de vários fatores químicos e físicos, como por exemplo bloqueamento catalítico dos centros ativos. Para além do número de centros ativos, a *performance* catalítica pode ser afetada pelo meio reacional, suporte do catalisador e a existência de promotores e/ou inibidores [23].

- Seletividade

A seletividade é a fração de reagente limitante que é convertido no produto desejado, sendo geralmente expressa pela razão entre a quantidade de produto desejado e a quantidade reagida de reagente. Em algumas reações, a seletividade do catalisador decresce com o aumento da área superficial [24].

- Estabilidade

A estabilidade química, térmica e mecânica de um catalisador determina o seu tempo de vida nos reatores industriais. A estabilidade é influenciada por vários fatores como decomposição, coquefação e envenenamento, sendo possível a sua determinação pela estabilidade das diversas fases sólidas e resistência aos vários processos de desativação, como por exemplo a sinterização [23, 24].

A maioria dos catalisadores tem um tempo de vida útil em que mantém um nível satisfatório de atividade e/ou seletividade para o produto desejado [9]. A desativação catalítica, também conhecida por envelhecimento, expressa pelo decréscimo da atividade

catalítica com o tempo, é umas das principais preocupações a nível industrial pois trata-se de um processo inevitável que ocorre lentamente em processos controlados, podendo tornar-se uma catástrofe se acontecer em processos mal controlados ou mal projetados [25]. Algumas das suas consequências imediatas e drásticas podem ser evitadas, adiadas ou até mesmo revertidas [26].

A desativação pode ocorrer por efeito de envelhecimento devido a uma mudança gradual da superfície da estrutura [22]. Outra causa para a desativação catalítica é a incrustação ou envenenamento, isto é, a deposição de matéria nos centros ativos, nomeadamente das partículas de suporte, ocorrendo de forma rápida, principalmente em reações de *cracking* catalítico de petróleo. Em reações de hidrogenação, como o caso em estudo, a presença de água tem efeito no desempenho do catalisador. Por essa razão, os catalisadores devem suportar os severos ambientes hidrotermais para este tipo de reação com a água atuando como um solvente ou um produto. Contudo os suportes podem ser hidrolisados, causando o colapso das estruturas de poros e levando à agregação de componentes ativos com suporte e conduzindo à sua desativação [27]. Na Tabela 2.1 encontram-se discriminados os principais esquemas de desativação catalítica.

Tabela 2.1 - Esquemas de desativação catalítica e sua descrição [25].

Esquema	Tipo	Descrição
Envenenamento	Químico	Forte quimissorção de espécies nos centros ativos, bloqueando-os para a reacção catalítica. Pode ser reversível ou irreversível.
<i>Fouling</i>	Mecânico	Deposição física de espécies da fase fluída sobre a superfície catalítica e os poros do catalisador.
Degradação Térmica	Térmico	Perda da área de superfície catalítica por indução térmica.

Algumas das consequências associadas aos diferentes tipos de desativação são as seguintes:

- Diminuição da seletividade para a reação principal;
- Diminuição da conversão devido à perda de atividade intrínseca do catalisador, quer por diminuição da área ativa e/ou do número de centros ativos quer por limitações à transferência de massa resultantes do bloqueamento de poros (por exemplo, deposição de coque);
- Aumento da queda de pressão em reatores de leito fixo e má estabilidade das condições de fluidização nos reatores de leito fluidizado;

- Má distribuição dos fluidos nos leitos fixos e perda de material nos leitos fluidizados quando há diminuição de resistência mecânica e devido ao atrito dos grãos de catalisador que é quase sempre uma consequência de outras formas de desativação [28].

Portanto, a maximização da vida ativa do catalisador é um dos principais objetivos da indústria química. Quando o catalisador já não apresenta um nível de atividade que é economicamente viável, este é substituído ou regenerado. Este é um processo caro e que conduz a uma perda de produtividade e rendimentos [9, 25].

Um dos pontos fulcrais para compreender o processo de desativação é o conhecimento das condições às quais o catalisador foi submetido. Para estudar catalisadores industriais que apresentam rápida desativação, é necessário realizar testes laboratoriais em condições mais suaves que as do processo, de forma a obter informações sobre a conversão e rendimento em produtos para tempos de reação muito curtos e compreensão dos fenómenos inerentes [29].

Muitos dos catalisadores industriais são materiais porosos, em que a maior parte da superfície é interna. A reação catalítica ocorre na interface líquido-sólido, pelo que é essencial uma grande área interfacial para se atingir uma taxa de reação significativa. Esta área interfacial elevada é proporcionada por uma estrutura porosa devido a um elevado número de poros finos, chamados microporos [22]. Para a seleção de um catalisador industrial existem alguns requisitos que estes devem cumprir, como a elevada atividade por unidade de volume de reação, elevada seletividade e conversão para o produto desejado, estabilidade suficiente e possibilidade de regeneração, principalmente em processos de rápida desativação. Deve ainda ter uma razoável estabilidade a nível térmico contra a sinterização, a alterações ou perdas de estrutura e elevada resistência contra tensões mecânicas. O seu método de produção deve ser reproduzível.

A forma e o tamanho dos catalisadores industriais dependem do processo a que se destinam e sobretudo do estado físico dos reagentes. Com reagentes líquidos podem usar-se reatores agitados e o catalisador deve ser também microparticulado (75-200  $\mu\text{m}$  de diâmetro) para se manter em suspensão no líquido. Quando a alimentação inclui um gás e um líquido, o reator é trifásico, sendo usuais as seguintes configurações: reator de percolação (*trickle bed*), onde o catalisador, macroparticulado, constitui um leito fixo que é atravessado pelo líquido e pelo gás; reator de lamas (*slurry reactor*), onde o catalisador, microparticulado, é mantido em suspensão no líquido, no qual borbulha o gás. [23]

### 2.4.2 Catalisador industrial utilizado na CUF-QI (níquel suportado em sílica)

No processo de hidrogenação em fase líquida do MNB adotado pela CUF-QI, é utilizado catalisador de níquel suportado em sílica. Comparativamente com o paládio ou platina, o níquel é frequentemente usado em hidrogenações por ter baixo custo e atividade intermédia [30]. Para além destas vantagens, o catalisador de níquel tem elevadas áreas superficiais. A utilização do catalisador suportado em sílica serve para aumentar a área do níquel (centro ativo) uma vez que o suporte possui elevada área específica e porosidade [31]. O suporte confere ao catalisador porosidade e resistência mecânica, podendo ser inativo do ponto de vista catalítico e o catalisador será monofuncional, ou ativo e o catalisador será então bifuncional.

Alguns autores observaram que o catalisador de níquel suportado numa matriz de sílica se torna mais ativo quando submetido a elevadas pressões de  $H_2$  e especialmente a temperaturas superiores a  $150^\circ C$ , o que sugere que o  $H_2$  tem um efeito ativador no catalisador. Por outro lado, outros autores constataram que o catalisador de níquel suportado sofre desativação na presença de água ou quando exposto ao ar, formando possivelmente óxidos de níquel, como  $NiO$  e  $Ni(OH)_2$  que são cataliticamente inativos [28, 32, 33].

Tratando-se o catalisador de uma partícula porosa, há formação de resistências internas e externas à transferência de massa que afetam a sua atividade catalítica [17]. O perfil de concentrações encontra-se representado na Figura 2.11.

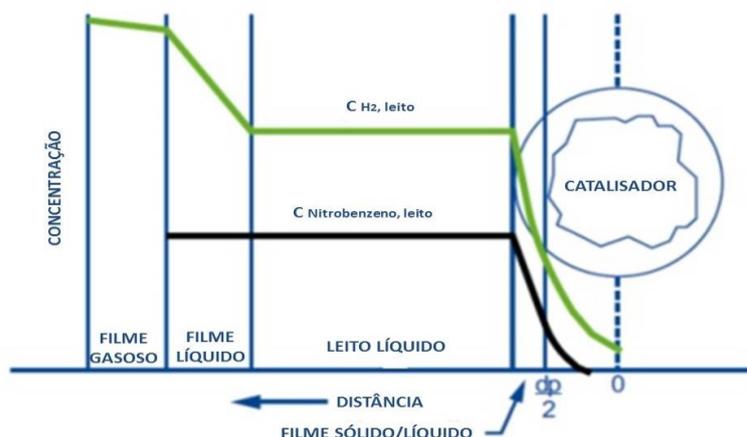


Figura 2.11 - Perfil de concentrações durante a hidrogenação do MNB (adaptado de [17]).

Relativamente ao efeito da armazenagem do catalisador industrial em meio reacional para posterior utilização, que é o objetivo desta tese, não existe informação relevante na literatura.

## 3 Descrição Técnica

Neste capítulo pretende-se descrever o procedimento experimental adotado ao longo do trabalho. Na primeira parte descreve-se a instalação laboratorial; posteriormente, descreve-se o procedimento adotado nas análises por cromatografia gasosa. Por fim, descreve-se o processo de recolha e tratamento das amostras de catalisador industrial e técnicas adotadas para caracterização química e física das mesmas.

### 3.1 Reator Laboratorial

Ao longo do trabalho experimental os testes efetuados quer em reator contínuo, quer em descontínuo, realizaram-se à escala laboratorial, num reator da *Parr* com 1 dm<sup>3</sup> de capacidade. O reator tem um agitador que promove a homogeneidade da mistura. Para evitar fontes de ignição, o reator opera com hidrogénio pressurizado e o agitador opera com ar comprimido. O reator tem uma manta de aquecimento que serve para aquecer o mesmo e para manter-se a temperatura durante a reação; no seu interior tem uma serpentina por onde passa a água de refrigeração, de forma a remover o calor libertado durante a reação. O caudal da corrente de água de refrigeração é controlado manualmente com um conjunto de válvulas.

O reator laboratorial é alimentado por duas correntes, uma líquida (MNB) e uma gasosa (H<sub>2</sub> ou N<sub>2</sub>). O H<sub>2</sub> e o N<sub>2</sub> comprimidos são provenientes da empresa *Air Liquide*, *Alphagaz1<sup>TM</sup> H<sub>2</sub>* e *Alphagaz<sup>TM</sup> N<sub>2</sub> 1* com pureza superior a 99,999%. O MNB é bombeado por uma bomba *HPLC Jasco PU-2087 Plus*. O esquema da instalação laboratorial encontra-se representado na Figura 3.1. O N<sub>2</sub> serve para inertizar e substituir a totalidade da atmosfera que se encontra no reator. O caudal de H<sub>2</sub> é medido por um caudalímetro da *Brooks* previamente calibrado. O registo da temperatura (em °C) e do consumo de H<sub>2</sub> (em g/h) a cada 10 segundos são efetuados por um sistema de controlo e aquisição de dados em linha da CUF-QI, baseado no DCS.

No início de cada conjunto de experiências (série) colocou-se dentro do reator uma quantidade conhecida de catalisador e ANL. Segundo a literatura, é preferível utilizar os produtos resultantes da hidrogenação do MNB, neste caso a ANL, como solvente da reação [17]. Esta utilização da ANL permite otimizar o processo, evitando quer a separação subsequente de solventes diferentes quer a formação de produtos secundários para além dos conhecidos. Por outro lado, para evitar a formação de duas fases na mistura reacional (fase orgânica e fase aquosa), a adição de ANL serve ainda para garantir que a concentração de

água na mistura permanece abaixo de 5% em massa (Tabela 1.1). Dado que a reacção é exotérmica, há libertação de calor que é logo dissipado para o volume considerável de solvente [17, 35]. Por outro lado, a utilização da ANL como solvente impede a forte e quase irreversível adsorção de MNB nos centros ativos do catalisador no início da reacção. Para ensaios em *batch*, o MNB é bombeado para um reservatório que está ligado a uma entrada do reator e depois é injetado para dentro do mesmo por uma corrente de H<sub>2</sub> a alta pressão. Este fenómeno ocorre porque é criada uma diferença de pressão entre o vaso e o interior do reator, uma vez que este é despressurizado momentos antes. O MNB apenas é enviado para o reator no início de cada ensaio para garantir que não há reacção antes do início de cada teste, isto é, antes de se atingir a temperatura desejada.

Nos ensaios efetuados existem várias condições necessárias a serem cumpridas, escolhidas com base em ensaios prévios e na literatura [14, 15, 31]:

- Estabilização da temperatura da mistura reacional nos 115,4 °C;
- Operar a uma pressão de 10 barg;
- Para evitar efeitos difusionais (resistência à transferência de massa externa), garantindo que esta não interfere na hidrogenação do MNB, a velocidade de agitação fixou-se em 1000 rpm [17, 36];
- O controlo do nível de líquido dentro do reator durante o ensaio em contínuo realizou-se com o auxílio de um reservatório externo, ajustando o caudal de saída como sendo igual ao caudal de entrada;
- Devido à elevada velocidade de agitação, as limitações à transferência de calor foram desprezadas.

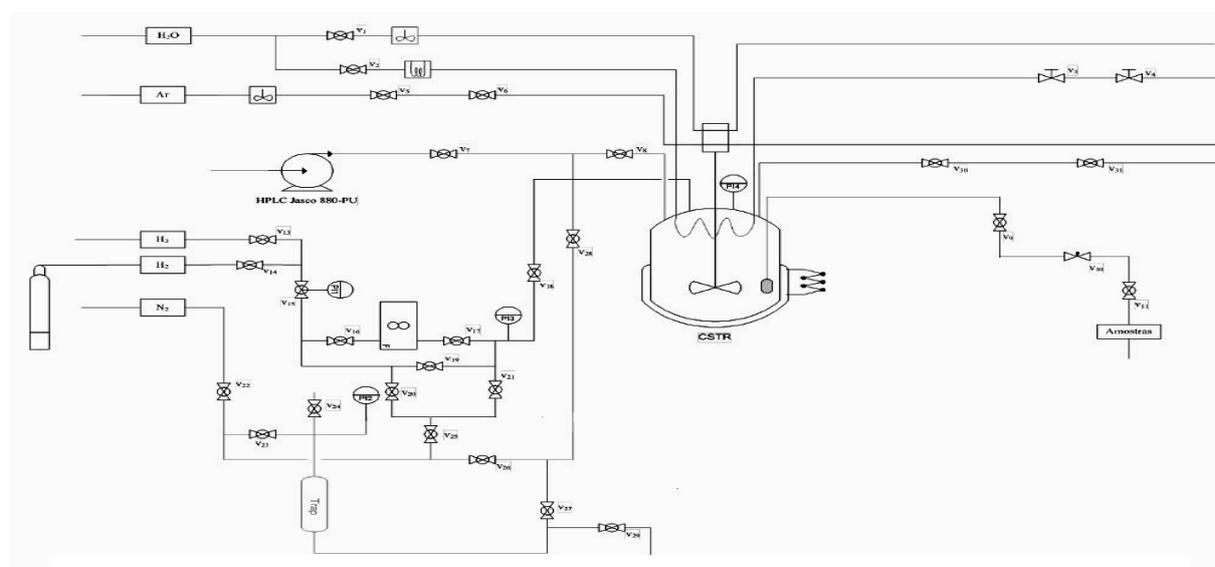


Figura 3.1 - Esquema do reator laboratorial.

Durante a realização dos testes laboratoriais, procedeu-se à recolha de amostras da mistura reacional. Na Figura 3.1 encontra-se parte do esquema do sistema de recolha de amostras. O sistema é constituído por um filtro cilíndrico de aço inoxidável com 4,6 cm de comprimento, 1,7 cm de diâmetro e 2  $\mu\text{m}$  de tamanho de poro [36]. Durante a reação, a corrente de  $\text{H}_2$  passou pelo filtro de forma a limpá-lo e, antes da recolha das amostras, purgou-se o líquido que estava na linha.

### 3.2 Análise das Amostras Recolhidas por Cromatografia Gasosa

A análise das amostras recolhidas por cromatografia gasosa é uma etapa importante na realização desta tese. Este procedimento permitiu avaliar a evolução da concentração da ANL, MNB e produtos secundários (principalmente CHA, CHONA e CHOL) ao longo da reação, bem como a quantidade de MNB que não se converteu. A cromatografia gasosa consiste numa técnica de separação baseada na distribuição de componentes de uma mistura entre uma fase móvel ou eluente e um adsorvente (fase estacionária), dependendo do movimento relativo nas duas fases [37]. A amostra é injetada no início da coluna e logo aquecida a uma temperatura acima do ponto de ebulição de modo que a vaporização seja rápida, dando-se a eluição com a fase móvel. O gás de arraste deve ser inerte para que não reaja nem com a amostra nem com a fase estacionária; neste caso utilizou-se o hélio.

As amostras recolhidas foram analisadas através de um *Agilent 6890 Series GC System Plus*, equipado com um detetor FID (detetor de ionização de chama) com uma coluna capilar HP-5 (5% difenil e 95% dimetilpolisiloxano, 50 m x 320  $\mu\text{m}$  x 1,05  $\mu\text{m}$ ) [38]. O perfil de temperaturas ao longo da coluna cromatográfica encontra-se representado na Figura 3.2.

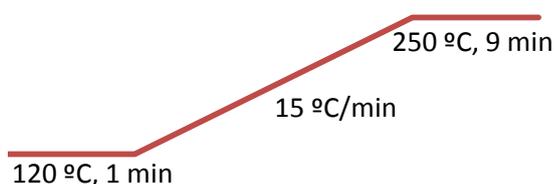


Figura 3.2 - Perfil de temperaturas ao longo da coluna cromatográfica.

Nesta tese utilizou-se o método direto para a realização da calibração externa. A partir de uma solução-padrão “mãe” com concentrações conhecidas dos componentes que se poderão encontrar numa amostra, diluiu-se gradualmente os padrões. Isto é, da solução S1 tirou-se 1 g e diluiu-se em 9 g de ANL, originando a solução S2. A solução S3 resulta de uma diluição de 1 g de S2 com 9 g de ANL, e assim sucessivamente até à solução S6. As concentrações das

soluções-padrão encontram-se discriminadas no Anexo A, Tabela A.1. Como se pode verificar na Tabela A.1, as concentrações de CHONA e CHENO não se encontram discriminadas, uma vez que a CHONA na presença da ANL estabelece rapidamente o equilíbrio químico, originando o CHENO e água. Desta forma, consideraram-se os fatores de resposta da CHONA igual ao do CHOL e do CHENO igual à do CHANIL.

Os cromatogramas dos padrões são então obtidos, utilizando as áreas dos picos (ou altura) em função da concentração do analito para se traçarem as curvas de calibração [39]. As retas de calibração, obtidas a partir da média de 5 injeções das soluções-padrão, encontram-se no Anexo B. A cromatografia gasosa está relacionada com a volatilidade e as interações dos componentes, daí resulta o tempo de retenção dos mesmos. Na Tabela 3.1 encontram-se os tempos de retenção médios dos componentes presentes nas soluções-padrão.

*Tabela 3.1 - Tempos médios de retenção dos componentes.*

Componente	Tempo de Retenção (min)
Benzeno	4,671
CHA	6,114
CHOL	6,290
CHONA	6,495
ANL	7,387
O-TOL	8,483
MNB	8,811
DICHA	13,492
CHENO	15,271
CHANIL	16,507

Alguns dos erros analíticos que advêm do uso deste método são as incertezas no volume da amostra e na preparação dos padrões, bem como durante o processo de injeção [39].

A O-TOL forma-se através da hidrogenação do nitrotolueno presente no MNB. O nitrotolueno tem origem na nitração do tolueno presente no BZ.

### 3.3 Recolha e Tratamento do Catalisador Industrial

Os testes laboratoriais realizaram-se com amostras de catalisador de dois reatores industriais da empresa (reator A e B), ambos selecionados previamente.

A amostra foi recolhida, numa mistura em suspensão, a cerca de 115,4 °C (temperatura à qual se dá a reação) contendo ANL, MNB, água, produtos secundários e catalisador. Após a sua recolha, lavou-se uma determinada massa de catalisador com etanol, água e ANL pura, de forma a remover a fração de orgânicos presentes na amostra e colocou-se dentro do reator laboratorial [40]. A restante massa de catalisador permaneceu armazenada na mistura retirada do reator industrial até posterior utilização para testes laboratoriais. Na Tabela 3.2 encontra-se discriminada a massa de catalisador pesada no início de cada série de ensaios e o tempo de armazenamento do mesmo.

*Tabela 3.2 - Massa de catalisador pesada e tempo de armazenamento para cada série de ensaios.*

	Reator A (AM 1550)		Reator B (AM 15100)	
	Massa de catalisador (g)	Tempo de armazenamento (dias)	Massa de catalisador (g)	Tempo de armazenamento (dias)
1ª Série	1,08	0	1,04	0
2ª Série	1,16	20	1,08	13
3ª Série	1,18	40	1,06	26

**Nota:** Realizou-se um ensaio com uma outra amostra de catalisador (massa de 1,08 g) proveniente do reator B (amostra AM 1598). Não se prosseguiu com esta amostra, devido à falta de amostra suficiente para testes posteriores. As duas amostras de catalisador do reator B (AM 1598 e AM 15100) foram recolhidas com 19 dias de intervalo.

Na Figura 3.3 encontra-se representado o planeamento do armazenamento das amostras de catalisador e a realização dos testes catalíticos (séries).



Figura 3.3 - Planeamento do armazenamento de amostras e realização de testes catalíticos.

### 3.4 Caracterização dos catalisadores industriais

A caracterização do catalisador industrial tem um papel relevante na compreensão da sua atividade catalítica. Para tal procedeu-se à caracterização das amostras de catalisador industrial, quer quimicamente, por ICP-MS, quer fisicamente, pelas isotérmicas de adsorção de  $N_2$  e análise granulométrica de partículas.

#### 3.4.1 ICP-MS

Após a preparação dum catalisador é necessário conhecer a sua composição química, podendo-se utilizar vários métodos como a espectrometria de massa. A análise a certos elementos da tabela periódica efetuada às amostras de catalisador retiradas em diversas etapas dos testes, devidamente lavadas com etanol e secas na estufa, feitos num *ICP-MS Thermo X Series* (Laboratório Central de Análises, Aveiro).

#### 3.4.2 Área BET

A distribuição do tamanho de poros é normalmente determinada a partir da isotérmica de equilíbrio de adsorção física de um vapor. A determinação experimental de isotérmicas de adsorção, quer por métodos estáticos (por gravimetria ou volumetria) quer por métodos dinâmicos, primeiro necessita de desgaseificação do sólido, por aquecimento e/ou com evacuação. O volume de gás (normalmente  $N_2$ ), medido nas monocamadas, permite calcular a área de superfície total [23]. A área BET ou área específica é a área por unidade de massa de

catalisador, sendo obtida pelo somatório das áreas específicas externas e internas dos grãos. Esta análise foi realizada no *Instituto Pedro Nunes* com o auxílio do aparelho *ASAP 2000 V2.04*.

### 3.4.3 **Análise granulométrica**

A difração laser tem como princípio básico a medição da variação angular na intensidade da luz difundida à medida que um feixe de laser interage com as partículas dispersas da amostra. Partículas grandes dispersam a luz em ângulos pequenos em relação ao feixe de laser e partículas pequenas dispersam a luz em ângulos grandes. Com base na teoria da difusão da luz de Mie, os dados da intensidade da dispersão angular são analisados para calcular o tamanho das partículas. Este é descrito como o diâmetro de uma esfera de volume/peso equivalente [41]. A análise granulométrica ou distribuição do tamanho médio de partículas foi realizada no Instituto Pedro Nunes, em Coimbra. Esta análise foi realizada com a ajuda do *Mastersizer 3000* por difração de raios laser.

## 4 Apresentação e Discussão de Resultados

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos nos testes laboratoriais. Para melhor compreensão do que sucede na fábrica, pretende-se relacionar a atividade e seletividade catalítica com os dados resultantes da caracterização física e química dos catalisadores industriais. Posteriormente, através da cromatografia gasosa (GC-FID), são analisados os resultados da formação de produtos secundários.

### 4.1 Testes laboratoriais da atividade catalítica

Os testes laboratoriais consistiram em três conjuntos de ensaios, isto é, três séries de testes para cada amostra de catalisador. Cada série de testes foi iniciada por um ensaio em contínuo seguido pela realização de vários ensaios em *batch* consoante o desempenho catalítico demonstrado.

Para o catalisador industrial se “adaptar” às condições laboratoriais, realizou-se um ensaio em contínuo antes dos testes em *batch*. No reator industrial o catalisador está sujeito a concentrações mais baixas de MNB do que no laboratorial. Tendo em consideração o estudo efetuado por Relvas *et al.* [32] e as condições operacionais selecionadas, optou-se por colocar no reator laboratorial 10% de MNB em relação à quantidade de ANL presente inicialmente.

Durante os ensaios, com ajuda do sistema em linha de aquisição de dados da CUF-QI, registaram-se os valores associados ao consumo de  $H_2$  (g/h), de forma a avaliar o desempenho do catalisador através da atividade demonstrada, escolheu-se como exemplo o caso da 3ª série de testes com a amostra AM 1550 (Figura 4.1). As restantes figuras onde estão representados os consumos de  $H_2$ , em cada série de testes, encontram-se no Anexo C. Partindo-se dos registos, calculou-se o consumo médio de  $H_2$  por grama de catalisador em cada ensaio. A massa de catalisador encontra-se discriminada na Tabela 3.2. Salienta-se que se considera que o consumo de  $H_2$  registado é utilizado na sua totalidade para a reação principal. Os resultados encontram-se discriminados na Tabela 4.1.

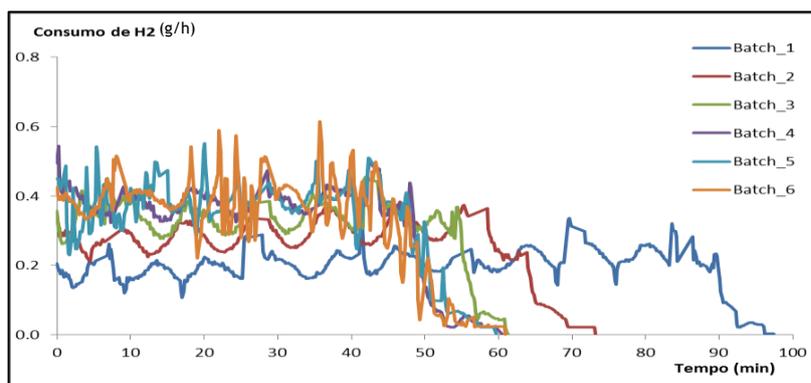


Figura 4.1 - Resultados da atividade catalítica na 3ª Série com a amostra AM 1550.

Tabela 4.1 - Resultados da atividade de cada catalisador ( $g\ H_2/(h\ g_{cat})$ ).

Reator Industrial	Amostra Armazenada	Ensaio	Série		
			1 <sup>a</sup>	2 <sup>a</sup>	3 <sup>a</sup>
A	AM 1550 <sup>1</sup>	Batch_1	0,507	0,258	0,176 <sup>2</sup>
		Batch_2	0,516	0,335	0,245
		Batch_3	0,532	0,363	0,288
		Batch_4	0,511	0,437	0,327
		Batch_5	-	0,473	0,327
		Batch_6	-	0,464	0,335
AMOSTRA FINAL SÉRIE			AM 1549	AM 1586	AM 1587
B	AM 1598	Batch_1	0,627	-	-
		Batch_2	0,966	-	-
		Batch_3	1,089	-	-
		Batch_4	1,234	-	-
		Batch_5	1,174	-	-
		Batch_6	1,099	-	-
AMOSTRA FINAL SÉRIE			AM 1599	-	-
B	AM 15100	Batch_1	0,931	0,885	1,012
		Batch_2	0,984	0,981	1,094
		Batch_3	0,938	1,066	1,198
		Batch_4	-	1,040	1,180
AMOSTRA FINAL SÉRIE			AM 15101	AM 15103	AM 15105

<sup>1</sup> A AM 1585 é a amostra equivalente (Amostra lavada com ANL).

<sup>2</sup> Amostra associada ao início da 3<sup>a</sup> série de ensaio - AM 1588.

Analisando os resultados da atividade de cada catalisador (Anexo C, Figura 4.1 e Tabela 4.1), é de referir que geralmente observa-se um aumento do consumo médio de  $H_2$  no decorrer de cada série, levando a uma diminuição do tempo de reação. Este fato poderá ocorrer devido ao estado de desativação inicial de cada amostra após armazenamento, ocorrendo a sua ativação de ensaio para ensaio (*batch* para *batch*).

Focando o caso da amostra do reator A (Tabela 4.1), verifica-se que o seu desempenho foi afetado pelo tempo de armazenamento (Tabela 3.2). Em cada série realizaram-se ensaios diferentes até se obterem resultados reprodutíveis. Na primeira série atingiram-se rapidamente resultados de atividade semelhantes, como era expetável uma vez que a amostra não esteve armazenada. No *Batch\_1* da segunda série, a atividade registada foi cerca de metade da dos *Batch\_5* e *6* desta série, considerados idênticos. Nesta série verifica-se portanto que a amostra estava desativada, tendo sido afetada pelo tempo de armazenamento

(20 dias). Contudo, na última série não se conseguiu atingir os valores de atividade finais da primeira, provavelmente devido ao estado de desativação se tornar irreversível (o que se pode dever ao bloqueio de alguns centros ativos por adsorção de MNB presente na amostra reacional na qual se armazenou a amostra de catalisador).

Do reator B recolheu-se uma primeira amostra (AM 1598) mas apenas se realizou uma série de testes. A atividade demonstrada no *Batch\_1* é cerca de metade dos *Batch\_4,5* e *6*, considerados ensaios reprodutíveis. Apesar de esta amostra não ter sido armazenada, apresentou desativação catalítica, uma vez que necessitou de mais ensaios para ser ativada. Sendo que um dos aspetos que se teve em consideração na escolha do momento da recolha de catalisador do reator industrial foi a estabilidade do mesmo.

A segunda amostra recolhida do reator B (AM 15100) apresentou um comportamento semelhante nas três séries. Os *Batch\_1* apresentaram um desempenho ligeiramente inferior mas rapidamente se atingiu uma atividade constante (*Batch\_3* e *4*), com pequenas variações que resultam do consumo de  $H_2$ . Apesar do aumento do tempo de armazenamento (séries 2 e 3), os resultados obtidos mostram que a amostra não sofreu perturbações significativas no seu estado de desativação.

Confrontando os resultados da primeira série das duas amostras do reator B, constata-se que têm desempenhos catalíticos diferentes. A diferença observada poderá dever-se aos diferentes estados de ativação do catalisador no momento da recolha, bem como poderá ter maior incorporação de catalisador fresco.

Comparando os desempenhos dos catalisadores de ambos os reatores, conclui-se que as amostras do reator B são mais ativas que a do A por evidenciarem uma velocidade de consumo de  $H_2$  superior nos Batch considerados reprodutíveis. A menor atividade da amostra do A indicia um maior grau de desativação do catalisador.

## 4.2 Caracterização dos Catalisadores Industriais

A caracterização química e física das amostras de catalisador industrial tem, como já foi referido anteriormente, um papel relevante na compreensão da sua atividade catalítica.

Na Tabela 4.2 encontram-se discriminadas as especificações médias do catalisador fresco, proveniente de um dado fornecedor.

Tabela 4.2 - Especificações médias do catalisador fresco.

Níquel %(massa)	0,76 - 0,81
Área BET ( $m^2/g$ )	>16,3

Para além da presença de níquel, o catalisador industrial é constituído por outros elementos com percentagem significativa na massa total da amostra, como silício, alumínio, magnésio e sódio. Segundo a literatura, o catalisador fresco em contato com compostos orgânicos, como é o caso do processo em estudo, reduz drasticamente a área superficial disponível para ocorrer a reação [41,44].

#### 4.2.1 ICP-MS

A análise por ICP-MS, descrita no capítulo 3, permitiu quantificar as concentrações de alumínio, níquel e silício presentes nas amostras. Os resultados das amostras de catalisadores do reator A e B encontram-se na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Análise por ICP-MS das amostras de catalisador do reator A e do reator B.

Amostra	Al %	Ni %	Si %	Observações:	
AM 1426 <sup>2</sup>	<1	1	1	Catalisador Fresco	
Reator A	1585 <sup>3</sup>	<1	1,02	0,20	Recolhida do reator e lavada com ANL
	1549	<1	1,02	0,23	Final da 1ª série
	1586	<1	0,97	0,17	Final da 2ª série
	1588	<1	0,90	0,28	Início da 3ª série
	1587	<1	0,92	0,25	Final da 3ª Série
Reator B	1598	<6,7	1,07	0,31	Recolhida do reator
	1599	<6,7	1,04	0,29	Final da 1ª série
	15100	<6,7	1,02	0,82	Recolhida do reator
	15101	<6,7	1,04	0,37	Final da 1ª série
	15103	<6,7	1,07	0,39	Final da 2ª série
	15105	<6,7	1,08	0,38	Final da 3ª série

<sup>2</sup> Dados fornecidos pela CUF-QI.

<sup>3</sup> Equivalente a AM 1550.

Da análise por ICP-MS das amostras de ambos os reatores (Tabela 4.3), constata-se que as amostras do reator B apresentam maior percentagem mássica de níquel e silício do que as amostras do reator A. Estas diferenças poderão justificar as diferentes velocidades de consumo de H<sub>2</sub> (Tabela 4.1) e, conseqüentemente, os diferentes tempos de reação. Sabendo que os centros ativos do catalisador industrial utilizado são constituídos por níquel, havendo

uma maior percentagem do mesmo na amostra, há maior disponibilidade para hidrogenar o MNB.

Analisando os resultados de cada reator, verifica-se uma certa discrepância nas percentagens mássicas de níquel e silício ao longo dos testes, contudo sem uma sequência lógica. Todavia, é aparente uma diminuição do teor de níquel nas amostras do reator A. Estas diferenças percentuais poderão dever-se a fenómenos de lixiviação, uma vez que há perdas de elementos sólidos que constituem o catalisador através da dissolução na mistura reacional. Esta tendência pode explicar a diminuição da atividade anteriormente reportada para estas amostras. Consta-se ainda que as amostras do reator B são as mais semelhantes entre si, podendo explicar-se assim o fato da sua atividade catalítica não ter sido perturbada significativamente com o tempo de armazenamento.

Da Tabela 4.3 ainda se observa que as amostras do reator B tem maior percentagem de níquel que a amostra de catalisador fresco, contudo o catalisador fresco é mais ativo que o catalisador industrial utilizado devido à sua elevada área específica.

#### 4.2.2 Área BET

Sendo a catálise essencialmente um fenómeno de superfície, o conhecimento da área específica do catalisador é importante para a interpretação da sua atividade catalítica. Na Tabela 4.4 estão discriminados as áreas BET das diversas amostras de catalisador.

Tabela 4.4 - Área BET das amostras de catalisador.

Amostra	Área BET ( $\text{m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$ )	Observações:	
Reator A	1585	0,92	Recolhida do reator e lavada com ANL
	1549	0,66	Final da 1ª série
	1586	0,75	Final da 2ª série
	1588	0,79	Início da 3ª série
	1587	1,03	Final da 3ª série
Reator B	1598	0,85	Recolhida do reator
	1599	1,19	Final da 1ª série
	15100	1,13	Recolhida do reator
	15101	1,35	Final da 1ª série
	15103	1,17	Final da 2ª série
	15105	1,29	Final da 3ª série

Com base na literatura, sabe-se que geralmente há uma diminuição da atividade catalítica com a redução da área superficial do catalisador, dado que diminui a área disponível para a ocorrência da reação da hidrogenação do MNB [23].

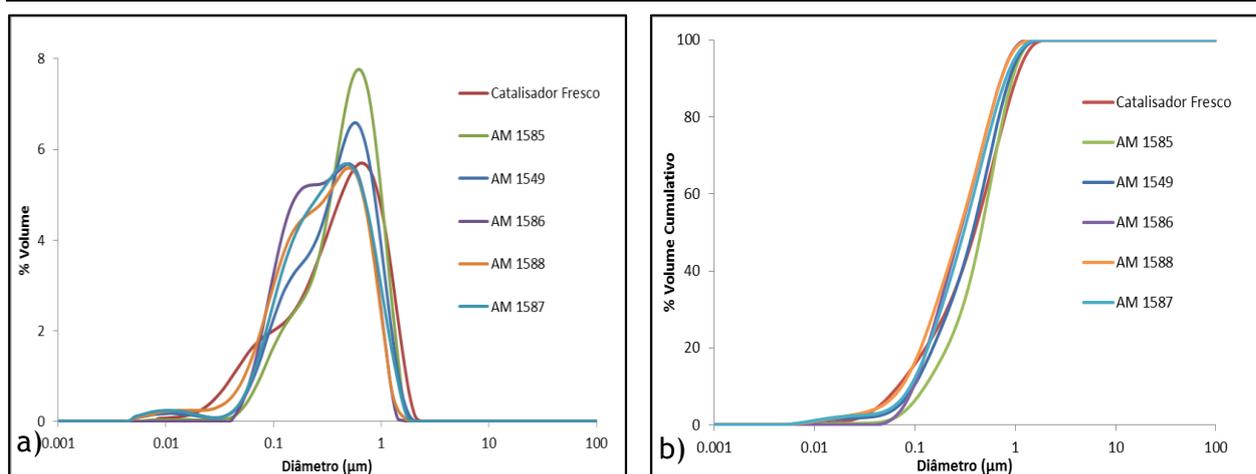
Sendo que a área BET é a área disponível para que ocorra a reação, esta poderá relacionar-se com os diferentes comportamentos das amostras obtidas, sendo que no reator B apresenta, de um modo geral, áreas superiores (Tabela 4.4), em linha com as maiores atividades observadas (Tabela 4.1). Assim, o tempo de reação para hidrogenar o MNB é inferior às amostras do reator A devido ao possível aumento do número de centros ativos livres. Analisando os resultados da realização de ensaios consecutivos, verifica-se que geralmente as áreas BET aumentam, como por exemplo o caso das amostras AM 1588/AM 1587, AM 1598/AM1599 e AM 15100/AM 15101. Isto poderá dever-se ao desimpedimento dos centros ativos, isto é, à limpeza de espécies que se encontram depositadas na superfície do catalisador durante os ensaios de hidrogenação.

Comparando as amostras recolhidas com as especificações do catalisador fresco (Tabela 4.2), constata-se que há uma enorme diferença nas áreas BET que se poderá dever ao contato com os compostos orgânicos e conseqüente desativação. Apesar desta diferença de valores, a possibilidade de adição de catalisador fresco antes da recolha da segunda amostra do reator B, poderá explicar o seu melhor desempenho e maior área superficial.

#### 4.2.3 Análise Granulométrica

A análise granulométrica ou distribuição do tamanho médio de partículas, descrito no capítulo 3, permite inferir acerca das características físicas do catalisador.

Na Figura 4.2 estão representadas a distribuição granulométrica e a percentagem de volume cumulativo correspondente às amostras dos catalisadores do reator A e comparação com uma amostra de catalisador fresco (AM 1542).



*Figura 4.2 - a) Distribuição granulométrica dos catalisadores provenientes do reator A;  
b) Percentagem de volume cumulativo dos catalisadores provenientes do reator A.*

Analisando a Figura 4.2a, observam-se algumas semelhanças entre as distribuições granulométricas das amostras recolhidas no final de cada série de testes e a amostra de catalisador fresco. A amostra de catalisador fresco tem 4,5% de volume de partículas com diâmetro inferior a 0,05 µm, também designadas por partículas pequenas (Figura 4.2b). No catalisador usado há menos partículas pequenas. Outro aspeto que se observa na análise granulométrica do catalisador fresco é a existência de duas zonas bem definidas, uma zona de partículas de tamanho pequeno e uma zona de partículas com tamanho superior a 0,5 µm.

Relativamente às amostras de catalisador utilizadas nos testes, a amostra lavada com ANL (AM 1585), que poderá representar a amostra no início dos testes (AM 1550), apresenta 0,6% de volume de partículas de diâmetro inferior a 0,05 µm. Da análise da Figura 4.2b, observa-se um comportamento de cerca  $2,6 \pm 1,4$  % nos valores de volume cumulativo correspondente a partículas com diâmetro inferior a 0,05 µm para as várias amostras. Comparando os casos da mesma série (AM 1588 e AM 1587), as amostras têm respetivamente 4,4% e 3,0% do volume ocupado por partículas de diâmetro inferior a 0,05 µm, o que significa que houve uma diminuição de partículas de catalisador de diâmetro inferior a 0,05 µm durante os ensaios.

Na Figura 4.3 estão representados a distribuição granulométrica e a percentagem de volume cumulativo correspondente às amostras dos catalisadores do reator B e comparação com uma amostra de catalisador fresco.

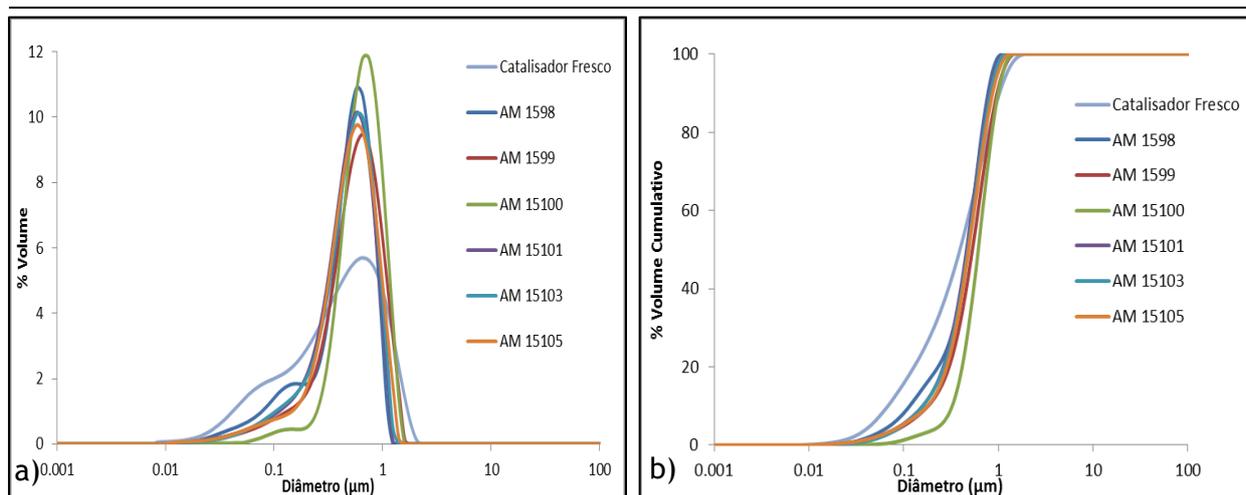


Figura 4.3 - a) Distribuição granulométrica dos catalisadores provenientes do reator B;  
 b) Percentagem de volume cumulativo dos catalisadores provenientes do reator B.

Comparando as amostras recolhidas dos testes laboratoriais e a amostra de catalisador fresco (Figura 4.3), constata-se que há uma notória diferença. As amostras recolhidas apresentam uma distribuição próxima a uma distribuição normal, sendo as amostras constituídas principalmente por partículas de diâmetro superior a  $0,05 \mu\text{m}$ . Da Figura 4.3b retira-se que a AM 1598 e AM 15100, que correspondem ao início dos testes, têm respetivamente 2% e 0,2% de volume ocupado por partículas de diâmetro inferior a  $0,05 \mu\text{m}$ . Analisando os dados, observam-se novamente algumas variações nas amostras seguintes de catalisador com  $1,35 \pm 0,15\%$  de volume cumulativo correspondente às partículas de tamanho inferior a  $0,05 \mu\text{m}$ .

Na Figura 4.4 estão representados a distribuição granulométrica e a percentagem de volume cumulativo associadas às amostras do início da 1ª série de testes de cada reator e comparação com a amostra de catalisador fresco.

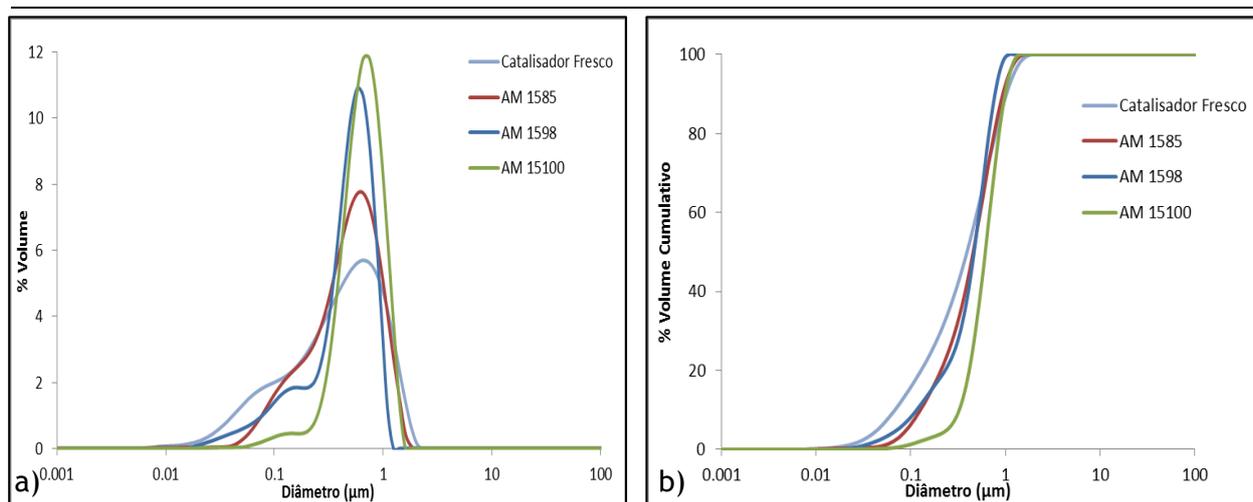


Figura 4.4 - a) Distribuição granulométrica das amostras associadas ao início da 1ª série de testes em cada reator e amostra de catalisador fresco;

b) Percentagem de volume cumulativo das amostras associadas ao início da 1ª série de testes em cada reator e amostra de catalisador fresco.

Analisando a Figura 4.4, constata-se que a amostra AM 1585 é a mais semelhante com a amostra de catalisador fresco, sendo que esta última tem uma maior percentagem de partículas com diâmetro inferior a 0,05  $\mu\text{m}$  relativamente às restantes amostras. A amostra AM 15100 tem uma maior percentagem de partículas de diâmetro superior a 0,05  $\mu\text{m}$ .

Estas diferenças dos tamanhos das partículas poderão dever-se ao fenómeno de sinterização das mesmas, sob o efeito da temperatura e atrito, em que um conjunto de partículas se transforma numa partícula única, explicando-se assim a menor percentagem de volume de partículas de tamanho inferior a 0,05  $\mu\text{m}$  nas amostras retiradas de cada reator. Posteriormente, o tamanho de partículas poderá ser afetado pelo efeito do agitador dentro do reator. Isto quer dizer que, em contato com as pás do agitador as partículas de catalisador partem-se, aumentando a percentagem de volume de partículas de diâmetro inferior a 0,05  $\mu\text{m}$ . Alternativamente, as partículas pequenas poderão não ter sedimentado no reator industrial ou algumas delas poderão ter sido perdidas pelo filtro do sistema de recolha de amostras.

No caso das amostras do reator A, o efeito da agitação poderá ter tido maior predominância, enquanto nas amostras do reator B, os fenómenos de sinterização poderão ter tido maior efeito. Estas predominâncias dos vários fenómenos nas diferentes amostras de catalisador poderão estar associadas ao tempo de utilização do catalisador industrial. Um catalisador com um tempo de utilização elevado, encontra-se num estado mais frágil e partindo-se mais facilmente, como o caso das amostras do reator A.

Na fábrica, a mistura reacional (ANL, MNB, derivados, água e catalisador) presente no reator segue para um decantador cônico. Neste decantador ocorre a sedimentação do catalisador, que é reenviado pelo fundo de volta ao reator juntamente com a maior parte do líquido reacional. A corrente de saída do decantador é retirada na zona superior (zona clarificada) e contém as partículas de catalisador não decantadas.

### **4.3 Principais conclusões dos testes laboratoriais e caracterização do catalisador industrial**

Comparando os resultados do desempenho nos testes laboratoriais, conclui-se que as amostras do reator B são as mais ativas uma vez que apresentam valores de consumo médio de H<sub>2</sub> superiores, sendo que a segunda amostra (AM 15100) se apresentou como a mais ativa (necessitou de um menor número de ensaios para se obter atividade constante). Apesar do tempo de armazenamento, esta amostra poderá não ter sofrido significativamente com o efeito.

As diferenças observadas, quer na atividade catalítica, quer na caracterização das três amostras, poderá dever-se aos diferentes estados do catalisador no momento da sua recolha inicial. Constata-se que as amostras de catalisador poderão ter sofrido perdas dos seus elementos constituintes por fenómenos de lixiviação para a mistura reacional.

Após a realização de alguns testes laboratoriais, verificou-se que as amostras do mesmo reator apresentam uma distribuição granulométrica semelhante, havendo algumas diferenças na percentagem de volume ocupado por partículas de diâmetro inferior a 0,05 µm. Isto significa que as partículas pequenas se poderão perder pelo filtro ou se agregam, por fenómenos de sinterização. Adicionalmente, com o efeito da agitação das pás, as partículas poder-se-ão partir. Estes fenómenos poderão ocorrer consoante o seu tempo de utilização a nível industrial.

Analogamente ao que sucede na fábrica, a distribuição do diâmetro de partículas varia consoante a adição de catalisador fresco ou reciclado. Isto significa que se houver adição de catalisador fresco, há maior percentagem de partículas pequenas. Se houver adição de catalisador reciclado, há menor percentagem de partículas com diâmetro inferior a 0,05 µm. Assim se poderá explicar os diferentes comportamentos das amostras de catalisador recolhido.

Com base nos testes realizados, conclui-se que a atividade catalítica é afetada pelo armazenamento do catalisador na mistura reacional. Para evitar a redução da atividade

catalítica, os testes devem ser realizados imediatamente após a recolha do catalisador industrial, para que este não sofra efeitos com o seu armazenamento.

## 4.4 Análise por Cromatografia Gasosa

Como já foi referido anteriormente, durante a realização dos testes laboratoriais, procedeu-se à recolha de amostras da mistura reacional em várias fases da reação. Esta análise permitiu conhecer e avaliar a evolução das concentrações da ANL, do MNB e dos produtos secundários.

### 4.4.1 Conversão do MNB no interior do reator

Um dos passos importantes na avaliação de uma reação e do desempenho catalítico é o cálculo da conversão, neste caso, do MNB no interior do reator. O cálculo da conversão calculada de MNB no interior do reator que advém da leitura e registo do consumo de  $H_2$ , encontra-se explicado nos Anexo D e Anexo E. Para além deste cálculo, com a ajuda da análise por GC obteve-se a conversão experimental do MNB.

Para análise da conversão do MNB, selecionaram-se os resultados obtidos de uma série de ensaios. Na Figura 4.5 encontra-se a comparação entre a conversão calculada e a conversão experimental da 3ª série de testes da amostra AM 1550. As comparações dos restantes testes encontram-se no Anexo F.

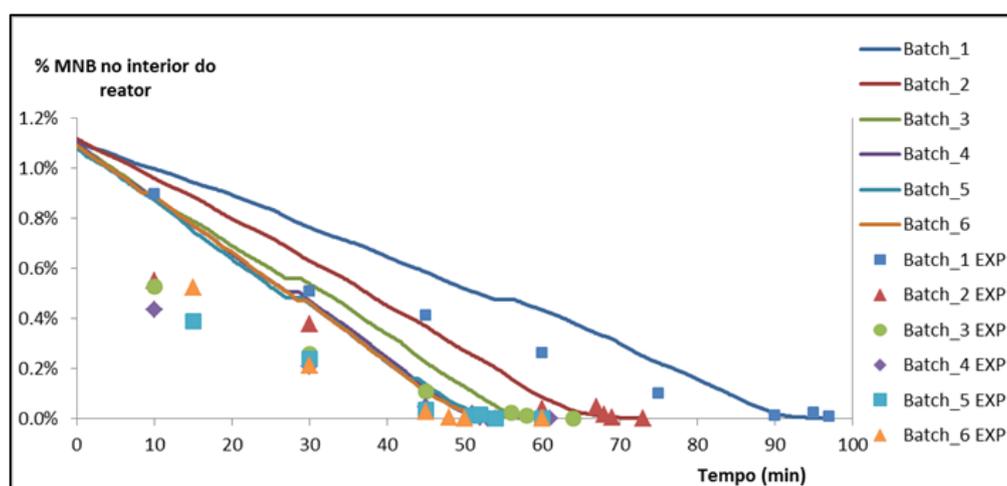


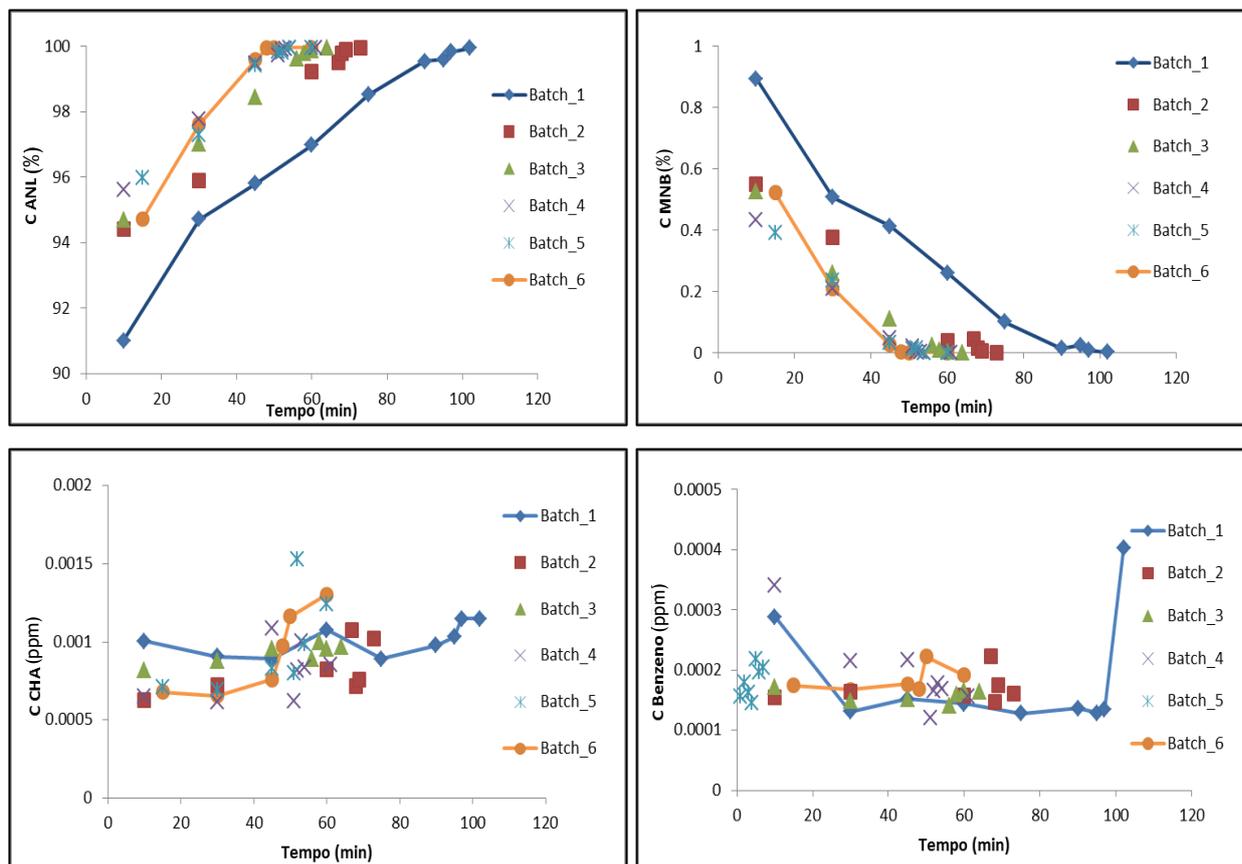
Figura 4.5 - Comparação entre a conversão calculada e a experimental da 3ª série de testes da amostra AM 1550.

Da Figura 4.5 conclui-se que existe uma certa discrepância entre o valor estimado a partir do consumo de  $H_2$  e o valor experimental, possivelmente associada a erros de operação na purga e limpeza do filtro antes da recolha das amostras. Apesar da realização da purga da linha, esta poderia não ser suficiente para garantir que a amostra recolhida correspondesse à realidade da mistura reacional no interior do reator.

#### 4.4.2 Análise da formação de produtos secundários

A análise da formação dos produtos secundários realizou-se com base no esquema proposto por Sá Couto *et al.* [16] (Figura 2.7), sabendo que o BZ, DICHA, CHOL e CHA são produtos finais. Sendo que a ANL é formada pela hidrogenação do MNB, esta é posteriormente hidrogenada formando o CHA, o BZ e o CHANIL. Relativamente à CHONA e ao CHENO, estes compostos estabelecem um equilíbrio químico entre si. Por um lado, neste equilíbrio químico há formação de CHONA com origem na presença inicial de MNB e, por outro, há formação de CHENO e água (proveniente da hidrogenação do MNB) que conduz a um deslocamento do equilíbrio químico CHONA/CHENO, no sentido da formação da CHONA. Sabe-se que a CHONA encontrando-se na presença de ANL, atinge rapidamente o equilíbrio, formando o CHENO e água. O CHOL resulta da hidrogenação da CHONA.

Na Figura 4.6 encontra-se representada a evolução da concentração de cada composto para a série escolhida no subcapítulo anterior.



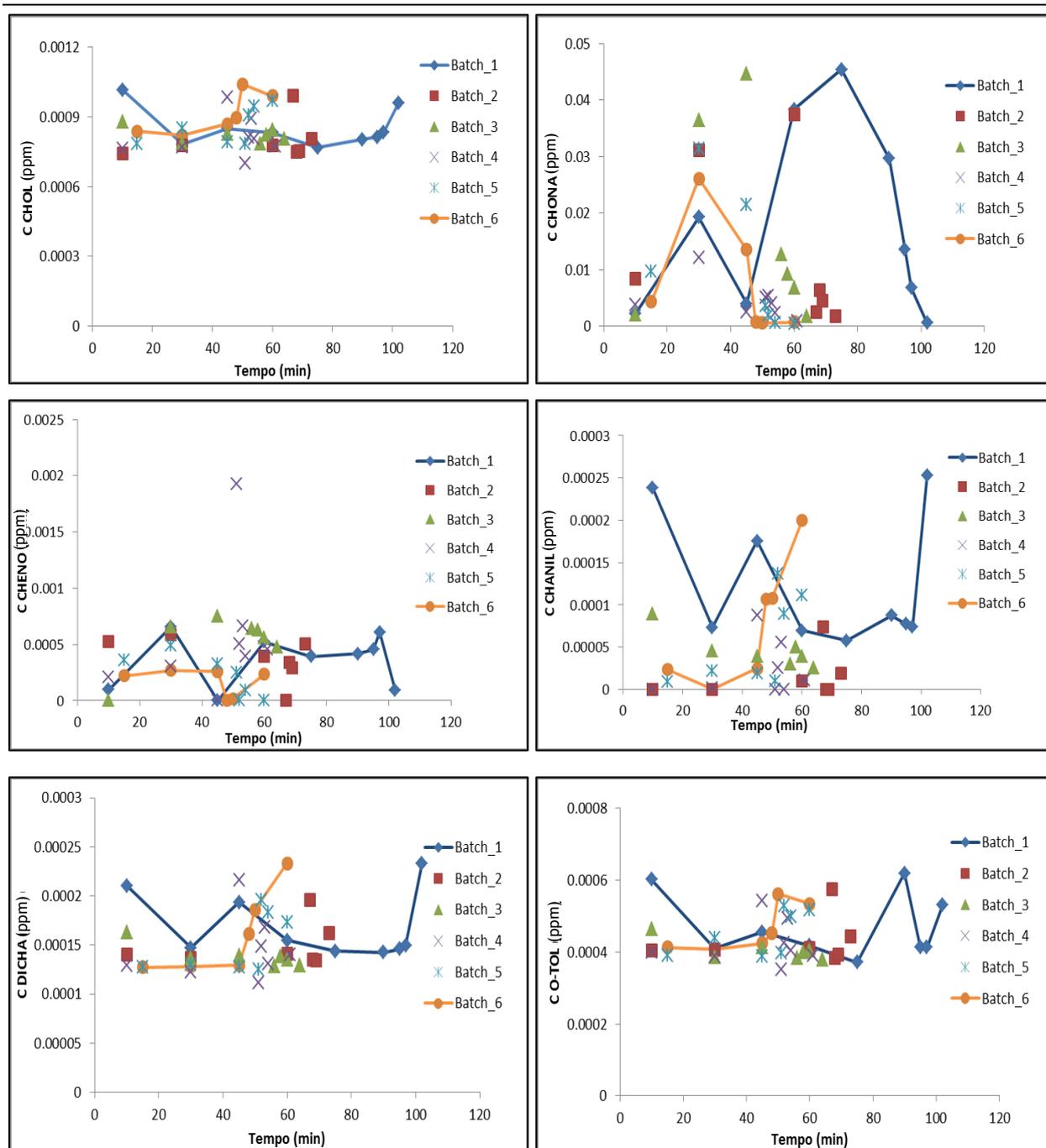


Figura 4.6 - Evolução da concentração de cada composto da 3ª série de testes da amostra AM 1550 (reator A).

As figuras onde está representada a evolução da concentração dos produtos secundários para as restantes séries de testes encontram-se no Anexo G. Desta análise verifica-se que a concentração do BZ, CHOL e DICHA se mantém aproximadamente constantes ao longo do tempo, o que poderá dever-se ao tempo de reação não ser suficiente para promover a sua formação em maior concentração.

Analisando a Figura 4.6, nomeadamente o comportamento dos produtos CHONA, CHENO e CHANIL, observa-se a existência do equilíbrio químico devido à variação das suas

concentrações ao longo do tempo, isto é, se a concentração de CHONA aumenta, a do CHENO diminui e vice-versa. Desta análise, conclui-se que o sentido preferencial do equilíbrio é o da formação de CHENO e CHANIL, visto que a concentração de CHOL é constante.

Constata-se ainda que de *batch* para *batch* a conversão do MNB em ANL é mais rápida, comprovando-se assim que o catalisador utilizado se torna mais ativo. Além disso, é bastante seletivo para a formação de ANL.

Pela interpretação do esquema de formação de secundários, é exetável que haja um ligeiro aumento da concentração de CHA para além da concentração presente na ANL inicial. No entanto, esta reação torna-se relevante apenas após a conversão total do MNB, observando-se um aumento da concentração de CHA no final de cada *batch*, visível na Figura 4.6.

Em relação às amostras do catalisador do reator B; de referir que não há formação de CHANIL para além da concentração presente na ANL inicial e, conseqüentemente, não há formação de DICHA. A produção de secundários é favorecida pelas condições da reação, presença de hidrogénio, água e ANL.

## 5 Conclusões

Para avaliar o efeito do envelhecimento de catalisadores industriais, em particular, estudar o efeito das condições do seu armazenamento na performance catalítica, realizaram-se testes laboratoriais para amostras sujeitas a diferentes tempos de armazenamento. Estes testes permitiram inferir acerca da *performance* catalítica, sendo que a atividade das amostras aumenta de ensaio para ensaio.

Em processos de catálise, como é o caso da hidrogenação do MNB para obtenção da ANL, é importante proceder-se à caracterização física e química do catalisador industrial. Ao longo deste trabalho verificou-se isso mesmo, pois os resultados da caracterização permitiram compreender o comportamento do catalisador. A desativação catalítica a que os catalisadores estão sujeitos poderá dever-se a fenómenos de lixiviação ou adsorção de compostos na superfície, que conduzem a perdas de metal/níquel e ao impedimento do acesso aos centros ativos, respetivamente. Outros fenómenos como a sinterização de partículas poderão estar na base na variação do tamanho de partículas ao longo dos testes, e inerentemente à sua atividade catalítica. Relativamente à área BET, apenas se poderá deduzir que as amostras com maior atividade catalítica possuem maior área, sendo que o aumento da atividade de ensaio para ensaio segue a evolução das áreas BET.

Paralelamente, a análise por GC permitiu avaliar a conversão do MNB no interior do reator e a formação dos produtos secundários, como CHA e DICHA. Concluindo-se que o catalisador se torna mais seletivo para a formação da ANL com o aumento da atividade catalítica.

Da análise dos testes catalíticos e da caracterização dos catalisadores, conclui-se que a atividade catalítica poderá ser afetada pelas condições de armazenamento dos mesmos. Assim, quanto mais ativo for o catalisador, menor é o efeito do seu armazenamento. Sendo assim para fazer medições da atividade catalítica, dever-se-á retirar o catalisador do reator industrial e testar.

### 5.1 Objetivos Realizados

O objetivo principal deste trabalho era a avaliação do envelhecimento de catalisadores industriais, isto é, o estudo do efeito do seu armazenamento. Este objetivo foi cumprido através dos testes realizados. O trabalho foi complementado com a caracterização das amostras de catalisador, recolha e análise por GC de amostras da mistura reacional, avaliando a formação de produtos secundários e conversão do MNB em ANL.

## 5.2 Limitações e Trabalho Futuro

A principal limitação do trabalho prendeu-se com a caracterização do catalisador, uma vez que as análises não eram realizadas nas instalações da *CUF-QI*. Outro aspeto a salientar, foi o tempo de recolha e armazenamento dos catalisadores. A duração do estágio não permitiu analisar mais amostras de outros reatores industriais.

Propõe-se como trabalho futuro o estudo do efeito do armazenamento de catalisadores industriais em soluções contendo cada um dos compostos individuais presentes na mistura reacional misturados com um solvente inerte. Propõe-se assim averiguar qual/quais componentes afetam e de que forma a atividade do catalisador industrial.

## 5.3 Apreciação final

A realização deste trabalho representou para mim um desafio aliciante quer a nível académico quer a nível pessoal. Assim, o balanço deste estágio é positivo, uma vez que permitiu contactar com a realidade empresarial e testar as minhas capacidades.

## Referências

- [1] L. D. S. M. Forezi, «Aniline (CAS No. 62-53-3)», *Rev. Virtual Química*, vol. 3, n. 6, 2011.
- [2] B. Amini e S. Lowenkron, «Aniline and Its Derivatives», em *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, vol. 2, Kirk-Othmer, Ed. John Wiley & Sons, Inc, 2007, pp. 783-809.
- [3] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 6th ed., vol. A. Wiley - VCH Verlag GmbH & Co, 2000.
- [4] L. A. M. M. Reimann, P.D., *Aniline and Its Derivatives*. John Wiley & Sons, Inc, 1868.
- [5] C. H. (Nexant C. Systems), «Nexant - Process technology - aniline.pdf», *European Chemical News*, pp. 16-18, 2004.
- [6] S. CUF-QI, «CUF», 2014. Disponível em: <http://www.cuf.pt/irj/cuf/pt>. [Acedido: 07-Jul-2015].
- [7] M. K. Lynch e L. P. Ryan, «Nitrobenzene / Aniline / MDI PERP 2011-4.» Nexant, New York, USA, p. 214, 2012.
- [8] CUF-QI, «Relatório e Contas 2013», 2013.
- [9] E. A. . Gelder, «PhD Thesis: The Hydrogenation of Nitrobenzene over Metal Catalysts», The University of Glasgow, 2005.
- [10] J. Wisniak e M. Klein, «Reduction of Nitrobenzene To Aniline», *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, vol. 23, n. 1960, pp. 44-50, 1984.
- [11] E. a Gelder, S. D. Jackson, e C. M. Lok, «The hydrogenation of nitrobenzene to aniline: a new mechanism.», *Chem. Commun. (Camb)*., pp. 522-524, 2005.
- [12] T. Nagata, K. Watanabe, Y. Kono, A. Tamaki, e T. Kobayashi, «Process for preparing high-purity aniline», 5283365, 1994.
- [13] S. Narayanan e R. Pillai Unnikrishnan, «Comparison of hydrogen adsorption and aniline hydrogenation over co-precipitated Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts», *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 93, n. 10, pp. 2009-2013, 1997.
- [14] S. Narayanan, R. Unnikrishnan, e V. Vishwanathan, «Nickel-alumina prepared by constant and varying pH method: Evaluation by hydrogen-oxygen chemisorption and aniline hydrogenation», *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 129, pp. 9-19, 1995.
- [15] J. D. M. V. Relvas, «PhD thesis: Modelização cinética da reacção de hidrogenação do nitrobenzeno a anilina num reactor trifásico industrial», Universidade Técnica de Lisboa - Instituto Superior Técnico, 2008.
- [16] C. Sá Couto, L. M. Madeira, C. P. Nunes, e P. Araújo, «Hydrogenation of Nitrobenzene over Pd/AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst - Mechanism and Effect of the Main Operating Conditions», *Chem. Eng. Technol.*, vol. 9, n. 38, pp. 1-13, 2015.

- [17] R. M. Machado, «Fundamentals of Mass Transfer and Kinetics for the Hydrogenation of Nitrobenzene to Aniline», *ALR Application Note*, n. 01. Air Products and Chemicals, Inc, 2007.
- [18] D. Naresh, V. P. Kumar, M. Harishekar, N. Nagaraju, B. Putrakumar, e K. V. R. Chary, «Characterization and Functionalities of Pd/Hydrotalcite Catalysts», *Appl. Surf. Sci.*, vol. 314, pp. 199-207, 2014.
- [19] R. S. Downing, P. J. Kunkeler, e H. van Bekkum, «Catalytic syntheses of aromatic amines», *Catal. Today*, vol. 37, pp. 121-136, 1997.
- [20] T. K. Hari e Z. Yaakob, «Recent development of supported monometallic gold as heterogeneous catalyst for selective liquid phase hydrogenation reactions», *Chinese J. Chem. Eng.*, vol. 23, n. 2, pp. 327-336, 2015.
- [21] W. Lowenbach, J. Schlesinger, e J. King, *Toxic Pollutant Identification: Nitrobenzene/Aniline Manufacturing*. Washington, D.C.: Environmental Protection Agency, 1979.
- [22] H. S. Fogler, *Elements of Chemical Reaction Engineering*, 3rd ed. New Jersey, USA: Prentice-Hall of India, 1992.
- [23] J. L. Figueiredo e F. R. Ribeiro, *Catálise Heterogénea*, 2<sup>o</sup> ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2007.
- [24] J. Hagen, *Industrial Catalysis - A practical Approach*, 2nd ed., vol. 122, n. 3082. Weinheim, Germany: Wiley- VCH Verlag GmbH & Co, 2006.
- [25] C. H. Bartholomew, «Mechanisms of catalyst deactivation», *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 212, pp. 17-60, 2001.
- [26] M. Argyle e C. Bartholomew, «Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review», *Catalysts*, vol. 5, n. 1, pp. 145-269, 2015.
- [27] S. Li, H. Chen, e J. Shen, «Preparation of highly active and hydrothermally stable nickel catalysts», *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 447, pp. 68-76, 2015.
- [28] J. Wang, Z. Yuan, R. Nie, Z. Hou, e X. Zheng, «Hydrogenation of nitrobenzene to aniline over silica gel supported nickel catalysts», *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 49, n. 10, pp. 4664-4669, 2010.
- [29] J. L. Figueiredo, M. Guisnet, H. S. Cerqueira, e F. R. Ribeiro, *Desativação e Regeneração de Catalisadores*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2008.
- [30] A. Nieto-Márquez, S. Gil, A. Romero, J. L. Valverde, S. Gómez-Quero, e M. a. Keane, «Gas phase hydrogenation of nitrobenzene over acid treated structured and amorphous carbon supported Ni catalysts», *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 363, pp. 188-198, 2009.
- [31] N. A. de Oliveira, «Master Thesis: Síntese e caracterização de catalisadores de níquel suportados em sílica mesoporosa altamente ordenada para hidrogenação de óleos vegetais», Instituto de Química da Universidade de São Paulo, 2008.

- [32] J. Relvas, R. Andrade, F. G. Freire, F. Lemos, P. Araújo, M. J. Pinho, C. P. Nunes, e F. R. Ribeiro, «Liquid Phase hydrogenation of nitrobenzene over an industrial Ni/SiO<sub>2</sub> supported catalyst», *Catal. Today*, vol. 133-135, pp. 828-835, 2008.
- [33] Z.-L. Ma, R.-L. Jia, e C.-J. Liu, «Production of hydrogen peroxide from carbon monoxide, water and oxygen over alumina-supported Ni catalysts», *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 210, n. 1-2, pp. 157-163, 2004.
- [34] T. Nagata, K. Watanabe, A. Tamaki, e T. Kobayashi, «Process for preparing high-purity Aniline», US Patent 5,616,806, 1997.
- [35] N. Frikha, E. Schaer, e J. L. Houzelot, «Methodology of multiphase reaction kinetics and hydrodynamics identification: Application to catalyzed nitrobenzene hydrogenation», *Chem. Eng. J.*, vol. 124, n. 1-3, pp. 19-28, 2006.
- [36] S.-Al. CO, «Stainless Steel Inlet Filter pore size 2 µm | Sigma-Aldrich.» . Disponível em: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/supelco/58267?lang=pt&region=PT>. [Acedido: 01-Set-2015].
- [37] M. de L. S. S. Gonçalves, *Métodos Instrumentais para Análise de Soluções - Análise Quantitativa*, 4<sup>a</sup> ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2001.
- [38] A. Technologies, «Agilent 6890 Gas Chromatograph - Operating Manual», vol. 1. Agilent Technologies, p. 286, 2000.
- [39] C. Bastos, P. Ligiero, L. Augusto, G. L. Parrilha, M. Baptista, C. Canela, C. De Ciência, U. Estadual, F. Darcy, e A. A. Lamego, «Quim. Nova», *Quim. Nov.*, vol. 32, n. 5, pp. 1338-1341, 2009.
- [40] V. Philippe Marion, «Continuous Ni/Low Al catalyzed hydrogenation of aromatic nitro compounds», US Patent 6,423,872 B2, 2002.
- [41] M. I. Ltd, «Mastersizer 3000 laser particle size analyzer.» Disponível em: <http://www.malvern.com/en/products/product-range/mastersizer-range/mastersizer-3000/>. [Acedido: 23-Jul-2015].
- [42] S. P. Lee e Y. W. Chen, «Nitrobenzene hydrogenation on Ni-P, Ni-B and Ni-P-B ultrafine materials», *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 152, n. 1-2, pp. 213-223, 2000.

## Anexo A Concentrações dos compostos das soluções padrão

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

Solução	MNB ppm	ANL %	CHA ppm	CHOL ppm	O-TOL ppm	DICHA ppm	CHANIL ppm	BENZENO ppm
S1	88 286,0	46,700	5 724,0	2 006,0	157,0	362,0	3 782,0	261,0
S2	8 837,0	94,670	573,0	201,0	16,0	36,0	379,0	26,0
S3	900,2	99,457	58,4	20,5	1,60	3,7	38,6	2,7
S4	90,6	99,945	5,9	2,1	0,16	0,37	3,9	0,27
S5	9,1	99,995	0,59	0,21	0,02	0,04	0,39	0,03
S6	1,01	99,999	0,07	0,02	-	-	0,04	-

## Anexo B Retas de Calibração do GC-FID

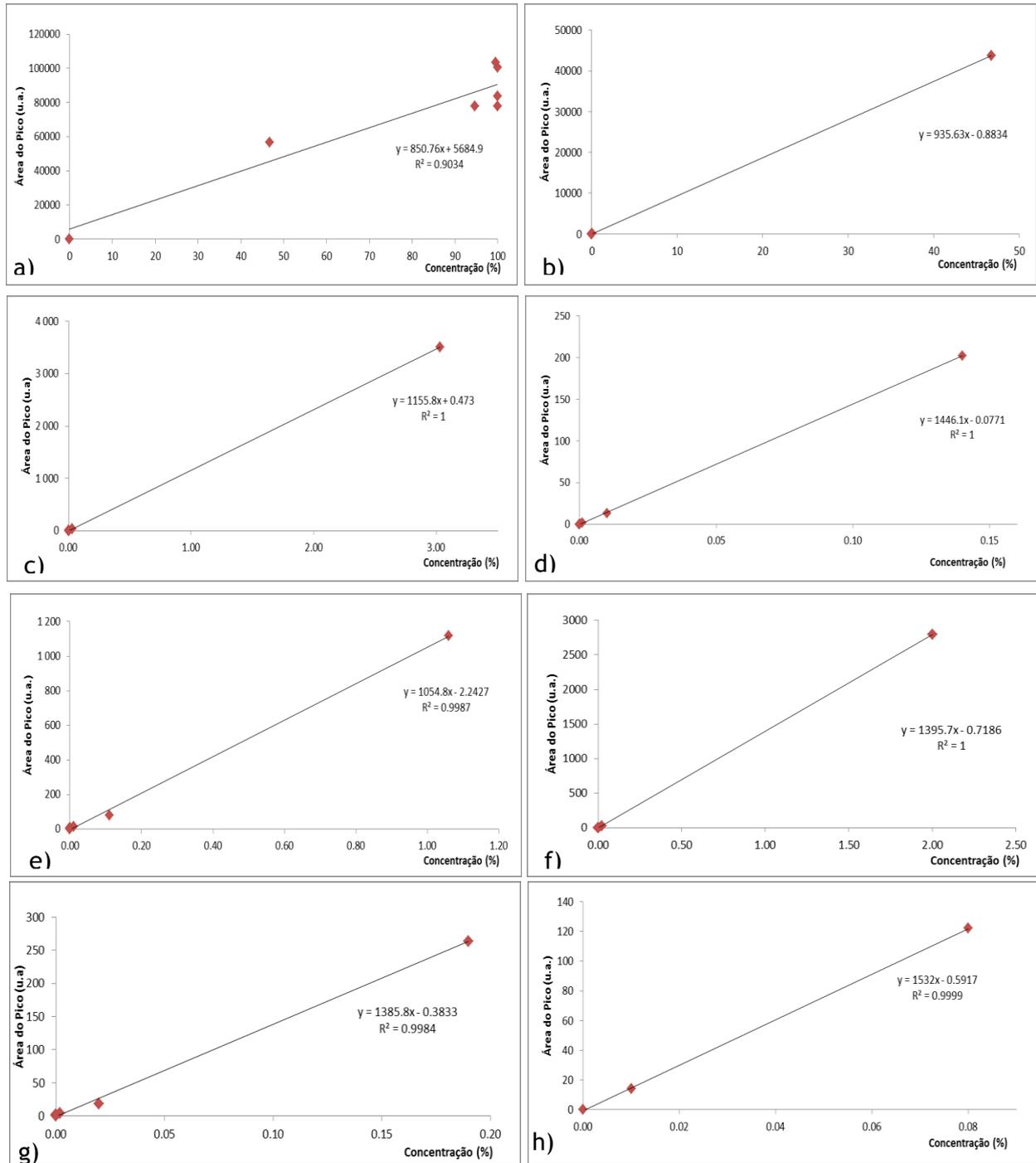


Figura B.1 - Retas de calibração do GC-FID para a) ANL; b) MNB; c) CHA; d) BZ; e) CHOL/CHONA; f) CHANIL/CHENO; g) DICHA; h) O-TOL.

## Anexo C Consumo de H<sub>2</sub> vs tempo

### a. Catalisador do reator A (AM 1550)

Os resultados da 1<sup>a</sup> e 2<sup>a</sup> série encontram-se respetivamente discriminados na Figura C.1 a) e b).

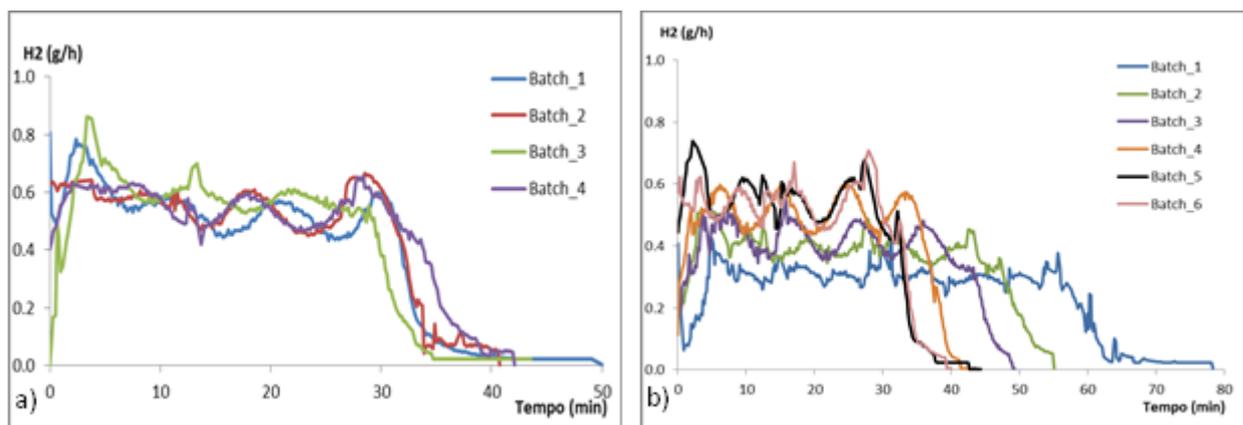


Figura C.1 - Resultados da atividade catalítica na a) 1<sup>a</sup> Série; b) 2<sup>a</sup> Série com a amostra AM 1550.

### b. Catalisador do reator B

Como foi referido anteriormente, foram recolhidas duas amostras de catalisador deste reator em alturas distintas dos testes laboratoriais. Na Figura C.2 encontra-se representada a única série de ensaios com a amostra AM 1598 e na Figura C.3 a), b) e c) encontram-se respetivamente a 1<sup>a</sup>, 2<sup>a</sup> e 3<sup>a</sup> série de ensaios com a amostra AM 15100.

#### i. AM 1598

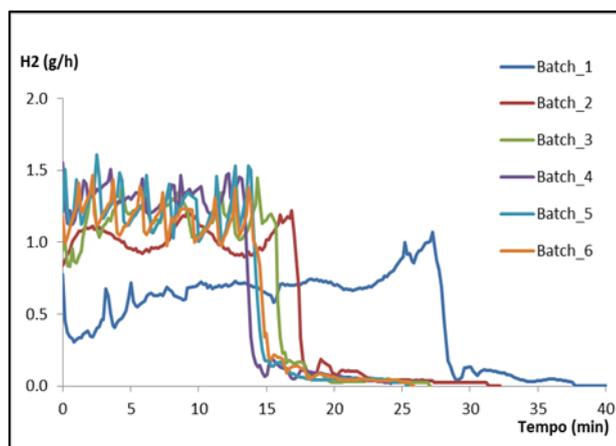


Figura C.2 - Resultados da atividade catalítica na 1<sup>a</sup> Série com a amostra AM 1598.

## ii. AM 15100

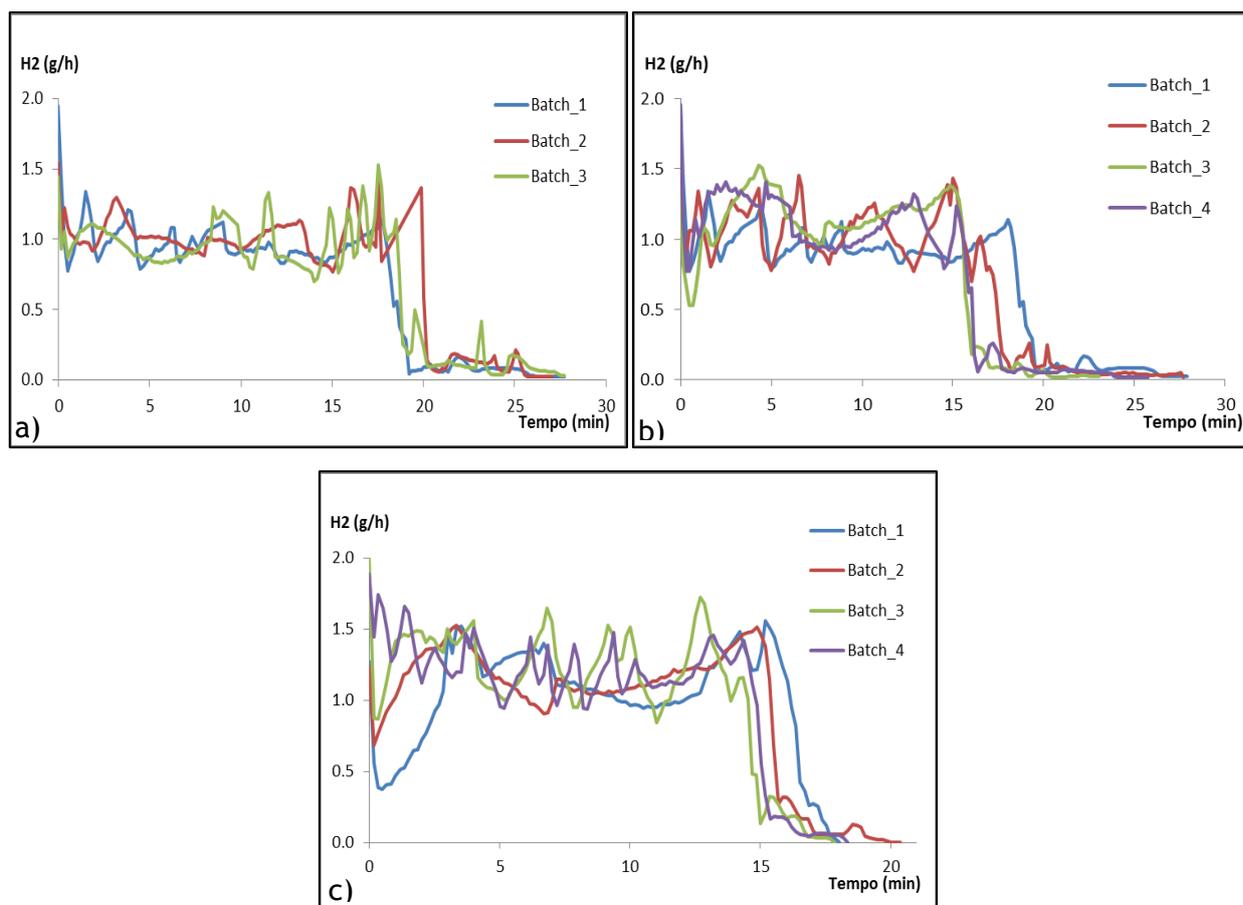


Figura C.3 - Resultados da atividade catalítica na a) 1<sup>a</sup> Série; b) 2<sup>a</sup> Série; c) 3<sup>a</sup> Série com a amostra AM 15100.

## Anexo D Cálculo do consumo de MNB no interior do reator

Para o cálculo do consumo de MNB no interior do reator, considerou-se que o hidrogénio é totalmente consumido na reação principal e que a massa de MNB presente é totalmente convertida. A Figura D.1 representa o processo de hidrogenação do MNB.

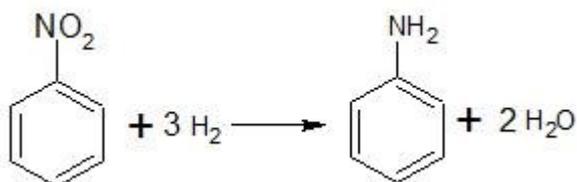


Figura D.1 - Processo de hidrogenação do MNB.

A partir das massas molares (Tabela D.1) e pela estequiometria da reação, calcula-se que 1 mol de MNB (123,06 g) é totalmente convertida na presença de 3 moles de H<sub>2</sub> (6,06 g). O sistema DCS regista o consumo instantâneo de H<sub>2</sub> em g/h.

Tabela D.1 - Massa Molar dos compostos.

Composto	Massa Molar (g/mol)
MNB	123,06
ANL	93,13
H <sub>2</sub>	2,02

$$m_{MNB} = \frac{123,06 \text{ g MNB}}{60 \text{ min}} \times \frac{m_{H_2} \text{ (g/h)}}{6,06 \text{ g H}_2} \quad (\text{Equação D.1})$$

Sabendo que inicialmente se colocou para todos os ensaios em *batch* 6,4 g de MNB, com a Equação D.1, calculou-se a massa de MNB consumida instantaneamente. A massa de MNB convertida é obtida pela da regra dos trapézios.

## Anexo E Cálculo da conversão de MNB calculada no interior do reator

O cálculo da conversão estimada do MNB no interior do reator é obtido a partir da massa de MNB convertida na totalidade ( $M_{MNB T}$ ) e da soma da regra dos trapézios até ao momento ( $M_{MNB 1}$ ) (Equação E.1). Como foi referido no Anexo D, a massa de MNB convertida no final da reação resulta da aplicação da regra dos trapézios. A massa de ANL ( $M_{ANL}$ ) é previamente pesada.

$$\%MNB = \frac{M_{MNB T} - M_{MNB 1}}{(M_{MNB T} - M_{MNB 1}) + M_{ANL}} \quad \text{Equação E.1}$$

# Anexo F Conversão calculada vs conversão experimental no interior do reator

## a. AM 1550

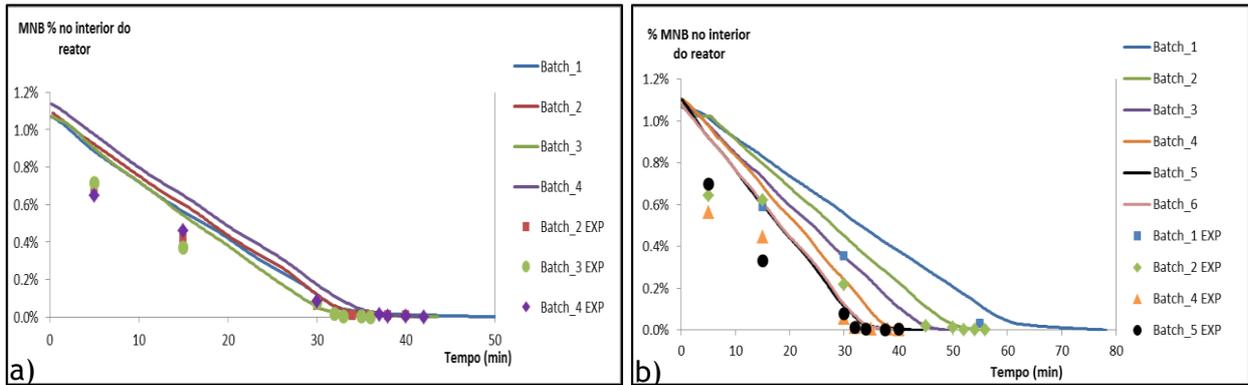


Figura F.1 - Comparação entre a conversão calculada e a experimental da a) 1ª série; b) 2ª série de testes da amostra AM 1550.

## b. AM 15100

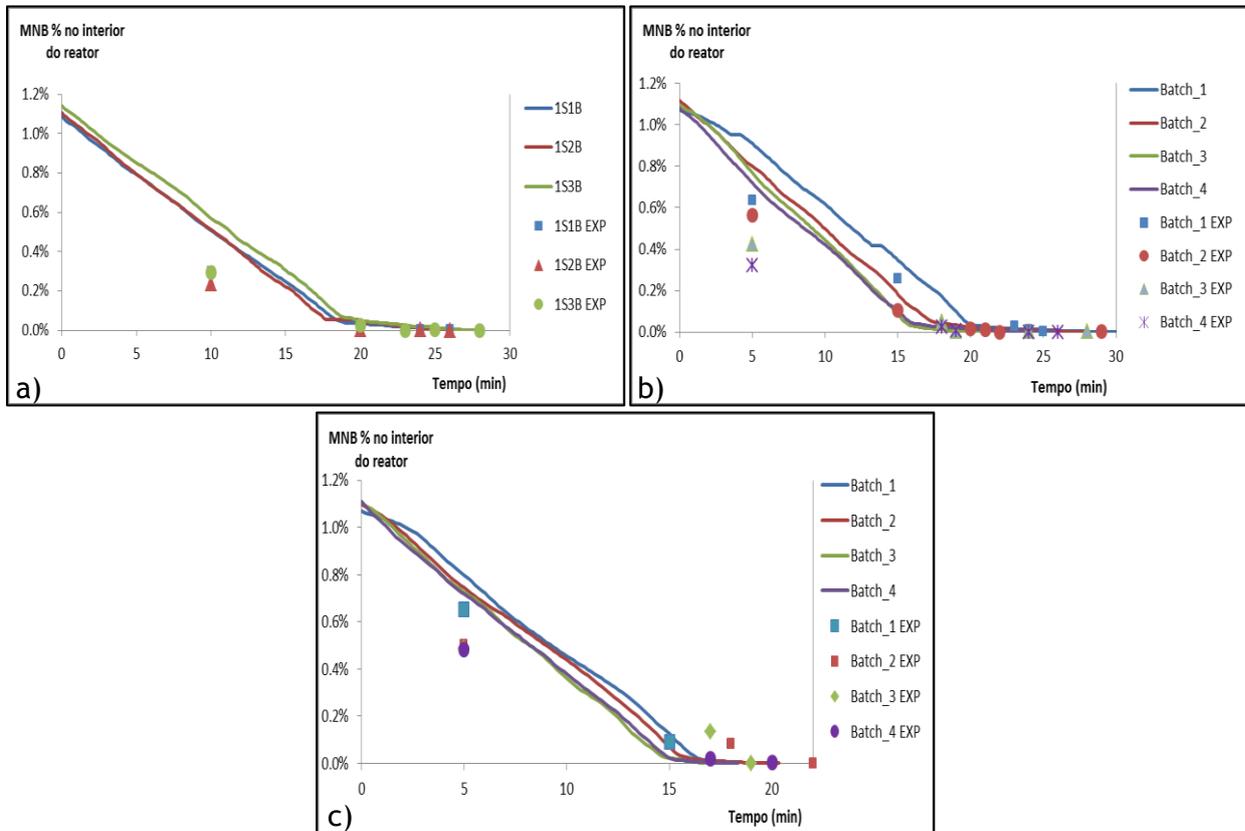
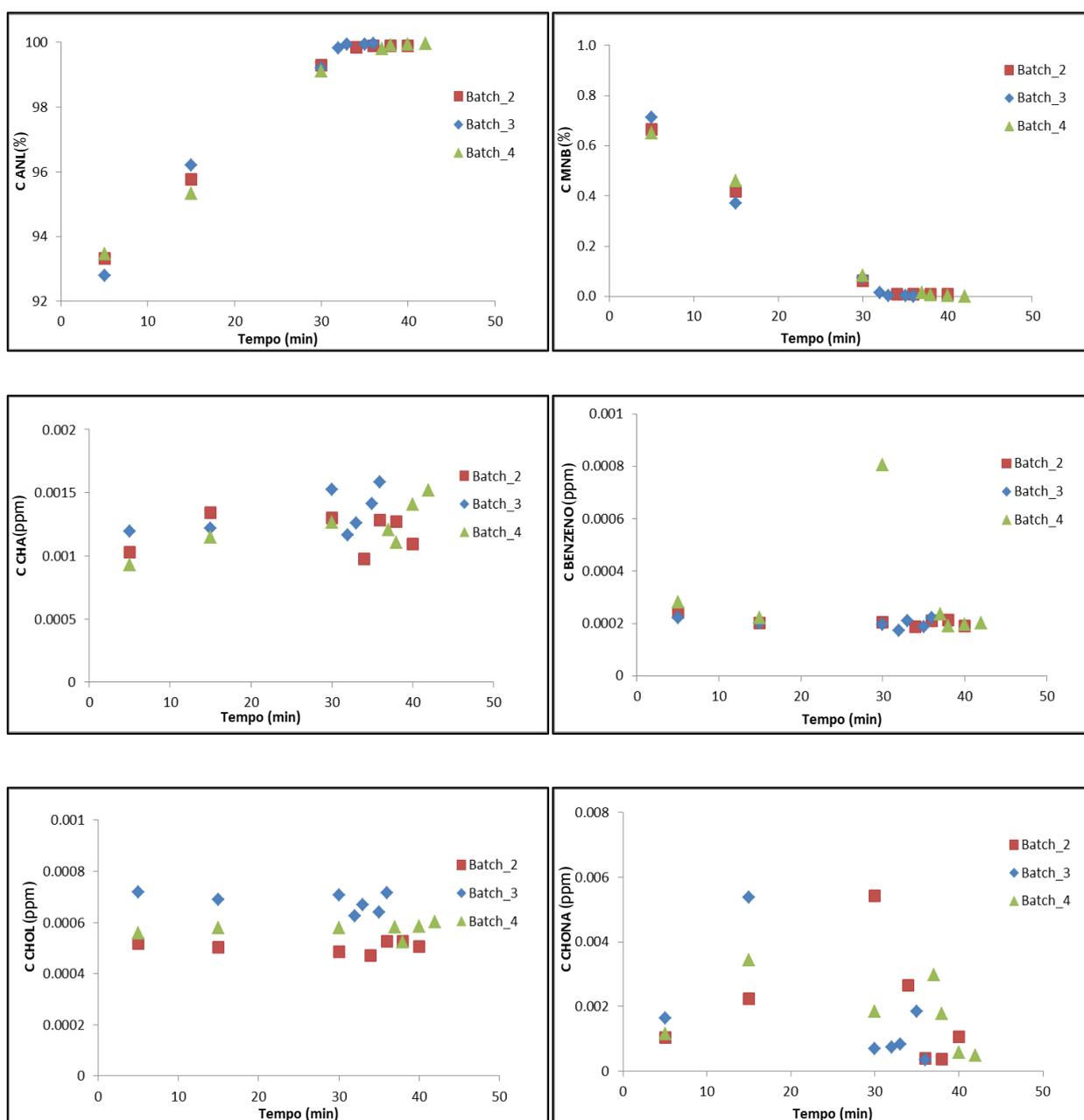


Figura F.2 - Comparação entre a conversão calculada e conversão experimental da a) 1ª série; b) 2ª série; c) 3ª série de testes da amostra AM 15100.

# Anexo G Evolução da concentração dos produtos secundários (GC-FID)

## a. AM 1550

### I. 1ª Série



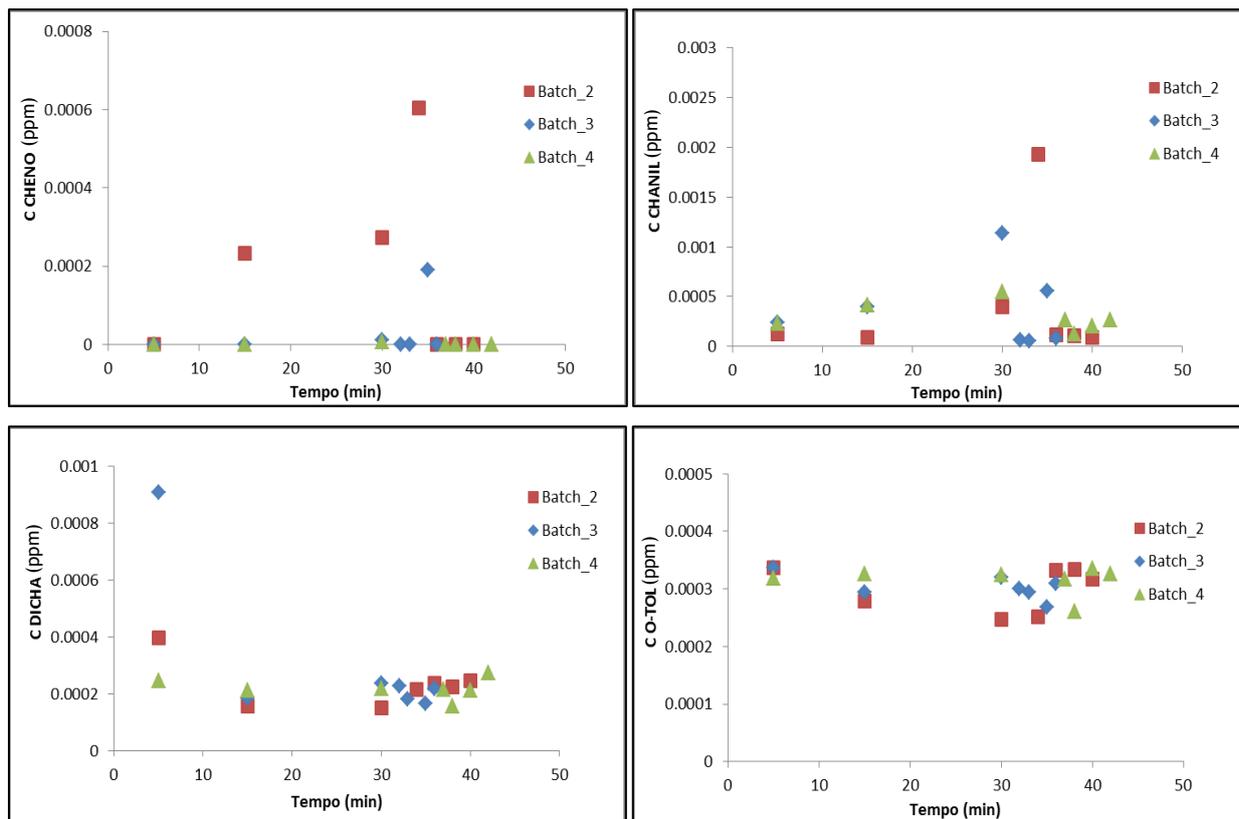
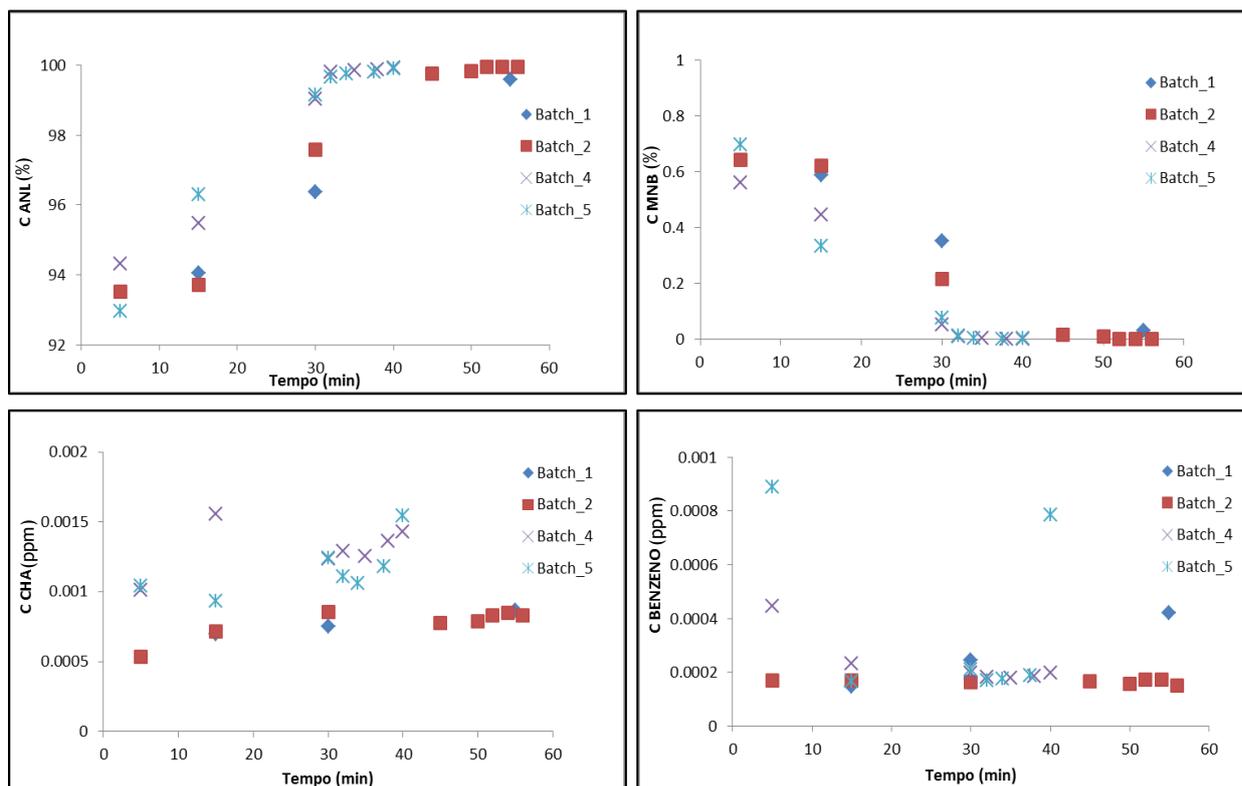


Figura G.1 - Evolução da concentração para cada composto da 1ª série de testes da amostra AM 1550.

## II. 2ª Série



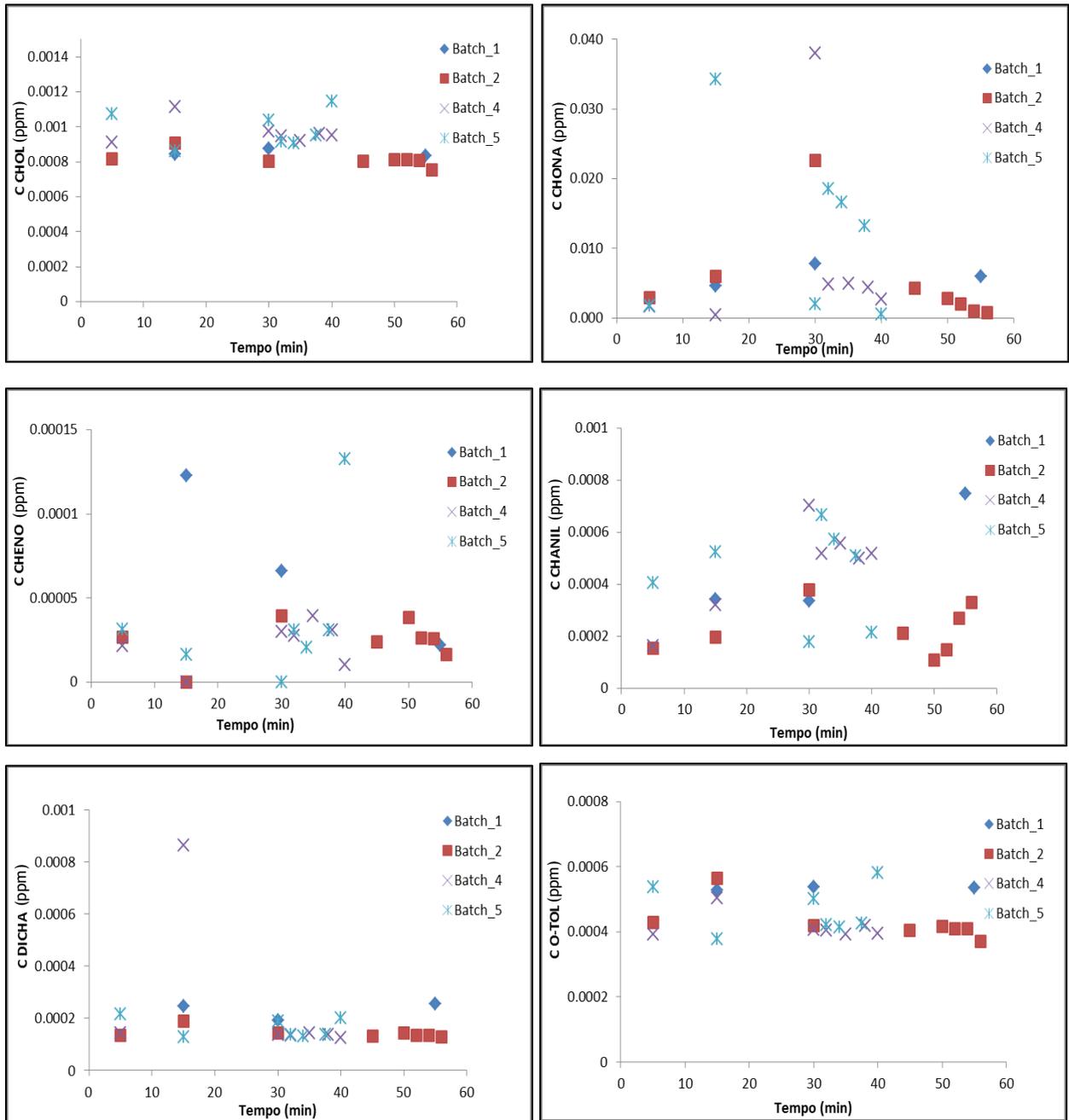
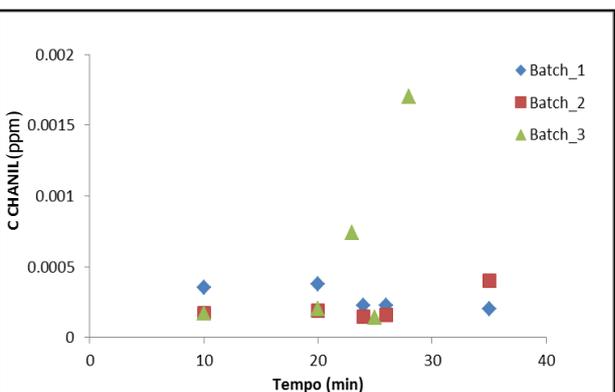
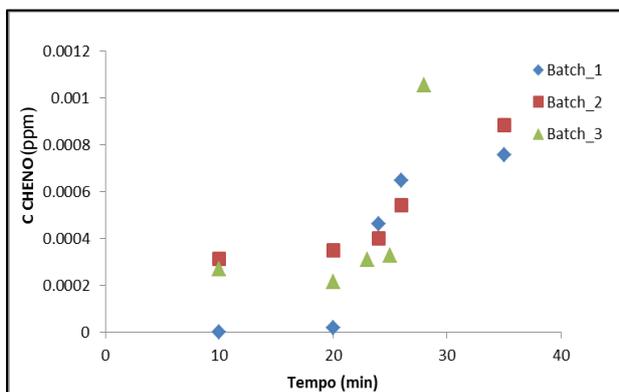
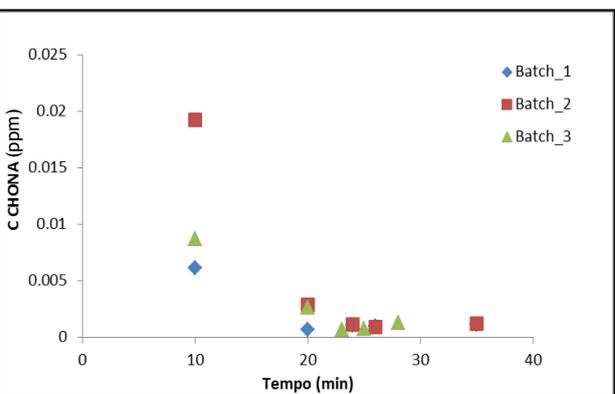
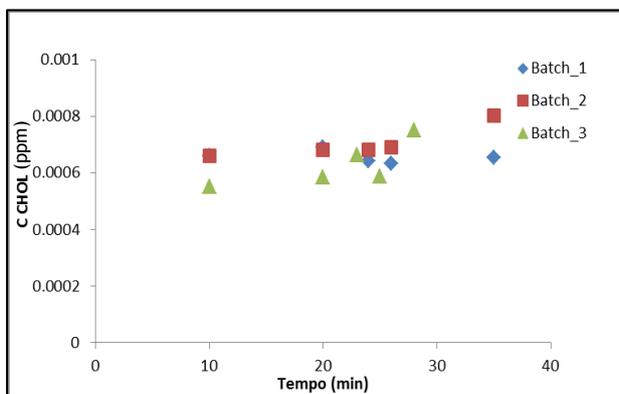
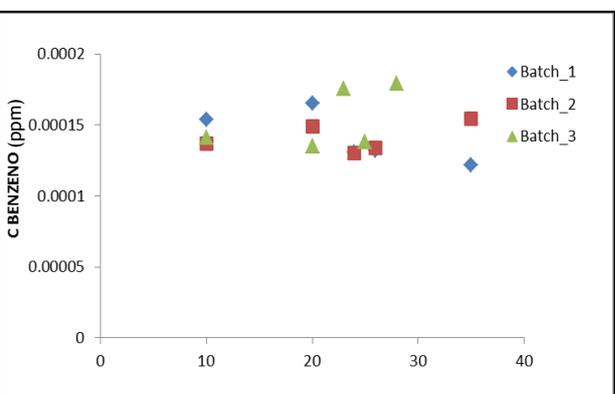
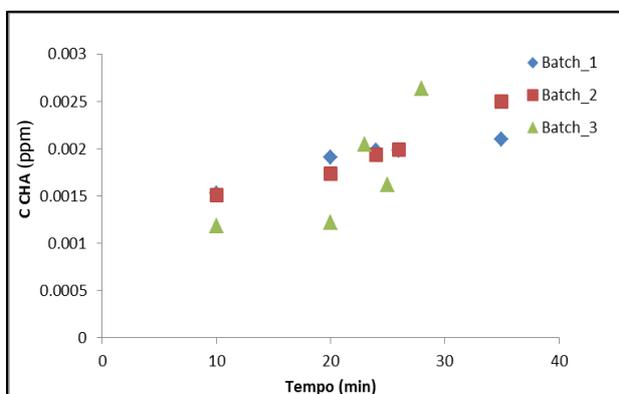
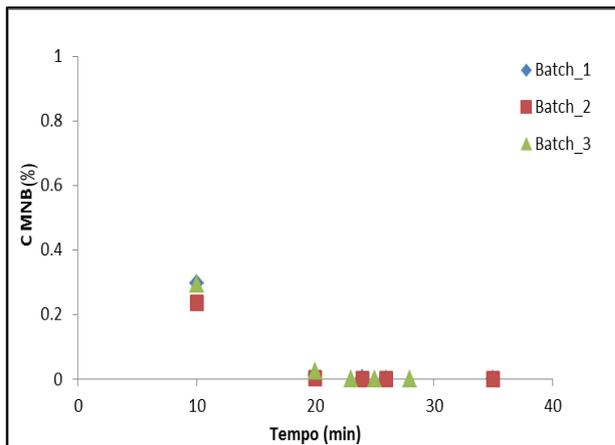
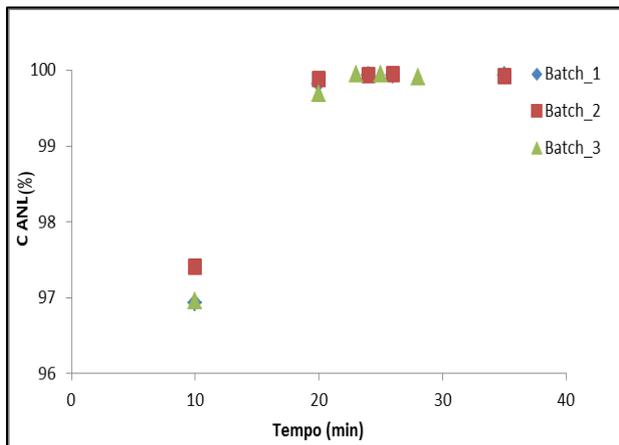


Figura G.2 - Evolução da concentração para cada composto da 2ª série de testes da amostra AM 1550.

## b. AM 15100

### I. 1ª Série



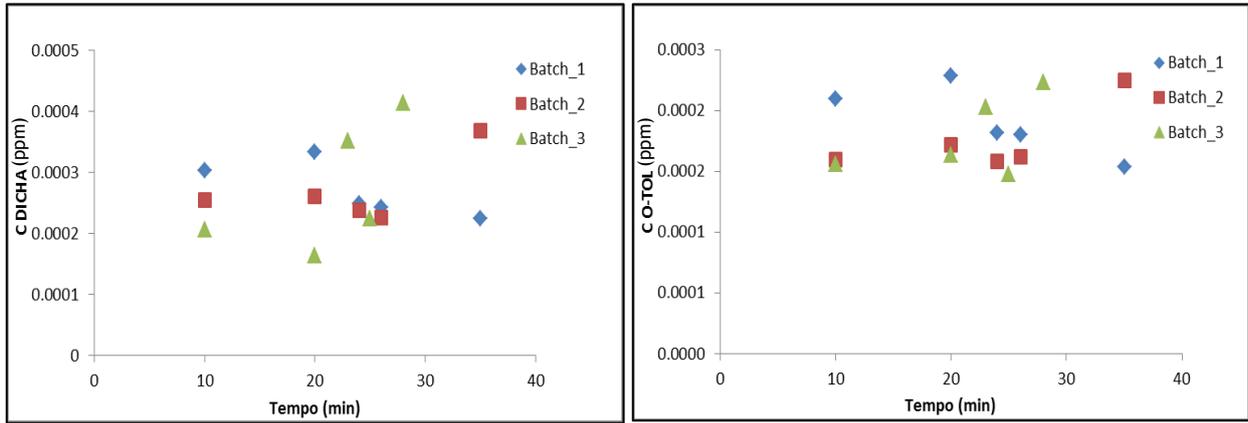
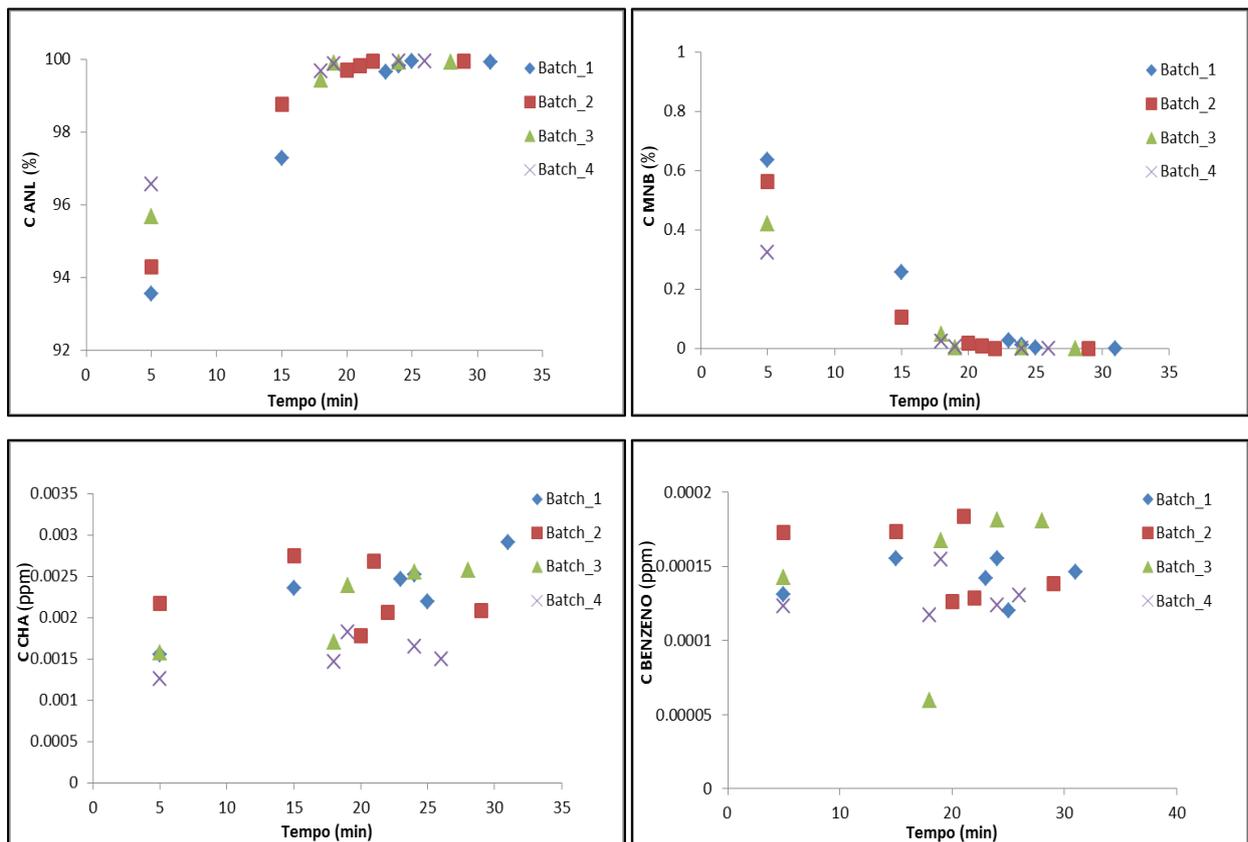


Figura G.3- Evolução da concentração para cada composto da 1ª série de testes da amostra AM 15100.

## II. 2ª Série



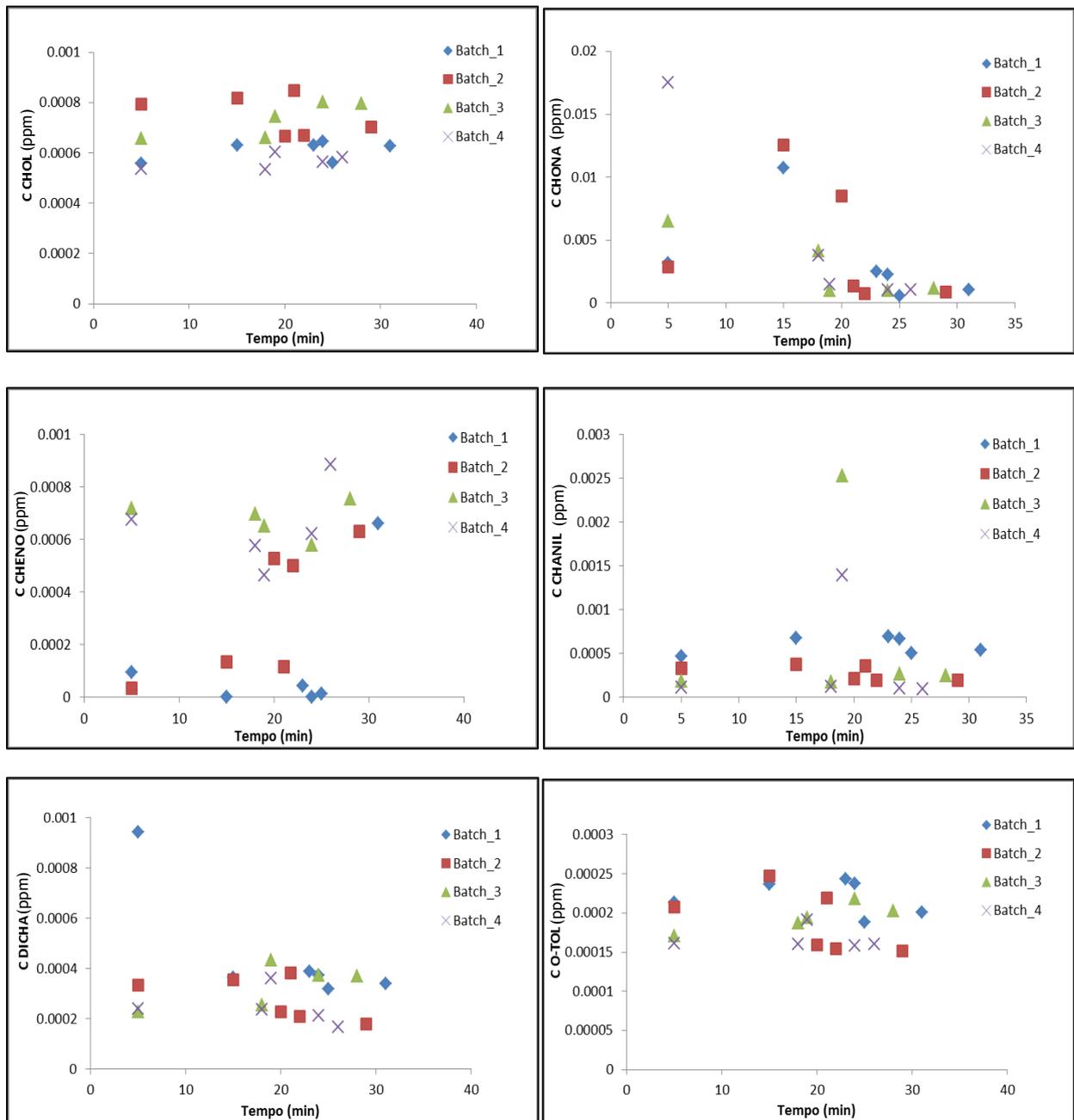
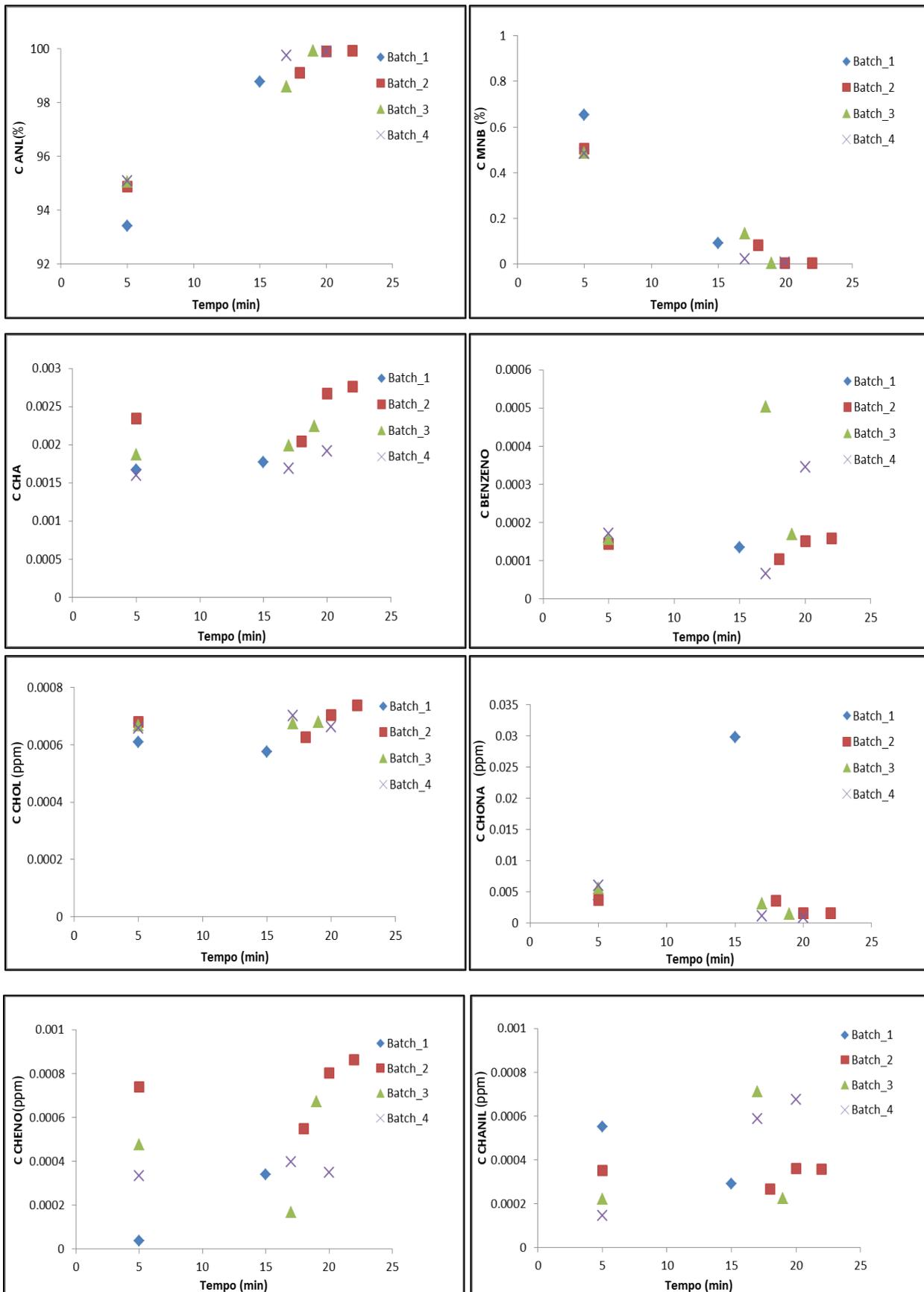


Figura G.4 - Evolução da concentração para cada composto da 2ª série de testes da amostra AM 15100.

III. 3ª Série



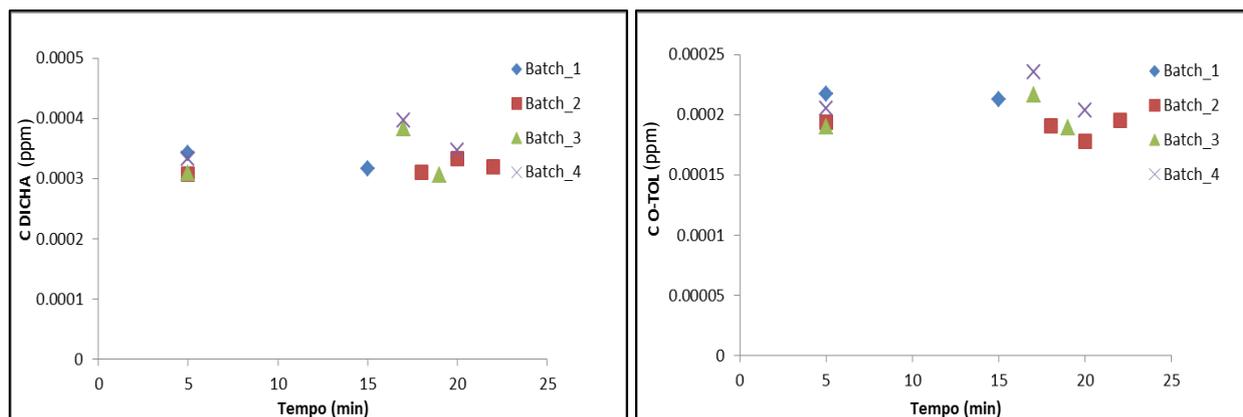


Figura G.5 - Evolução da concentração para cada composto da 3<sup>a</sup> série de testes da amostra AM 15100.